

Entnetzung von Kollagenfilmen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

eingereicht von

Uwe Thiele

geb. am 15. 04. 1967 in Dresden

Gutachter: Prof. Dr. U. Bahr
Prof. Dr. W. Pompe
Doz. Dr. S. Herminghaus

Dresden, 17. Dezember 1997

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | Einleitung | 3 |
| 2 | Grundlagen der Be- und Entnetzung | 7 |
| 3 | Entnetzung von Kollagenfilmen | 13 |
| 3.1 | Experiment und allgemeines Modell | 13 |
| 3.2 | Diskussion alternativer Strukturbildungsmechanismen | 22 |
| 4 | Theoretische Grundlagen | 25 |
| 4.1 | Charakterisierung polygonaler Entnetzungsstrukturen | 25 |
| 4.2 | Hydrodynamische Grundgleichungen für Be- und Entnetzung | 30 |
| 4.2.1 | Hydrodynamik dünner Flüssigkeitsfilme | 30 |
| 4.2.2 | Grundgleichungen in Schmiermittelnäherung | 33 |
| 4.3 | Die zwischenmolekularen Kräfte — der Trennungsdruck | 37 |
| 4.4 | Randbedingungen an der Kontaktlinie | 41 |
| 4.5 | Stabilität eines dünnen Filmes | 42 |
| 5 | Lochbildung: Heterogene Nukleation vs. polare Oberflächeninstabilität | 45 |
| 5.1 | Geometrische Analyse der Experimente | 45 |
| 5.2 | Modellbetrachtungen | 50 |
| 6 | Lochwachstum – Kollektives Bild | 55 |
| 6.1 | Vergleich mit Netzwerken anderer physikalischer Herkunft | 55 |
| 6.2 | Vereinfachtes Nukleations-Wachstums-Modell | 60 |
| 6.3 | Abhängigkeit der Strukturen von der Konzentration und der Luftfeuchtigkeit | 63 |
| 7 | Lochwachstum – Betrachtung eines Loches | 67 |
| 7.1 | Experimente an Polystyrol- und Kollagenfilmen | 67 |
| 7.2 | Diskussion von Näherungen | 69 |
| 7.3 | Einfluss der Van-der-Waals-Wechselwirkungen auf das Wulstprofil | 74 |
| 7.4 | <i>Slip</i> -Randbedingungen für Makromoleküle | 75 |
| 7.5 | Vergleich mit den Experimenten | 78 |
| 7.6 | Ähnlichkeitsbetrachtungen und asymptotische Entwicklungen | 80 |
| 7.6.1 | Die Gleichung im Laborsystem | 80 |

| | | |
|----------|-------------------------------------------------------------------|------------|
| 7.6.2 | Die Gleichung im mitbewegten Bezugssystem | 81 |
| 7.6.3 | Die Gleichung für die quasistationäre Lösung | 83 |
| 7.7 | Skalengesetze | 84 |
| 7.8 | Instabilität der Entnetzungsfront | 86 |
| 8 | Zusammenfassung und Ausblick | 93 |
| A | Experimente und Parameter | 97 |
| A.1 | Experimente | 97 |
| A.1.1 | Kollagenlösung | 97 |
| A.1.2 | Polystyrol auf Si/SiO | 98 |
| A.2 | Bildverarbeitung und -analyse | 98 |
| A.3 | Parameter des Kollagenexperiments | 99 |
| A.3.1 | Ausgangsfilmstärke | 99 |
| A.3.2 | Die Viskosität der Kollagenlösung | 99 |
| A.3.3 | Verdunstung | 100 |
| B | Details zur Hydrodynamik | 103 |
| B.1 | Die Schmiermittelnäherung | 103 |
| B.2 | Die hydrodynamischen Gleichungen in Zylinderkoordinaten | 106 |
| | Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen | 119 |
| | Danksagung | 121 |

Kapitel 1

Einleitung

Strukturbildung an dünnen, flüssigen Filmen auf festen Substraten hat in letzter Zeit zunehmend wissenschaftliches Interesse erregt. Flüssigkeiten, die ein Substrat nicht benetzen, werden durch Aufschleudern oder Aufstreichen auf dieses aufgebracht. Die erzeugten homogenen Filme brechen auf und entnetzen das Substrat unter Bildung reichhaltiger geometrischer Strukturen. Triebkraft der Strukturierung ist das Bestreben nach minimaler Grenzflächenenergie. Sie setzt sich zusammen aus den Anteilen der Grenzfläche zwischen Substrat und Flüssigkeitsfilm und der Grenzfläche zwischen Flüssigkeitsfilm und Umgebung.

Das Vermeiden dieses Aufbrechens bei Farbanstrichen, Beschichtungen oder Schmiermittelfilmen bildet ein Hauptmotiv für Untersuchungen auf diesem Gebiet [YKF94, RSAA96]. Die Entnetzung kann jedoch auch genutzt werden, um dünne Filme von Biomolekülen auf Festkörperoberflächen zu strukturieren [Mert97]. Dies wird als möglicher Weg zu höherer Biokompatibilität von Knochenimplantaten angesehen [HeWi93]. Die Notwendigkeit, molekulare Wechselwirkungen in die Hydrodynamik der dünnen Filme einzubeziehen, macht die Entnetzung zu einem wichtigen Thema der physikalischen Grundlagenforschung [TDS88, BOCMR96, MiBi97].

Ein Großteil der bisherigen Untersuchungen konzentriert sich auf nichtverdunstende, nichtbenetzende Filme von Polymeren oder Alkanen auf Siliziumwafern [RBR91, Reit92, Zhao93, Liu94, BSHL96, SEH97, JHM97]. In diesen dünnen Filmen bilden sich Löcher, die bis zur gegenseitigen Berührung wachsen. Im Ergebnis entsteht ein polygonales Netzwerk von Flüssigkeitsstegen, die anschließend über eine Instabilität ähnlich der Rayleigh-Instabilität in Reihen von Tropfen zerfallen. Die Rayleigh-Instabilität führt zum Zerfall eines Flüssigkeitszylinders in Tropfen, während hier ein auf einem Substrat liegender Zylinderabschnitt zerfällt.

Der Mechanismus des Aufreißens des Filmes (*film rupture*) wird kontrovers als heterogene Keimbildung an Defekten oder spontane Oberflächeninstabilität unter der Wirkung von Van-der-Waals-Wechselwirkungen diskutiert [Reit92, BSHL96, JHM97, SEH97]. Die beim Wachstum der Löcher aus dem Lochinneren verdrängte Flüssigkeit sammelt sich in Wülsten um die Löcher. Sowohl die Abweichung gemessener Wulstprofile [Jaco97] von theoretischen Vorhersagen [BrDa89, BGHR94] als auch die im Spätstadium des Loch-

wachstums auftretende Fingerinstabilität der Entnetzungsfront [Reit93a, Jaco97] werfen interessante Fragen nach den Ursachen auf.

Untersuchungen zur gezielten Strukturbildung bei der Entnetzung verdunstender Filme wässriger Kollagenlösung auf hochorientiertem Pyrographit stehen im Mittelpunkt dieser Arbeit. Sie unterscheiden sich wesentlich von den Experimenten zur Entnetzung nichtverdunstender Flüssigkeiten. Durch die Verdunstung wird die Dicke des Filmes kontinuierlich reduziert. Bei einer Filmdicke von mehreren hundert Nanometern beginnt die Bildung von Löchern. Während die bereits gebildeten Löcher wachsen, entstehen weitere Löcher, so dass die finale Struktur des trockenen Kollagenfilmes eine Überlagerung von Strukturen ist, deren Entwicklung bei verschiedenen Filmdicken zwischen mehreren hundert Nanometern bis zu wenigen Nanometern begann. Durch Betrachtungen zu den einzelnen Phasen in einem Entnetzungsmodell kann das von polygonalen Netzwerken bis zu verzweigten Strukturen reichende Spektrum an Morphologien erklärt werden.

Die Untersuchung der Strukturbildung geht von zwei Seiten aus. Einerseits ist die Geometrie der finalen Muster zu analysieren, um die Details der zugrundeliegenden Prozesse zu verstehen. Dazu werden Methoden der stochastischen Geometrie polygonaler Netzwerke und der Analyse ebener Punktprozesse eingesetzt. Dies verlangt eine detailgenaue Bildverarbeitung und Bildanalyse. Ein Variieren der Verdunstungsgeschwindigkeit bewirkt eine Veränderung der Netzwerkstrukturen. Die Analyse der Strukturen erlaubt es, die bei verschiedenen Filmdicken wirksamen Lochbildungsmechanismen als heterogene Keimbildung und als Oberflächeninstabilität unter der Wirkung polarer molekularer Wechselwirkungen zu identifizieren. Der quantitative Vergleich zwischen den Entnetzungsstrukturen von Polystyrol [Reit93, Jaco97] und Kollagenfilmen liefert Einsichten in die spezifischen Eigenheiten beider Systeme und erlaubt es, ein Nukleations-Wachstums-Modell für die heterogen nukleierten Löcher in den Kollagenfilmen aufzustellen.

Andererseits geht die Untersuchung aus von der Entwicklung des einzelnen Loches. Die Entwicklung aller Löcher bestimmt das Gesamtmuster und damit den morphologischen Übergang vom Netzwerk zur verzweigten Struktur. Um diesen Übergang als Ergebnis einer hydrodynamischen Instabilität der kreisförmigen Entnetzungsfronten um die Löcher zu verstehen, müssen zunächst Gleichungen für das Filmprofil aus der Navier-Stokes-Gleichung abgeleitet werden. Die Filmprofilgleichung wird ausführlich diskutiert, um die Einflüsse von molekularen Wechselwirkungen und von Makromolekülen in der Lösung zu untersuchen.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Kapitel 2 führt ein in die physikalischen Grundlagen des Benetzens und in die einzelnen Phasen des Entnetzungsprozesses. Darauf aufbauend wird im Kapitel 3 ein Modell entwickelt, das die Strukturbildung in verdunstenden Kollagenfilmen als Entnetzungsprozess

erklärt. Der Einfluss der Verdunstungsrate auf diesen Prozess wird diskutiert.

Nach diesen Kapiteln, die ein qualitatives Verständnis des Prozesses schaffen, legt Kapitel 4 die Grundlagen für die Strukturanalyse und die theoretische Beschreibung. Zunächst werden die Methoden der stochastischen Geometrie polygonaler Netzwerke vorgestellt, anschließend die Navier-Stokes-Gleichungen in Schmiermittelnäherung abgeleitet und daraus die Gleichung für die zeitliche Entwicklung des Profils eines dünnen Filmes entwickelt. Die molekularen Wechselwirkungen werden erläutert und bei der linearen Stabilitätsanalyse für die Oberfläche eines dünnen Filmes in den hydrodynamischen Gleichungen berücksichtigt.

Durch die Analyse der räumlichen Verteilung der Löcher in Kollagenfilmen wird im Kapitel 5 das Auftreten von zwei Lochbildungsmechanismen belegt. Ursachen für die heterogene Keimbildung werden diskutiert, und das Auftreten der Oberflächeninstabilität wird auf das Wirken kurzreichweitiger polarer Wechselwirkungen zurückgeführt. Kapitel 6 konzentriert sich auf die heterogen nukleierten Löcher. Ein Vergleich mit Entnetzungsstrukturen von Polystyrol erlaubt, den Einfluss der Koaleszenz von Löchern zu quantifizieren. Die dadurch mögliche Spezifizierung der bei den Kollagenfilmen bedeutenden Strukturbildungsvorgänge gestattet, ein Einlochmodell für die Nukleation und das Wachstum der Löcher aufzustellen. Seine Ergebnisse werden mit der Luftfeuchtigkeits- und Kollagenkonzentrationsabhängigkeit der Lochgrößenverteilungen verglichen.

Im Kapitel 7 wird das Profil der Wulst an der Entnetzungsfront untersucht. An die Analyse der experimentellen Profile schließt sich eine Diskussion der in der Literatur vorgenommenen Näherungen an. Die Möglichkeit wird erörtert, langreichweitige molekulare Wechselwirkungen oder Schlupf am Substrat für Makromoleküle einzuführen. Die mit diesen Ansätzen berechneten Profile werden mit den experimentellen Profilen verglichen. Desweiteren wird das asymptotische Verhalten der Gleichungen untersucht, Skalengesetze werden aufgestellt und im Vergleich mit der Literatur und den Experimenten an Polystyrol diskutiert. Den Abschluss des Kapitels bildet die Diskussion eines Mechanismus der Instabilität der Entnetzungsfronten.

Kapitel 8 fasst die Resultate der Arbeit zusammen und zeigt Wege, diese durch weitere Experimente zu überprüfen.

Kapitel 2

Grundlagen der Be- und Entnetzung

Untersuchungen zur Entnetzung lassen sich nicht trennen von Betrachtungen zu Benetzungsproblemen, wie der Spreitung von Tropfen benetzender Flüssigkeiten auf festen Oberflächen oder der durch äussere Kräfte getriebenen Benetzung. Für eine Einführung in das Grenzflächenphänomen Benetzung wird auf Übersichtsartikel wie [deGe85, Schi90] verwiesen. Das Spektrum der zur Erklärung der einzelnen Phasen des Entnetzungsprozesses verwendeten Ansätze reicht von der Kombination von Energiebilanzen und Kräftegleichgewichten mit hydrodynamischen Elementen [BrDa89, BGHR94] über die Hydrodynamik dünner Flüssigkeitsfilme [RuJa73, EhDa91, ODB97] bis zu molekulardynamischen Simulationen [MiBi97]. Dabei müssen kurz- und langreichweitige molekulare Wechselwirkungen, wie Van-der-Waals-Kräfte, elektrostatische Kräfte oder strukturelle Kräfte, die je nach Filmdicke an Einfluss gewinnen, einbezogen werden [TDS88, ClGe92, Hunt92, Isra92]. Besondere Probleme wirft die Kontaktlinie an der Be- oder Entnetzungsfront auf, da in ihrer Nähe im klassischen hydrodynamischen Bild die Energiedissipation durch viskose Reibung divergiert. Die Divergenz kann innerhalb dieses Bildes vermieden werden durch Ersetzen der Bedingung des Haftens am Substrat (*no-slip*-Randbedingungen) mit dem Zulassen eines Schlupfes am Substrat (*slip*-Randbedingungen) oder durch Einführung eines sehr dünnen Prekursorfilm auf dem Substrat vor der Kontaktlinie [HuSc71, TuSc90, Shik97]. Beide Varianten entsprechen der Einführung einer unteren Cut-off-Länge.

Grundlage des allgemeinen Modells ist die Gleichgewichtsthermodynamik des Be- und Entnetzens, die im Folgenden dargestellt wird. Um die Benetzungseigenschaften einer Flüssigkeit auf einem Substrat in einem flüssigen oder gasförmigen Medium durch die Oberflächenspannungen der Grenzflächen Substrat – Flüssigkeit γ_{sf} , Substrat – Gas γ_{sg} und Flüssigkeit – Gas γ_{fg} (im Folgenden kurz γ) zu charakterisieren, wird der Spreitungskoeffizient S eingeführt:

$$S = \gamma_{sg} - \gamma_{sf} - \gamma. \quad (2.1)$$

Die Oberflächenspannungen entsprechen den flächenbezogenen freien Energien der Grenzflächen. Damit ist S die Differenz der freien Energie der Substratoberfläche ohne Flüssigkeitsfilm γ_{sg} und mit Flüssigkeitsfilm $\gamma_{sf} + \gamma_{fg}$. Wie die nachfolgende Betrachtung zeigt, ist für $S > 0$ die Flüssigkeit auf diesem Substrat benetzend. Für $S < 0$ ist sie nicht oder nur teilweise benetzend.

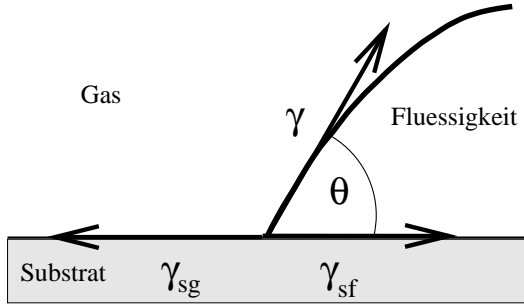


Abb. 2.1: Die Oberflächenspannungen der Grenzflächen führen zu Kräften an der Kontaktlinie. Ist der aktuelle Kontaktwinkel θ größer als der Gleichgewichtskontaktwinkel θ_E , ist die resultierende Kraft nach links gerichtet (Benetzung). Ist $\theta < \theta_E$ ist sie nach rechts gerichtet (Entnetzung).

Wird ein Tropfen benetzender Flüssigkeit auf ein Substrat gesetzt, ist er bestrebt, das gesamte Substrat zu bedecken. Er beginnt zu spreiten. Die Triebkraft pro Länge der Kontaktlinie F_s ist die Summe der Kräfte, die an der Kontaktlinie in horizontaler Richtung wirken (Abb. 2.1):

$$F_s = -\gamma_{sg} + \gamma \cos \theta + \gamma_{sf} \quad (2.2)$$

$$= -S - \gamma (1 - \cos \theta) \quad (2.3)$$

$$\approx -S - \frac{\gamma}{2} \theta^2. \quad (2.4)$$

θ ist der aktuelle makroskopische Kontaktwinkel¹. Im letzten Schritt wurde eine Näherung für kleine Winkel vorgenommen. Da $S > 0$ und $\cos \theta \leq 1$ ist F_s immer kleiner Null. Es existiert kein Gleichgewichtszustand ($F_s = 0$) und damit kein Gleichgewichtskontaktwinkel θ_E (außer im Grenzfall $S = 0$: $\theta_E = 0$). Die Spreitung des Tropfens wird erst auf der molekularen Längenskala begrenzt. Auf dieser müssen molekulare Wechselwirkungen explizit in die Betrachtung einbezogen werden².

Wird dagegen ein Tropfen nur teilweise benetzender Flüssigkeit auf ein Substrat gesetzt, nimmt er die Form einer Kugelkappe oder einer durch den Einfluss der Gravitation abgeflachten Kugelkappe an³. An der Kontaktlinie stellt sich der Gleichgewichtskontaktwinkel θ_E ein. Für ihn gilt die Youngs-Relation (Gl. (2.2) für Kräftegleichgewicht: $F_s = 0$):

$$\gamma_{sg} = \gamma \cos \theta_E + \gamma_{sf}. \quad (2.5)$$

¹Details zur Definition des Kontaktwinkels siehe Kap 4.4.

²Man unterscheidet beim Benetzen zusätzlich den feuchten (*moist case*) und den trockenen Fall (*dry case*). Im feuchten Fall existiert auf dem Substrat bereits ein molekular dünner Film der Flüssigkeit, der durch Adsorption entstanden ist. An der makroskopischen Kontaktlinie ist dann $S = 0$ und damit $F_s = -\gamma(1 - \cos \theta)$. Im trockenen Fall existiert dieser Film nicht [deGe85].

³ Hat der Tropfen eine Größe, die klein gegenüber der Kapillarlänge $\kappa^{-1} = \sqrt{\gamma/\rho g}$ ist, kann der Einfluss der Gravitation vernachlässigt werden (ρ ist die Dichte der Flüssigkeit und g die Erdbeschleunigung). κ^{-1} hat gewöhnlich die Größenordnung von mehreren Millimetern [Caza87].

Hat sich θ_E noch nicht eingestellt, wirkt an der Kontaktlinie pro Länge die Kraft (Gl. (2.5) in Gl. (2.2)):

$$F_s = \gamma (\cos \theta - \cos \theta_E) \quad (2.6)$$

$$\approx \frac{\gamma}{2} (\theta_E^2 - \theta^2). \quad (2.7)$$

Zwingt man einen dünnen Film einer nur teilweise benetzenden Flüssigkeit auf ein Substrat, ist dieser bestrebt seine Oberfläche zu minimieren, d.h. einen Tropfen mit dem Kontaktwinkel θ_E zu formen. Ist der aufgebrauchte Film dick, geschieht dies durch Zurückziehen des äußeren Randes unter der Wirkung der Kraft Gl. (2.6). Ist der Film jedoch dünn, dauert dieser Prozess auf Grund der viskosen Reibung in der Flüssigkeit ($\sim 1/h$, h Filmdicke) sehr lange. In dieser Zeit ist der Film metastabil. Dies ist der Startpunkt für den Prozess des Entnetzens (*dewetting*). Das im Folgenden dargestellte Modell bildet, obwohl es in der Literatur für nichtverdunstende Filme entwickelt wurde, ebenfalls die Grundlage für das Verständnis der Morphologien der trockenen Kollagenfilme, die aus dem Entnetzungsprozess einer verdunstenden Flüssigkeit resultieren.

Der metastabile Film kann auf Grund lokaler Defekte an verschiedenen Stellen aufbrechen. Diesen Mechanismus der Lochbildung nennt man heterogene Keimbildung. Das gebildete Loch muss so groß sein, dass der Energiegewinn durch die freigelegte Substratfläche den Verlust durch die zusätzliche Flüssigkeitsoberfläche der Lochränder überwiegt. Dies bestimmt die Energiebarriere, welche die defektverursachten Störungen überwinden müssen. Nimmt man im einfachsten Fall die Lochform als einen auf dem Kopf stehenden Kegestumpf an, der mit dem Substrat den Winkel θ_E bildet, ergibt die Bedingung für einen Energiegewinn $\Delta E(r_c) > 0$ mit $\Delta E(r) = \pi r^2 (\gamma_{sg} - \gamma_{sf} - \gamma) + 2\pi hr\gamma (1/\sin \theta_E - 1/\tan \theta_E)$ einen kritischen Radius r_c von (s. Abb. 2.2):

$$r_c = \frac{2h}{\sin \theta_E}. \quad (2.8)$$

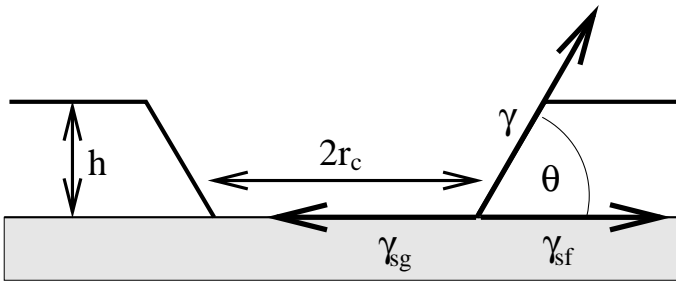


Abb. 2.2: Einfachste Annahme für die Geometrie eines Loches im Flüssigkeitsfilm. Die Filmüberhöhung am Lochrand wird nicht berücksichtigt.

Ist der Radius r des entstandenen Loches größer als r_c , wächst es, ansonsten verschwindet es wieder. Diese Beschreibung der Keimbildung bewegt sich auf der makroskopischen Ebene (Längenskala der Kapillarität). Es ist ebenfalls möglich, das Zusammenspiel makroskopischer Störungen und mikroskopischer Wechselwirkungen detaillierter zu betrachten [KhSc91].

Für Filme unter 100nm Dicke können durch die Wirkung von molekularen Wechselwirkungen hydrodynamische Instabilitäten der Filmoberfläche auftreten. Oberflächenfluktuationen wachsen exponentiell an und führen zum gleichzeitigen Aufreißen des Filmes an vielen Stellen [RuJa73]. Dieser Prozess wird wegen Ähnlichkeiten zur spinodalen Entmischung von Mischungen spinodale Entnetzung genannt [Mitl93]. Das Auftreten von heterogener Keimbildung und spinodaler Entnetzung wird für die in der Literatur untersuchten Systeme kontrovers diskutiert [Reit92, BSHL96, JHM97, SEH97] (siehe Kap. 5). Sind Löcher entstanden, besitzt der Film neben dem äußeren auch innere Ränder. Diese ziehen sich unter der Wirkung der Kraft F_s (Gl. (2.7)) zurück: die Löcher wachsen. Die gegen F_s wirkende Kraft ist die viskose Reibung in der Flüssigkeit. Für eine mit der Geschwindigkeit U bewegte Flüssigkeitsecke, deren Oberfläche mit dem Substrat den Winkel θ einschließt, lautet die bremsende Kraft F_v pro Länge der Kontaktlinie [deGe85, BrDa89]:

$$F_v = \frac{3\eta U}{\theta} \log \left| \frac{h_{max}}{h_{min}} \right| = 3k \frac{\eta U}{\theta}. \quad (2.9)$$

η ist die Viskosität der Flüssigkeit. h_{min} und h_{max} sind Abschneidelängen die als logarithmischer Faktor (abgekürzt mit k) in die Kraft eingehen. Für h_{min} wird zumeist eine atomare Länge gewählt, während h_{max} für eine makroskopische Länge, wie die Filmdicke, steht. Für eine quasistationäre Bewegung werden die treibende Kraft (Gl. 2.7) und die bremsende Kraft (Gl. 2.9) gleichgesetzt. Damit ist im Grenzfall kleiner Kontaktwinkel die Geschwindigkeit U der Kontaktlinie:

$$U \approx \frac{1}{6k} \frac{\gamma}{\eta} (\theta_E^2 - \theta^2)\theta. \quad (2.10)$$

Im Falle der feuchten Benetzung (s. Fußnote 2) reduziert sich diese Gleichung auf $U \sim \theta^3$. Dies ist das Tanner-Gesetz für die Spreitung von Tropfen [Tann79, deGe85].

Das Material, das beim Wachsen der Löcher verdrängt wird, sammelt sich in Wülsten um die Löcher. Mit der fortschreitenden Öffnung der Löcher wachsen die Wülste. Im Spätstadium des Lochwachstums ist die Wulsthöhe h_{max} viel größer als die Filmdicke h_0 . Ihr Profil wird dann als Kreisabschnitt angenommen, der an der Kontaktlinie mit dem Substrat den Winkel θ und an seinem äußeren Fußpunkt mit dem ruhenden Film den Winkel θ_f einschließt. In Analogie zu Gl. (2.10) kann man für die Umgebung des äußeren

Fußpunktes ebenfalls eine Geschwindigkeit U_f bestimmen [BrDa89]:

$$U_f \approx \frac{1}{6k'} \frac{\gamma}{\eta} \theta_f^3. \quad (2.11)$$

k' ist $\log|h_{max}/h_0|$. Unter der Annahme, dass die Wulst ihre Form nicht mehr verändert – d.h. eine stationäre Bewegung erreicht ist – ist $U = U_f$. Für $h_{max} \gg h_0$ gilt $\theta \approx \theta_f$ und $k \approx k'$. Damit ergeben Gln. (2.10) und (2.11) $\theta = \theta_E/\sqrt{2}$. Die Geschwindigkeit der Wulst ist nun [BrDa89]:

$$U \approx \frac{1}{6\sqrt{2}k} \frac{\gamma}{\eta} \theta_E^3. \quad (2.12)$$

In diesem Grenzfall hängt die Geschwindigkeit des Lochwachstums nicht von der Filmdicke ab. Beziehung (2.12) wurde in Experimenten zur Entnetzung von Filmen organischer Flüssigkeiten mit Dicken $> 1 \mu\text{m}$ bestätigt [RBR91]. Die Wülste, die sich radial nach außen bewegen, können unter bestimmten Bedingungen gegen Störungen entlang der Kontaktlinie instabil werden. Dies führt zur Entwicklung zurückbleibender Flüssigkeitsfinger [Reit93, Jaco97].

Die Löcher wachsen kreisförmig bis einander benachbarte Löcher sich berühren. Dann bildet sich ein gerader Flüssigkeitssteg zwischen ihnen. Wenn dieser Steg reißt, verschmelzen die Löcher miteinander (Koaleszenz von Löchern). Das aus dem Entnetzungsprozess resultierende kollektive Bild eines Ensembles von Löchern ist ein polygonales Netzwerk von Flüssigkeitsstegen. Die Häufigkeit der Koaleszenz und die Ausgangsdichte an Störungen, die zum Aufbrechen des Film führten, bestimmen die mittlere Zellgröße des Netzwerkes [Reit93]. Die Stege, wie auch die bei der Frontinstabilität zurückgebliebenen Finger, zerfallen weiterhin durch eine Rayleigh-ähnliche Instabilität in eine Reihe von Tropfen. Zu erwähnen sind ebenfalls Versuche zur Selbst- oder Autoentnetzung einer Flüssigkeit von einer chemisch identischen, aber strukturell verschiedenen Schicht [Liu94, SLM96]. Experimentell wurde dies sowohl an nichtflüchtigen [Zhao93] als auch an verdunstenden Flüssigkeiten untersucht [ELi94, Lips96]. Untersuchungen zur Entnetzung von Flüssigkeitsfilmen auf flüssigen Substraten konzentrieren sich die Dynamik des Lochwachstums [FCW95, PWHC97].

Kapitel 3

Entnetzung von Kollagenfilmen

3.1 Experiment und allgemeines Modell

Die in der Arbeitsgruppe durchgeführten Untersuchungen zum Entnetzen von Kollagenfilmen beschäftigen sich mit der Herstellung dünner biomolekularer Schichten auf festen Substraten [BMWTP96, Mert97, Mert97a, TMPW97, TMP97]. Ausgehend von möglichen Anwendungen bei der Beschichtung von Implantaten werden Kollagenfilme als Modellsystem genutzt. Die steifen stäbchenförmigen Moleküle des Kollagens sind 300 nm lang und 1.5 nm dick. Verwendete Substratmaterialien sind neben hochorientiertem Pyrographit (HOPG) auch Glimmer, Silizium und Silizium mit einer dünnen Oxidschicht. Das Spektrum reicht von hydrophilen bis zu hydrophoben Oberflächen. Die Standardversuche werden mit Kollagen auf HOPG durchgeführt.

Aus einem Tropfen wässriger Lösung der Moleküle wird durch Aufschleudern (*Spin-coating*) ein dünner Film auf dem Substrat erzeugt¹. Die Filmdicke verringert sich durch Abschleudern von Flüssigkeit bis zur Spin-off Dicke $h_{SO} \approx 10\mu\text{m}$. Dann verändert sie sich nur noch durch Verdunstung des Lösungsmittels, die mit einsetzenden Strukturbildungsprozessen konkurriert. Die Einflüsse von Fliehkraft und Gravitation sind für $h < h_{SO}$ vernachlässigbar². Der eingetrocknete Film von Molekülen wird mit einem Rasterkraftmikroskop (*Scanning Force Microscope*, SFM) abgebildet. Abhängig vom Substrat, der Kollagenkonzentration (im Folgenden kurz "Konzentration") in der Ausgangslösung C und der relativen Umgebungsluftfeuchtigkeit H (im Folgenden kurz "Luftfeuchtigkeit") bilden sich verschiedene Morphologien aus. Im Grenzfall hoher Konzentration ($C > 2 \text{ mg/ml}$) wird, unabhängig vom Substrat, ein dichter unstrukturierter Kollagenfilm gefunden. Für

¹Für Details zu den Experimenten siehe Anhang A.

²Ersetzt man bei der Betrachtung zum Einfluss der Gravitation (Fussnote 3) in der Definition der Kapillarlänge $\kappa^{-1} = \sqrt{\gamma/\rho g}$ die Erdbeschleunigung g durch die Beschleunigung der Fliehkraft $a_\omega = \omega^2 r$, kann der Einfluss der Fliehkraft abgeschätzt werden. Bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit beim Aufschleudern von $\omega = 500 \text{ rad/s}$ und einem Probenradius von $r = 1 \text{ cm}$, beträgt $a_\omega \approx 250g$, d.h. die kritische Länge beträgt am Probenrand rund hundert Mikrometer und wird zur Probenmitte hin größer. Der Einfluss des Aufschleuderns auf die Strukturbildung, die unterhalb von $1\mu\text{m}$ Filmdicke stattfindet, kann vernachlässigt werden. Dies wird durch die Beobachtung bestätigt, dass die Strukturen keine Vorzugsrichtung besitzen. Lediglich lokal ist auf einigen Proben zu beobachten, dass Fingerstrukturen an einem Lochrand stärker als an den anderen ausgeprägt sind (siehe Abb. 3.4d).

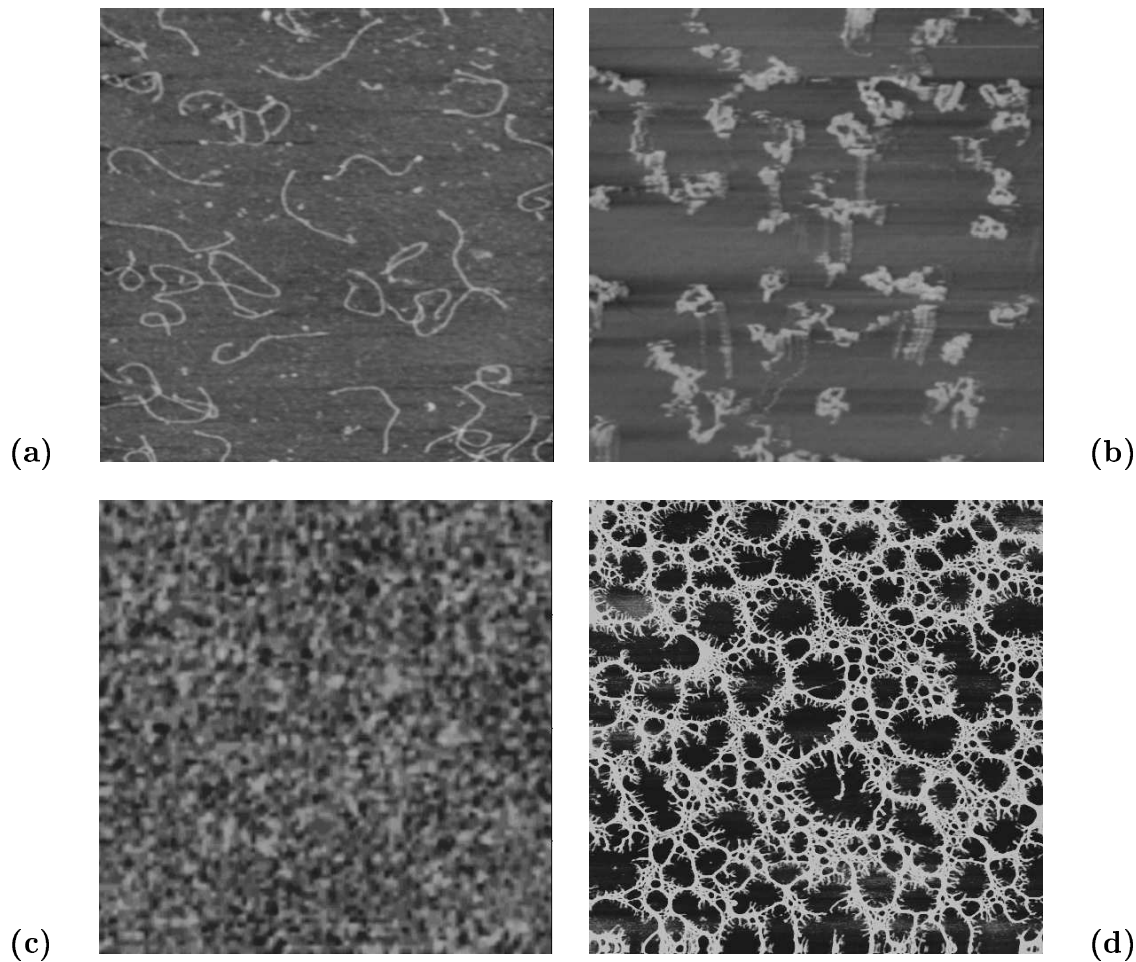


Abb. 3.1: *Einzelne Kollagenmoleküle auf (a) Glimmer und (b) HOPG (Ausschnitte $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, $C = 0.002 \text{ mg/ml}$). (c) Dichte Kollagenschicht auf Glimmer ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$, $C = 0.2 \text{ mg/ml}$, $H = 91\%$), (d) Kollagen auf Silizium ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$, $C = 0.2 \text{ mg/ml}$, *Raumluftfeuchtigkeit*).*

hydrophile Substrate wie Glimmer ändert sich dieses Bild bei abnehmender Konzentration $C > 0.1 \text{ mg/ml}$ nicht (Abb. 3.1 c). Werden dagegen sehr geringe Konzentrationen genutzt ($C \approx 0.002 \text{ mg/ml}$), findet man einzelne auf dem Substrat liegende Kollagenmoleküle. Auf hydrophilem Substrat sind sie langgestreckt (Abb. 3.1 a), während sie auf hydrophobem Substrat verknäult sind (Abb. 3.1 b).

Im Konzentrationsbereich zwischen diesen beiden Grenzfällen werden auf hydrophobem Substrat stark strukturierte Filme beobachtet. Sie besitzen die folgenden Morphologien, die in Reihenfolge abnehmender Konzentration aufgeführt sind:

- Dichte Schicht mit einzelnen Löchern (Abb. 3.4 a).
- Dichte Packungen von Löchern verschiedener Größen (Abb. 3.2 b und Abb. 3.3 b) oder polygonale Netzwerke (Abb. 3.2 c und Abb. 3.3 c).

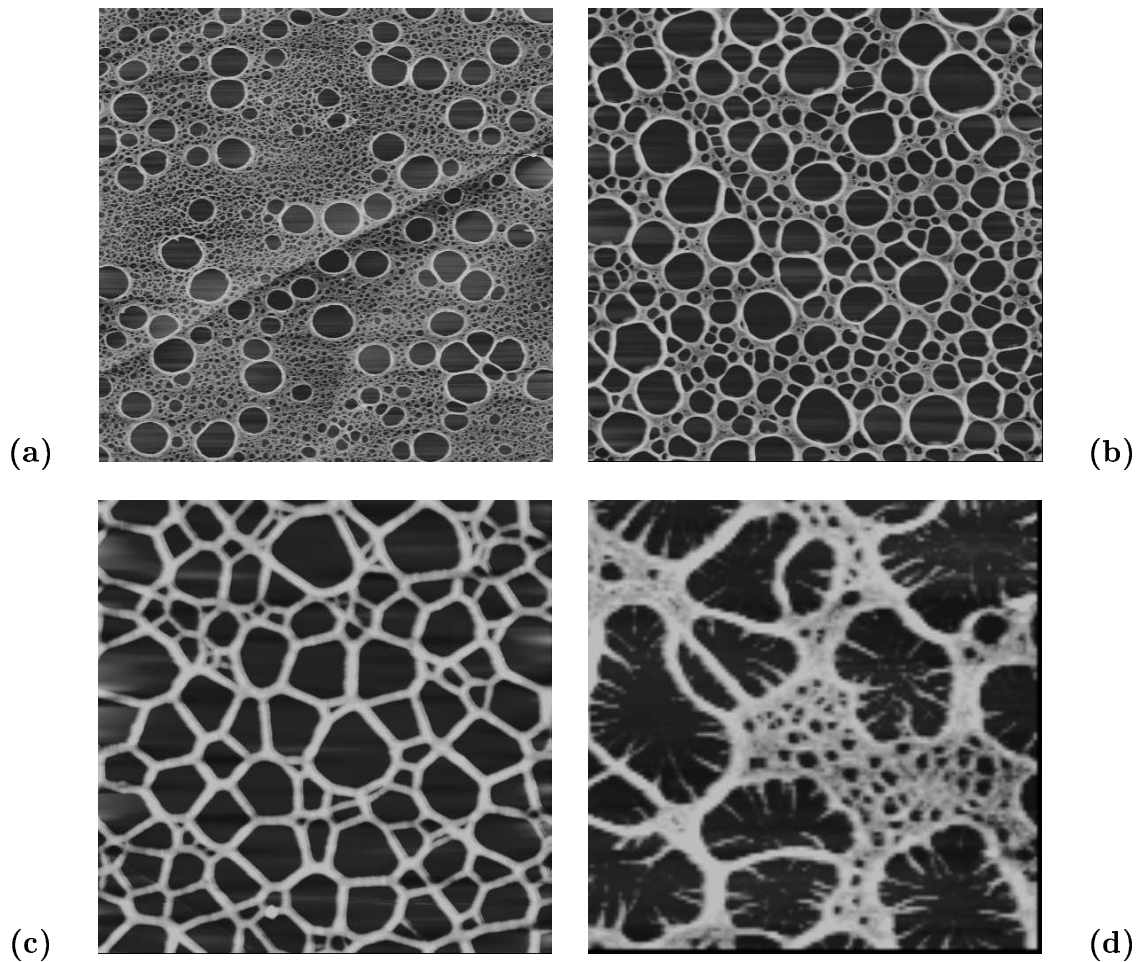


Abb. 3.2: *Abhängigkeit der Morphologie von der Luftfeuchtigkeit für Kollagen auf HOPG bei der Konzentration $C = 0.2 \text{ mg/ml}$. (a) $H = 15\%$, (b) $H = 82\%$, (c) $H = 88\%$, (d) $H = 91\%$. Ausschnitte $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.*

- Polygonale Netzwerke mit Verzweigungen an den Netzkanten (Abb. 3.2 d) oder verzweigte Strukturen (Abb. 3.4 c und Abb. 3.4 d).

Die Längenskalen der Strukturen liegen zwischen 50 nm und $1 \mu\text{m}$. Auffällig sind weiterhin die Netzwerke, die bei geringen Luftfeuchtigkeiten unter 30% auftreten. Einige große Löcher (Radius $R > 150 \text{ nm}$) sind in einem gleichmäßigen, feinen Netzwerk aus Löchern mit dem Radius $R \approx 25 \text{ nm}$ eingebettet (Abb. 3.2 a und Abb. 3.3 a)³. Das Auftreten der verschiedenen Strukturen in Abhängigkeit von den Benetzungseigenschaften und der Konzentration lässt sich in einem morphologischen Diagramm darstellen (Abb. 3.5). Der Kontaktwinkel θ_E charakterisiert die Benetzungseigenschaften des Substrates und ist von

³Zwischen verschiedenen Proben, die bei gleichen Versuchsbedingungen erzeugt werden, wie auch zwischen verschiedenen Stellen einer Probe können in begrenztem Maße Unterschiede der Morphologie auftreten. Sie werden wahrscheinlich durch Inhomogenitäten der Kollagenkonzentration in der Lösung oder durch Schwankungen der Luftfeuchtigkeit direkt über dem Film verursacht.

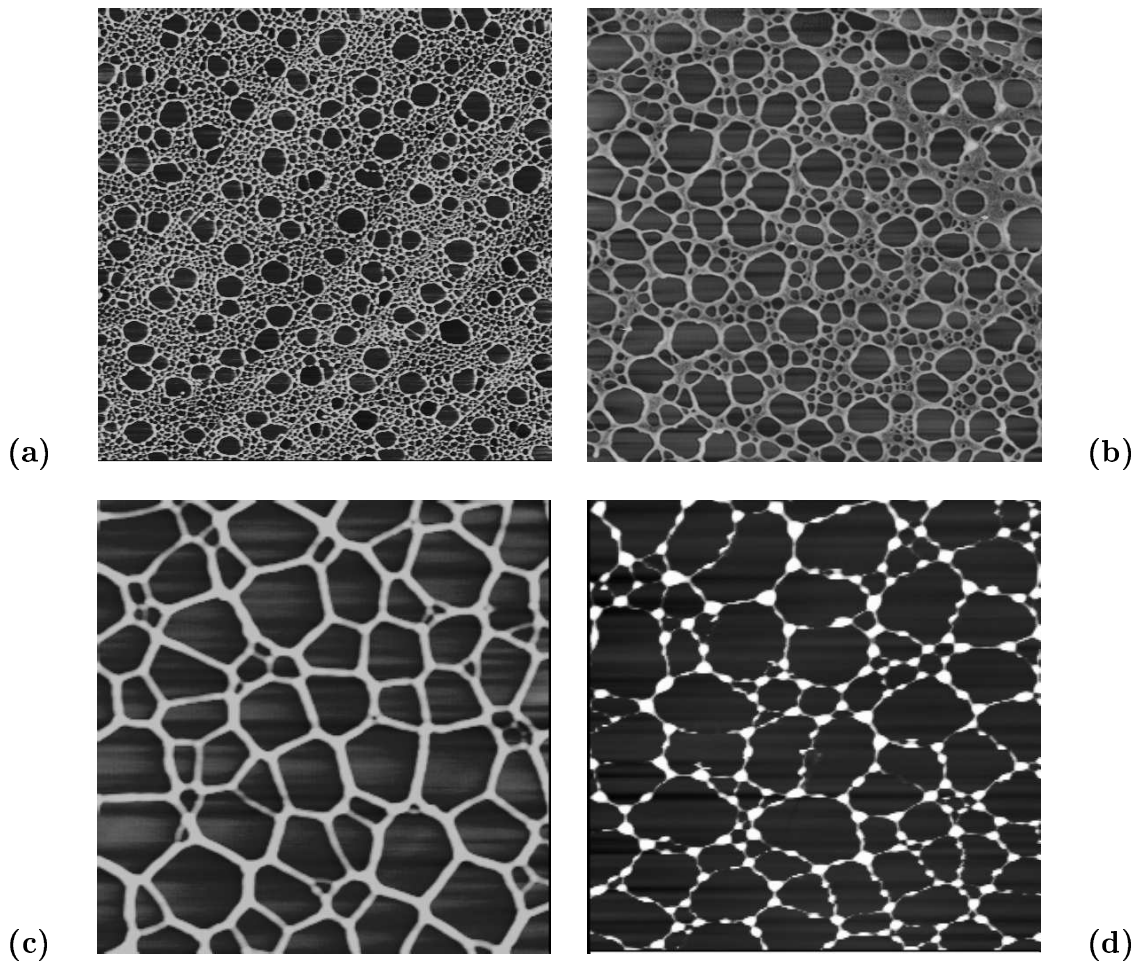


Abb. 3.3: *Abhängigkeit der Morphologie von der Luftfeuchtigkeit für denaturiertes Kollagen auf HOPG bei der Konzentration $C = 0.2 \text{ mg/ml}$. (a) $H = 15\%$, (b) $H = 62\%$, (c) $H = 89\%$, (d) $H = 98\%$, (jeweils $5 \times 5 \mu\text{m}^2$).*

der Kollagenkonzentration unabhängig⁴. Die eingezeichneten Linien markieren die Übergangsbereiche zwischen den Morphologien. Aufgrund des eingeschränkten Datenmaterials für andere Substrate als HOPG haben sie den Charakter einer Hypothese.

Um den Einfluss der steifen 300 nm langen Kollagenmoleküle auf die Strukturbildung bestimmen zu können, werden Vergleichsexperimente mit denaturiertem Kollagen (DK) durchgeführt. Dieses besteht aus den verknäulten Teilsträngen der Tripelhelix des Kollagens. Die so erhaltenen Morphologien unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der Kollagenfilme (KF). Bei Luftfechtigkeiten $H > 90\%$ und der Konzentration $C = 0.2 \text{ mg/ml}$ zeigen die Netzkanten für denaturiertes Kollagen im Gegensatz zum Kollagen Verdickungen und Verdünnungen (Abb. 3.3). Die Tendenz zu Verzweigungen bei Konzentrationen unter 0.1 mg/ml ist für denaturiertes Kollagen weniger ausgeprägt als bei Kollagen.

⁴Siehe Anhang A.

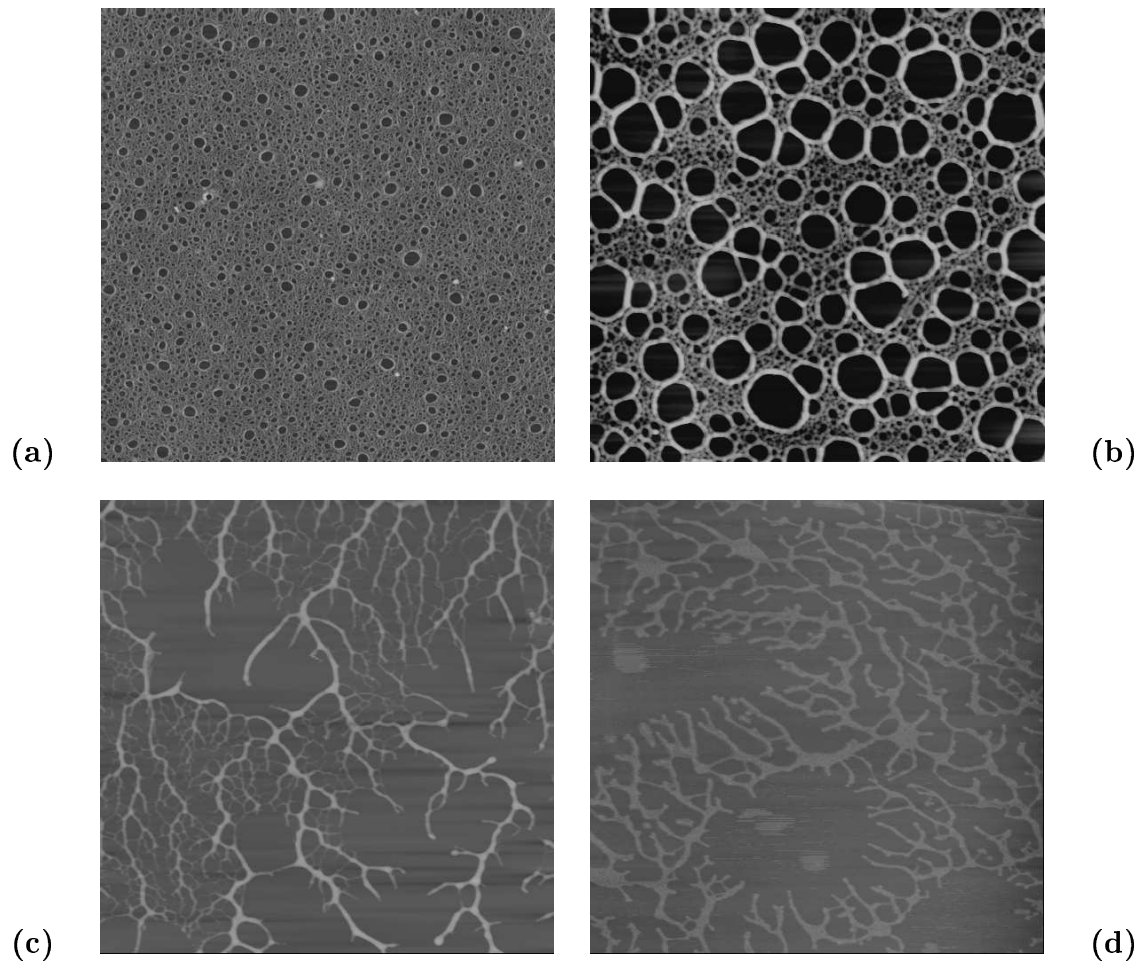


Abb. 3.4: Konzentrationsabhängigkeit für Kollagen auf HOPG. (a) $C = 0.5 \text{ mg/ml}$, (b) $C = 0.2 \text{ mg/ml}$, (c) $C = 0.05 \text{ mg/ml}$, (d) $C = 0.02 \text{ mg/ml}$, (jeweils $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, Raumluftfeuchtigkeit).

Der Vergleich der beschriebenen Morphologien mit Abbildungen von Entnetzungsstrukturen von Polystyrolfilmen auf Silizium (PS) [Reit93a, Jaco97] und ihre Abhängigkeit von den Benetzungseigenschaften des Substrates legen nahe, dass sie Ergebnis eines Entnetzungsprozesses sind. Ziel des zweiten Teils dieses Kapitels ist es, mit einem qualitativen Modell zur Entnetzung dünner Wasserfilme auf verschiedenen Substraten alle beobachteten Morphologien zu erklären. Dabei wird angenommen, dass sich der Einfluss der gelösten Moleküle darauf beschränkt, die effektive Viskosität der Lösung zu bestimmen, die Entnetzungsstrukturen durch ihre mechanischen Eigenschaften zu stabilisieren und damit der Beobachtung zugänglich zu machen. Diese Sichtweise wird unterstützt durch die beobachtete Unabhängigkeit des Kontaktwinkels von der Kollagenkonzentration C und die Ähnlichkeiten der Filmmorphologien für Kollagen und denaturiertes Kollagen.

Der allgemeine Ablauf des Entnetzungsprozesses – Lochbildung, Lochwachstum, [Instabilität der Entnetzungsfront], Ausbildung eines polygonalen Netzwerkes, [Zerfall der Flüs-

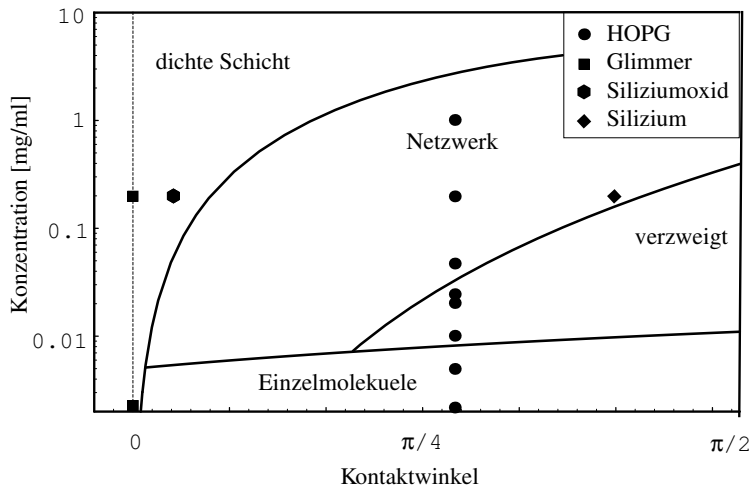


Abb. 3.5: Die Abhängigkeit der Morphologie der Kollagenfilme von Kollagenkonzentration und Benetzungseigenschaften des Substrates bei Raumluftfeuchtigkeit. Die Linien sind Vorschläge für die Übergangsbereiche zwischen den Morphologien.

sigkeitsstege in Tropfen] – trifft auch für die Kollagenfilme zu. Die Prozessschritte in eckigen Klammern treten nur unter bestimmten Voraussetzungen auf. Im Unterschied zu Polystyrolfilmen auf Silizium, in denen sich alle Löcher nahezu gleichzeitig bilden [Jaco97], ist bei Kollagenfilmen die Lochbildung ein kontinuierlicher Prozess, der parallel zum Lochwachstum andauert. Löcher, die zu verschiedenen Zeiten gebildet werden, konkurrieren in ihrem Wachstum um die vorhandene Fläche.

Lochbildung und Lochwachstum laufen wiederum in Konkurrenz zur Verdunstung des Lösungsmittels ab. Die Verdunstung verursacht eine Zeitabhängigkeit der Filmdicke $h(t)$ und der Viskosität der Lösung $\eta(t)$. Sie ist keine selbständig strukturbildende Kraft, da durch die hohe Viskosität der Lösung die viskose Zeitskala viel kürzer als die Zeitskala der Verdunstung ist. Dies und die hohe latente Verdunstungswärme von Wasser schließen Instabilitäten des Flüssigkeitsfilmes durch den Rückstoß des verdunstenden Gases oder durch ungleichmäßigen Masseverlust durch Verdunstung aus⁵. Gradienten der Oberflächenspannung, die durch Temperaturgradienten hervorgerufen werden, werden ausgeglichen und wirken nicht destabilisierend (siehe Kap.3.2). Diese Temperaturgradienten können durch ungleichmäßige Verdunstung entstehen.

Durch die Kontrolle der Luftfeuchtigkeit und damit der Verdunstungsrate können die Zeitabhängigkeiten der Filmdicke $h(t)$ und der Viskosität $\eta(t)$ gesteuert werden. So werden einerseits die Flächenanteile der bei verschiedenen Filmdicken gebildeten Löcher verschoben. Andererseits wird die relative Bedeutung verschiedener Teilprozesse der Entnetzung verändert. Führt man typische Geschwindigkeiten für die Verdunstung und das Loch-

⁵Die in [ODB97] eingeführte Verdunstungszahl $E = t_v/t_e$ bestimmt die Größenordnung beider Effekte – Masseverlust $\sim O(E)$ und Gasrückstoß $\sim O(E^2)$ – und zeigt, dass sie gegenüber der Kapillarität zu vernachlässigen sind (t_v viskose Zeitskala, t_e Zeitskala der Verdunstung). Details siehe Anhang A.3.3.

wachstum ein:

- Verdunstungsrate $v_v \sim \frac{h_{SO}}{\tau_v}$ (h_{SO} Filmdicke bei Spin-Off, τ_v Verdunstungszeit),
- Geschwindigkeit des Lochwachstums $v_w \sim \frac{\gamma}{\eta} \theta_E^3$,

kann das Auftreten der verschiedenen Filmmorphologien qualitativ erklärt werden.

Bei höherer Luftfeuchtigkeit ist die Verdunstungsrate v_v kleiner. Damit steigen Konzentration C und Viskosität η im Entnetzungsprozess langsamer an, was zu schnellerem Lochwachstum führt. Eine Erhöhung der Konzentration der Ausgangslösung verringert die Geschwindigkeit des Lochwachstums v_w im Mittel. Die möglichen Abläufe können damit wie folgt katalogisiert werden:

(1) *hydrophiles Substrat*

Es bilden sich keine Löcher im Film. Dieser ist für jede Dicke und jede Verdunstungsgeschwindigkeit stabil. Das Ergebnis sind unstrukturierte Filme von zufällig verteilten Kollagenmolekülen mit einer geringen Oberflächenrauigkeit um 1 nm (Abb. 3.1 c). Bei sehr geringen Kollagenkonzentrationen findet man einzelne, langgestreckte Moleküle, da der Film auch bei sehr geringen Dicken nicht entnetzt (Abb. 3.1 a). Bei Entnetzung (hydrophobes Substrat) werden die einzeln liegenden Moleküle durch die hohen Kapillarkräfte in den entstehenden Mikrotropfen geknäuel (Abb. 3.1 b).

(2) *hydrophobes Substrat*

(a) $v_v > v_w$

Die Verdunstung ist sehr schnell (sehr geringe Luftfeuchtigkeit H) oder das Lochwachstum sehr langsam (durch hohe Konzentration C oder sehr kleine Kontaktwinkel θ_E). Damit trocknet der Film ein, bevor die Entnetzungsstruktur ausgeprägt wird. Es entstehen dichte Filme (Fall (1) entsprechend) oder dichte Filme mit wenigen kleinen Löchern (Abb. 3.4 a). Bei identischer Konzentration sind die Lochgrößen bei Verwendung von Kollagen (KF) und denaturiertem Kollagen (DK) fast gleich.

(b) $v_v \approx v_w$

Die Verdunstung ist schnell. Die Löcher wachsen relativ langsam, so dass bei sehr geringen Filmdicken von ≈ 10 nm noch geschlossener Film vorhanden ist. Dieser wird durch eine dann wirksame Instabilität der Oberfläche aufgerissen. Es entstehen Netzwerke, die aus Zellen zweier verschiedener Längenskalen bestehen (Im Folgenden "bimodale Netzwerke" genannt.). Große Löcher (Radius $R > 150$ nm) sind in einem feinen Netzwerk ($R \approx 25$ nm) eingebettet (Abb. 3.2 a und 3.3 a). Bei $C > 0.5$ mg/ml entstehen diese feinen

Netzwerke nicht, da die Viskosität der Lösung bei Filmdicken von ≈ 10 nm zu groß ist. Die Zellradien des feinen Netzwerkes sind mit ≈ 25 nm kleiner als die Länge der Kollagenmoleküle. Die Moleküle behindern deshalb die Ausbildung der Entnetzungsstruktur mechanisch. Da die Moleküle des denaturierten Kollagens nicht steif sind, entstehen für denaturiertes Kollagen feine Netzwerke, die ausgeprägter und regelmäßiger als die für Kollagen sind. Die typischen Zellradien sind für Kollagen und denaturiertes Kollagen identisch. Dies deutet darauf hin, dass der Strukturbildungsmechanismus nicht von den Molekülen abhängt (siehe Kap. 5).

(c) $v_v < v_w$

Die Verdunstung ist langsam (hohe Luftfeuchtigkeit). Die Löcher wachsen schnell, so dass sie die gesamte verfügbare Fläche ausfüllen bevor die Filmdicke unter 10 nm sinkt. Die Stege zwischen ihnen bilden ein polygonales Netzwerk, dessen Eigenschaften mit der Luftfeuchtigkeit und der Kollagenkonzentration variieren (Details siehe Kap. 6.3). Die von der Netzausbildung bis zum völligen Abtrocknen verbleibende Zeit ist klein, so dass die Netzwerke unverändert eintrocknen. Es sind keine Unterschiede zwischen Kollagen und denaturiertem Kollagen feststellbar (Abb. 3.2 c und (Abb. 3.3 c).

(d) $v_v \ll v_w$, *hohe Viskosität*

Die Löcher wachsen sehr schnell. Das Wachstum der Löcher ist auf Grund der hohen Viskosität stabil. Das polygonale Netzwerk bildet sich wie im Fall (2c) aus. Im Gegensatz zu jenem Fall trocknen die Stege jedoch nur langsam ein, so dass die Rayleigh-ähnliche Instabilität für die Stege zum Tragen kommt. Sie führt zu Einschnürungen und Verdickungen der Stege (Abb. 3.3 d), die sich mit zunehmender Luftfeuchtigkeit mehr und mehr ausprägen. Bei geringeren Konzentrationen zerfallen die Stege in Reihen von Tropfen. Die für denaturiertes Kollagen bei $C = 0.2$ mg/ml beobachtete Instabilität (Abb. 3.6 c) tritt für diese Konzentration für Kollagen nicht auf (Abb. 3.6 a), da die Länge der stäbchenförmigen Kollagenmoleküle l_{Koll} in der Größenordnung der Längen der Zellkanten des Netzwerkes l_{Netz} liegt. Senkt man dagegen die Konzentration ab, existieren neben Bereichen mit verzweigten Strukturen auch Netzwerke mit Kantenlängen über einem Mikrometer, bei denen die Instabilität beobachtet wird, da $l_{Koll} < l_{Netz}$ (Abb. 3.6 b).

(e) $v_v \ll v_w$, *geringe Viskosität*

Im Gegensatz zum Fall (2d) ist die Bewegung der Entnetzungsfronten nicht stabil. Der Rand der anfänglich kreisrunden Löcher wird wellig und entwickelt zurückbleibende Finger. Dies führt entweder zu Netzwerken mit Seitenzweigen (Abb. 3.2 d) oder zu stark verzweigten Strukturen (skizziert in Abb. 3.7, siehe auch Abb. 7.7). Diese treten bei Ex-

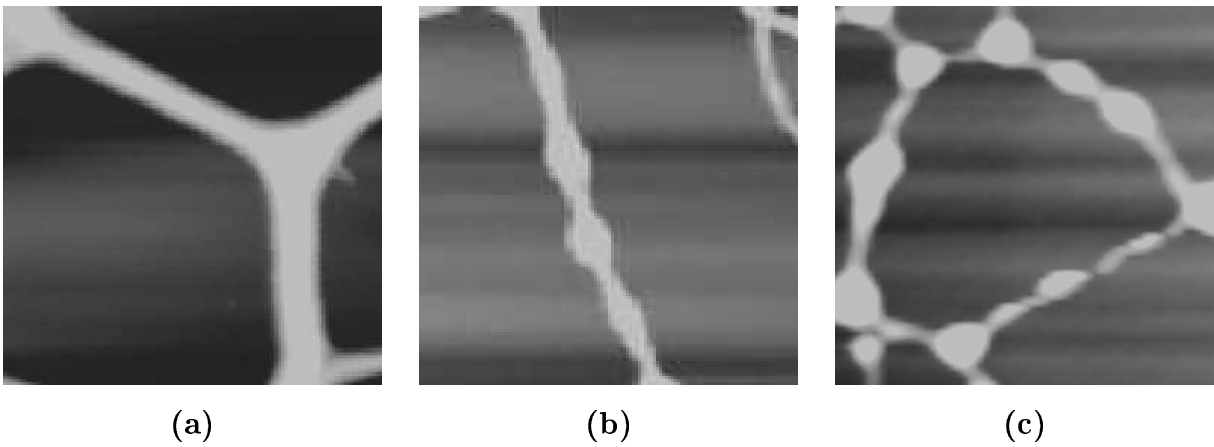


Abb. 3.6: *Stabilität der Stege des polygonalen Netzwerkes. Alle Ausschnitte $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. (a) Kollagen: Stabile Stege bei $C = 0.2 \text{ mg/ml}$, $H = 91\%$. (b) Kollagen: Instabile Stege bei $C = 0.1 \text{ mg/ml}$, $H = 91\%$. (c) Denaturiertes Kollagen: Instabile Stege bei $C = 0.2 \text{ mg/ml}$, $H = 98\%$.*

perimenten mit denaturiertem Kollagen nur in vermindertem Maße auf. Ein Alternativprozess, der zu den beobachteten verzweigten Strukturen führen könnte, ist die Koaleszenz benachbarter wachsender Löcher. Reißt der Steg zwischen zwei sich berührenden Löchern, können die losen Enden den Eindruck zurückbleibender Finger vermitteln. Die hohe Symmetrie der Seitenzweige des Netzwerkes, die in ein Loch hineinzeigen (Abb. 3.2 d), und der Vergleich mit Polystyrolfilmen weisen auf eine Instabilität der Entnetzungsfront hin. Im Rahmen der sechs diskutierten Fälle lassen sich alle beobachteten Morphologien erklären. Sie sind Ausgangspunkt für die detaillierte Analyse der Kapitel 5 bis 7.

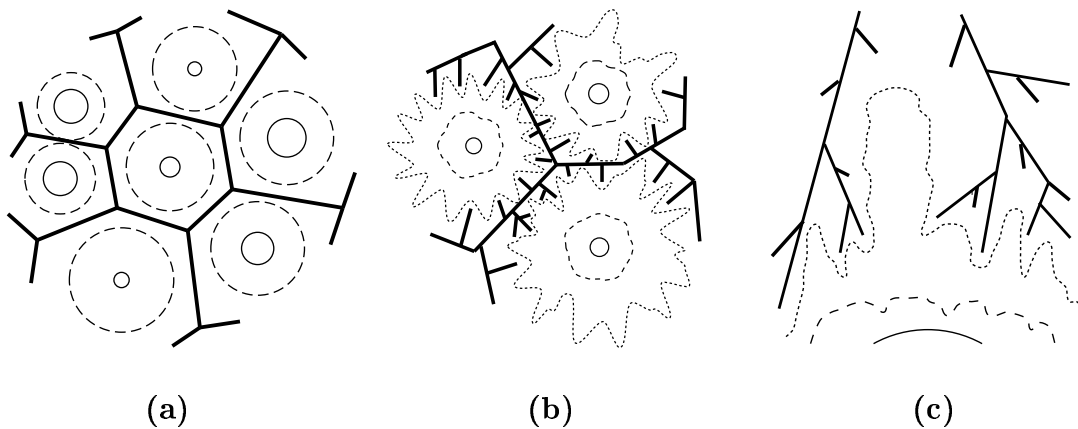


Abb. 3.7: *Schematische Darstellung des Lochwachstums. (a) Stabiles Wachstum ergibt ein polygonales Netzwerk. (b) Instabiles Wachstum ergibt ein Netzwerk mit Seitenzweigen. (c) Stark instabiles Wachstum ergibt eine verzweigte Struktur.*

3.2 Diskussion alternativer Strukturbildungsmechanismen

Aggregation der Moleküle zu netzartigen Strukturen in der Lösung und anschließendes Eintrocknen

Die Aggregation der Moleküle in der Lösung impliziert die Existenz dreidimensionaler Netzwerke in der Lösung, die durch die Verdunstung des Lösungsmittels auf das Substrat sedimentieren. Ihre geometrische Struktur müsste der Projektion eines zufälligen 3d-Netzwerkes auf eine Ebene entsprechen. Die übereinanderliegenden Schichten resultierten in einer Vielzahl von Viererkreuzungen im ebenen Netz. Diese werden dagegen nur selten beobachtet. Außerdem müssten übereinanderliegende Stege im Höhenprofil der SFM-Bilder deutlich sichtbar sein. Dies ist nicht der Fall⁶. Damit kann dieser Mechanismus ausgeschlossen werden. Aus dem gleichen Grund kann man eine Aggregation von verzweigten Strukturen in der Lösung und deren anschließende Eintrocknung ausschließen.

Diffusionsbegrenzte Adsorption der Moleküle auf der Oberfläche

Die Strukturen können nicht das Ergebnis einfacher Adsorptionsvorgänge an den verschiedenen Substraten sein, da dadurch homogene Schichten verschiedener Dicke entstehen müssten. Postuliert man jedoch bevorzugte Adsorptionsplätze und eine Anlagerung weiterer Moleküle an bereits adsorbierte, gelangt man zu einem Bild diffusionsbegrenzter Anlagerung an viele Keime. Diese Annahme wird auf den ersten Blick unterstützt durch die Ähnlichkeit der beobachteten verzweigten Strukturen mit den stark verästelten Aggregaten, die das Ergebnis von Computermodellen zur diffusionsbegrenzten Aggregation sind [WiSa81, Meak83a, Ossa92, Meak92]. In diesen Modellen werden neue Teilchen an die schon bestehenden Strukturen angelagert, wenn sie diese im Verlauf der Diffusion berühren. Variiert man diese Modelle durch Einführung von Rauschminderung [MKV88, Meak92] und zusätzlichen Anziehungskräften zwischen diffundierenden Teilchen und den Spitzen der bereits adsorbierten Aggregate, kann man den Verzweigungsgrad und den Grad der gegenseitigen Durchdringung verschiedener Aggregate stark variieren [Thie96]. Es ist aber prinzipiell nicht möglich, durch Veränderung der Wechselwirkungsparameter den Übergang zwischen verzweigten Strukturen und Netzwerken auszulösen. Das liegt daran, dass einander nahekommende Spitzen sich gegenseitig abschirmen und damit die Schließung von "Fjorden" in verzweigten Strukturen zu Netzzellen verhindern. Das Modell ist ungeeignet, die polygonalen Netzwerke zu erklären.

⁶Man vergleiche die Bilder von in der Lösung assemblierten und danach eingetrockneten, nativen Kollagenfibrillen. Diese zeigen diese Überkreuzungen deutlich [BMWTP96].

Durch Gradienten der Oberflächenspannung γ getriebene konvektive Strömungen können zur Ausbildung von Konvektionszellen auf der Längenskala der Filmdicke oder zu langwelligeren Filminstabilitäten führen [ODB97]. Die Gradienten können durch die Temperatur- oder die Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung γ hervorgerufen werden. Die hier betrachteten Strukturbildungsprozesse laufen bei Filmdicken unterhalb von mehreren hundert Nanometern ab. Da die Länge der Kollagenmoleküle 300 nm ist, ist es nicht sinnvoll, Gradienten der Kollagenkonzentration auf der Längenskala der Filmdicke zu betrachten. Die Moleküle müssen auf dieser Längenskala als Defekte in der Flüssigkeit angesehen werden. Die Wirkung dieser Defekte auf die heterogene Keimbildung wird in Kap. 5 diskutiert.

Ein Temperaturgradient kann durch lokale Schwankungen der Verdunstungsrate entstehen. Sinkt die Filmdicke an einem Ort durch erhöhte Verdunstung stärker als in der Umgebung, wird diese Stelle kälter als die Umgebung. Da im Normalfall die Oberflächenspannung monoton ansteigt wenn die Temperatur sinkt, entsteht eine ausgleichende Strömung hin zur kälteren und dünneren Stelle. Dies führt zum Ausgleich der Störung der Filmdicke. Der Film ist stabil gegen Schwankungen der Verdunstungsrate.

Kapitel 4

Theoretische Grundlagen

4.1 Charakterisierung polygonaler Entnetzungsstrukturen

Zwei und dreidimensionale polygonale Strukturen¹ sind weitverbreitet in der Natur. Das Spektrum reicht von regelmäßigen Hexagonmustern von Bienenwaben oder von Fruchtständen bis zu Seifenschäumen oder zu Rissmustern in getrocknetem Schlamm. Ungeachtet der Vielzahl der verschiedenen Systeme und der dahinterstehenden physikalischen Gesetzmäßigkeiten können diese Muster mit einheitlichen mathematischen Methoden untersucht, ja oft auch mit vereinheitlichenden Modellen beschrieben werden [WeRi84].

Umfangreiche Untersuchungen zur Statistik zweidimensionaler Netzwerke wurden durchgeführt für biologische Gewebe [Lewi31, Lewi44, MVA90, MAI93], Korngrenzennetzwerke in polykristallinen Stoffen [Aboa85, SASG84], Seifenschäume [GAG90, Stav93a, AST96], Emulsionsgitter [Noev92], magnetische Schäume [EFBN97] und Konvektionsmuster in der Hydrodynamik [CRR96, ThEc97]. Die starke Analogie zwischen Struktur und Evolution von zweidimensionalen Seifenschäumen und Korngrenzennetzwerken wurde frühzeitig ein Objekt wachsenden Interesses [Smit52, Aboa72, FoFe85, GAG90].

Ein zweidimensionales polygonales Netzwerk ist eine Anordnung n -seitiger Polygone, die zu einer dichten Flächenausfüllung führt. Die Kantenzahl n der Polygone kann von Zelle zu Zelle variieren. Zur Analyse derartiger Strukturen wird auf Methoden der stochastischen Geometrie zurückgegriffen [SKM87, Herm91, StSt92, AMS93]. Deren Grundlage ist die Einführung statistischer Verteilungen für die metrischen und topologischen Variablen f_i , die die einzelnen Zellen charakterisieren (siehe Tab. 4.1). Außerdem werden die in Tab. 4.2 aufgelisteten Dichten benutzt.

Die bedeutendsten Kenngrößen der Verteilungen der in Tab. 4.1 aufgeführten Variablen sind ihre Mittelwerte für die N Zellen des Netzwerkes

$$\langle f \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i \quad (4.1)$$

und ihre zweiten Momente

$$\mu_2^f = \frac{1}{\langle f \rangle^2} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (f_i - \langle f \rangle)^2. \quad (4.2)$$

¹In der Literatur werden die Begriffe "polygonale Muster", "polygonale Netze", "polygonale Netzwerke" und "stochastische Tessellationen" synonym verwendet.

| Größe | Symbol | Typ |
|-----------------------------|----------|-------------|
| Zellfläche | a | metrisch |
| Zellumfang | π | |
| Kantenlänge | l | |
| Winkel zwischen zwei Kanten | ω | |
| Vertex Koordinationszahl | ν | topologisch |
| Kantenzahl | n | |

Tab. 4.1: *Metrische und topologische Größen, die für die Charakterisierung polygonaler Netzwerke benutzt werden.*

| Dichte | Symbol | Formel |
|--------------|--------|---------|
| Vertexdichte | v | N_v/A |
| Kantendichte | k | N_k/A |
| Zelldichte | s | N_c/A |

Tab. 4.2: *Zur Charakterisierung polygonaler Netzwerke eingeführte Dichten. N_v , N_k und N_c sind die Anzahlen an Vertices, Zellkanten bzw. Zellen. A bezeichnet die Gesamtfläche.*

Die Mittelwerte und die Dichten werden Größen erster Ordnung und die zweiten Momente der Verteilungen Größen zweiter Ordnung genannt. Die Normierung der zweiten Momente ist für die metrischen Größen wie Fläche und Umfang notwendig, um Netzwerke verschiedenen Ursprungs miteinander vergleichen zu können. Das zweite Moment der Kantenzahlverteilung μ_2^n (im Folgenden kurz μ_2) wird dagegen immer ohne Normierung angegeben. Es dient gewöhnlich als Maß für die strukturelle Unordnung des Netzwerks [WeRi84].

Die Verteilungen der Größen in Tab. 4.1 und die Dichten aus Tab. 4.2 sind voneinander abhängig. Streng mathematisch bewiesene Beziehungen sind heute nur zwischen den Größen erster Ordnung im Grenzfall unendlicher Netzwerke bekannt. Die wichtigsten sind²:

$$\langle a \rangle = \frac{\langle n \rangle}{2k} = \frac{1}{s} \quad (4.3)$$

und

$$v = \frac{2k}{\langle \nu \rangle}. \quad (4.4)$$

Gl. (4.3) setzt die mittlere Kantenzahl und die Kantendichte zur mittleren Zellfläche (entspricht dem Reziproken der Zelldichte) in Beziehung, während Gl. (4.4) die Vertexdichte

²Für Details und Beweise siehe [AMS93].

mit der Kantendichte und der mittleren Vertexkoordination verknüpft. Berücksichtigt man Eulers Beziehung

$$v - k + s = 0, \quad (4.5)$$

gelangt man zu einer direkten Verknüpfung zwischen mittlerer Kantenzahl pro Zelle $\langle n \rangle$ und mittlerer Vertexkoordinationszahl $\langle \nu \rangle$:

$$\frac{1}{\langle \nu \rangle} + \frac{1}{\langle n \rangle} = \frac{1}{2}. \quad (4.6)$$

$\langle n \rangle$ ist exakt sechs für Netzwerke, die ausschließlich dreifache Vertices enthalten. Zwischen dem mittleren Zellumfang $\langle \pi \rangle$ und der mittleren Kantenlänge $\langle l \rangle$ existiert die Beziehung:

$$\langle \pi \rangle = \langle l \rangle \langle n \rangle. \quad (4.7)$$

Mit Hilfe der Gln. (4.3)-(4.7) kann man die Menge der Größen erster Ordnung auf ein Tripel reduzieren. Es umfasst eine der Dichten, den Mittelwert einer topologischen Größe ($\langle n \rangle$ oder $\langle \nu \rangle$) und eine metrische Größe, welche die Zellränder charakterisiert ($\langle l \rangle$ oder $\langle \pi \rangle$).

Zusätzlich zu den einzelnen Verteilungen werden Korrelationen zwischen ihnen betrachtet. Die topologische Korrelation zwischen den Kantenzahlen benachbarter Zellen wird durch das Aboav–Weaire Gesetz repräsentiert [WeRi84]. Korrelationen zwischen topologischen und metrischen Variablen wurden ebenfalls ausführlich untersucht. Besonderes Interesse fanden dabei die Abhängigkeiten der mittleren Fläche und des mittleren Umfangs von Zellen einer Kantenzahl von der Kantenzahl. Lineare Beziehungen wurden für biologische Zellen (mittlere Fläche – Kantenzahl: Lewis' Gesetz) und für metallurgische Korngrenzennetzwerke (mittlerer Umfang – Kantenzahl: Felthams oder Dreschs Gesetz) gefunden. Für Seifenschaum sind die experimentellen Ergebnisse widersprüchlich [WeRi84, SzTa95a]. Einen Überblick über die aktuelle Diskussion zu den Korrelationen findet man in [Chiu95a, SzTa95a].

Die weitreichenden Ähnlichkeiten machen es schwer, aus den statistischen Analysen der Netzwerke verschiedener physikalischer Herkunft klare Unterscheidungsmerkmale abzuleiten. Die Statistiken sind oft gegenüber visuell klar sichtbaren Unterschieden der Netzwerke nicht empfindlich³. Neben dieser Schwierigkeit ist man in einigen der oben erwähnten Systeme mit dem Problem konfrontiert, dass das physikalische System intrinsisch dreidi-

³Oft ist die Probengröße sehr beschränkt, wodurch die statistische Auswertung mit Fehlern behaftet ist, die in der Größenordnung der Unterschiede zwischen verschiedenen physikalischen Systemen liegen. Auch werden nur in sehr wenigen Arbeiten verschiedene Systeme, die mit identischer Methodik ausgewertet wurden, direkt miteinander verglichen.

mensional ist. In diesen Fällen⁴ ist die Betrachtung als zweidimensionale Struktur eine ernstzunehmende Reduktion.

Die in dieser Arbeit untersuchten Entnetzungsstrukturen sind dagegen zweidimensional und bilden damit ein natürliches Objekt für diese Art Analyse. Einschränkend wirkt, dass die Netzwerkanalyse nur für vollständig entwickelte Netzwerke anwendbar ist. Im damit eingeschränkten Parameterbereich der Experimente liefert sie jedoch wertvolle Informationen zur Parameterabhängigkeit der ablaufenden Prozesse Diese kann mit einfachen Modellen verglichen werden (Kap. 6.3).

Die Arbeiten zur Erklärung der gemessenen statistischen Verteilungen konzentrieren sich auf zweidimensionalen Seifenschaum. Ein 'gealterter' Seifenschaum hat einen skalierenden Zustand erreicht, die topologischen Verteilungen ändern sich nicht mehr und die metrischen verschieben sich nur noch auf der Längenskale [WeRi84, GAG90]. Das System befindet sich lokal im statistischen Gleichgewicht. Unter dieser Voraussetzung kann der Maximum-Entropie-Formalismus benutzt werden, um die asymptotische Verteilung für die Kantenzahlen und Flächen zu bestimmen [WeRi84]. Ein alternativer Ansatz besteht im Aufstellen von Mastergleichungen für die Wahrscheinlichkeiten des Auftretens von Zellen bestimmter Kantenzahlen. Im Gegensatz zu diesen beiden Ansätzen, die Strukturen im statistischen Gleichgewicht beschreiben, werden im Johnson-Mehl-Modell die Netzcharakteristiken aus den Eigenschaften eines, der Netzentstehung zugrunde liegenden, Punktprozesses bestimmt [Moel92, Moel96]. Um später die Verwendbarkeit der Ansätze für die Kollagenetzwerke diskutieren zu können, werden sie im Folgenden kurz erläutert.

Mean-Field-Theorien Dieser dynamische Ansatz bestimmt aus lokalen Regeln für topologische und metrische Veränderungen des Netzwerkes Bewegungsgleichungen, welche die zeitliche Entwicklung vorgegebener Verteilungen beschreiben [Mard87].

Betrachtet man die Verteilung $p(n, a, t)$ der Zellen die n Kanten und die Fläche a haben, lautet die Bewegungsgleichung in Mean-Field-Näherung [Stav93a]:

$$\frac{\partial}{\partial t} p(n, a, t) = \frac{\partial}{\partial a} k (n - 6) p(n, a, t) + I(a, n, t). \quad (4.8)$$

Der erste Term der rechten Seite erfasst die metrischen Änderungen, während der zweite für alle topologischen Umordnungen steht. $k > 0$ ist ein Parameter aus dem Wachstumsgesetz der Zellen. Die spezielle Form des ersten Terms besagt, dass Zellen mit mehr als

⁴Die Korngrenzenetzwerke sind planare Schnitte dreidimensionaler Strukturen. Die Ableitung von Eigenschaften der dreidimensionalen Struktur aus den charakteristischen Größen ihrer zweidimensionalen Schnitte sind noch ungeklärt [AMS93]. Im Falle von Seifenschaum, Emulsionen und magnetischen Schäumen werden die dreidimensionalen Strukturen in den schmalen Zwischenraum zwischen zwei Glasplatten gepresst. Damit wird das System zum quasi-zweidimensionalen.

sechs Kanten wachsen und Zellen mit weniger als sechs Kanten schrumpfen. Dieses Gesetz gilt für zweidimensionale Seifenschäume (Von-Neumanns-Gesetz) und Korngrenzennetzwerke polykristalliner Substanzen. Die topologischen Veränderungen resultieren aus dem Verschwinden von Zellen nach ihrer Schrumpfung oder aus Kantenumklapp-Prozessen. Betrachtet man lediglich die Verteilung der Kantenzahlen $p(n)$ (auch p_n), so reduziert sich Gl. (4.8) auf Mastergleichungen für die Häufigkeiten der einzelnen Zellklassen p_n :

$$\frac{dp_n}{dt} = \sum_m b_{nm} p_m. \quad (4.9)$$

Die Koeffizienten werden aus den Details der topologischen Umordnungen und den empirischen Wahrscheinlichkeiten für das Verschwinden von 3er-, 4er- und 5er-Zellen bestimmt [LSKSD94, LeDo95]. Mit den Gln. (4.8) oder (4.9) kann die zeitliche Evolution einer gegebenen Anfangsverteilung berechnet werden. Fixpunkte der Gleichungen entsprechen asymptotisch stationären Verteilungen, die z.B. für Seifenschäum beobachtet werden [WeRi84].

Variations-Ansätze Diese Ansätze einer strukturellen Thermodynamik setzen voraus, dass die Evolution des Netzwerkes durch lokale Equilibrierungsprozesse zu einem stationären Gleichgewichtszustand führt. Dieser wahrscheinlichste Zustand des Netzwerkes maximiert eine passend definierte freie Energie oder Entropie unter topologischen, metrischen und anderen Nebenbedingungen. Für zelluläre Strukturen wird zumeist die Maximum-Entropie-Methode angewandt. Sie wurde von JAYNES im Rahmen der statistischen Mechanik eingeführt [Jayn57, Jayn57a] und später von RIVIER genutzt, um Lewis' und Aboavs Gesetz zu untersuchen [WeRi84]. IGLESIAS und DE ALMEIDA bestimmten Verteilungsfunktionen für Kantenzahlen und Zellflächen von Seifenschäumen, die gut mit den experimentell bestimmten übereinstimmen [AlIg88, AlIg89, IgAl91].

Johnson-Mehl-Modell Das Johnson-Mehl-Modell (JM-Modell) ist ein Keim-Wachstumsmodell, das die Entstehung eines stochastischen Netzwerkes als Prozess des Wachstums zufällig verteilter Keime simuliert [Moel92, Moel96]. Die das Netzwerk charakterisierenden Verteilungen sind nur in Grenzfällen analytisch zugänglich, im Allgemeinen werden sie numerisch bestimmt.

Zu Beginn wird eine Poisson-Verteilung von Punkten auf einer Fläche generiert. Vom Zeitpunkt $t = 0$ an werden diese Punkte mit einer Wahrscheinlichkeit $p(t)$ aktiviert. Aktivierte Punkte beginnen mit einer Geschwindigkeit v_w als Kreise zu wachsen. Kreis i hat also zur Zeit t den Radius $v_w(t - t_i)$, wobei t_i der Zeitpunkt ist, in dem der Punkt i aktiviert wurde. Befindet sich ein Punkt zum Zeitpunkt seiner Aktivierung in einem bereits gewachsenen Kreis wird er ausgeschlossen und ein anderer aktiviert. Berühren

sich zwei Kreise, bleiben die Berührungspunkte unbewegt liegen und werden Teil des am Ende entstehenden Netzwerkes. Die anderen Punkte des Kreises bewegen sich weiter in radialer Richtung bis auch sie Punkten anderer Kreise begegnen. Wenn die ganze Fläche ausgefüllt ist, ist ein polygonales Netzwerk entstanden. Im Allgemeinen hat es gekrümmte Kanten. Für $p(t)$ wird zumeist der Ansatz

$$p(t) \sim t^{(\beta-1)} \quad (4.10)$$

gewählt. Der Exponent β kann sowohl negativ als auch positiv sein. Für $\beta < 1$ sinkt die Aktivierungswahrscheinlichkeit mit wachsender Zeit, für $\beta > 1$ steigt sie und für $\beta = 1$ ist sie konstant. Ist $p(t)$ eine Deltafunktion, werden alle Punkte zur selben Zeit aktiviert. Dies ist der Spezialfall des Voronoi-Modells [AMS93]. Die entstehenden Netzwerke haben ausschließlich gerade Kanten. In diesem Fall ist die Existenz von Zweiecken ausgeschlossen.

In dieser Arbeit wird die Größenverteilung der Zellen der Kollagenetze mit einer Einlochnäherung zum Johnson-Mehl-Modell bestimmt. In dieser Mean-Field-Näherung konkurrieren alle wachsenden Löcher um ein gemeinsames Reservoir an Fläche. Die direkte Wechselwirkung zwischen den Löchern wird dabei vernachlässigt (Kap. 6.2).

4.2 Hydrodynamische Grundgleichungen für Be- und Entnetzung

4.2.1 Hydrodynamik dünner Flüssigkeitsfilme

Mehrere Stadien des Entnetzens dünner Flüssigkeitsfilme auf einem Substrat werden mit Hilfe der Navier-Stokes-Gleichung genauer untersucht. Die Untersuchungen zu dünnen Filmen oder sehr flachen Tropfen auf einem Substrat haben bereits eine lange Tradition. Die von SOMMERFELD für dünne viskose Flüssigkeitsfilme zwischen zwei steifen Grenzflächen eingeführte Schmiermittelnäherung, die von LANDAU und LEVICH auf freie Oberflächen erweitert wurde, bildet die Grundlage nahezu aller Arbeiten auf diesem Gebiet [Somm54, LaLe42]. Im Rahmen der Schmiermittelnäherung kann der Einfluss einer Vielzahl von Effekten auf die Entwicklung dünner Filme untersucht werden, wenn die relevante laterale Längenskala groß gegen die Filmdicke ist (*long wave analysis*) [ODB97]. Für diese Arbeit sind die Analyse der Stabilität dünner Filme auf einem Substrat unter dem Einfluss molekularer Wechselwirkungen und die Untersuchung des Filmprofils bei der Be- oder Entnetzung interessant.

Die Stabilität eines viskosen Filmes auf einem festen Substrat in einem Gas unter dem Einfluss von molekularen Wechselwirkungen (Entnetzung durch spontane Instabilität) wurde

erstmals von RUCKENSTEIN und JAIN [RuJa73] untersucht. SAFRAN und KLEIN bezogen viskoelastische viskoelastische und SATHYAGAL und NARSIMHAN [SaKl93, SaNa92] nichtnewtonsche Flüssigkeiten ein. Erweiterungen auf Flüssigkeiten zwischen einem festen Substrat und einer viskoelastischen Flüssigkeit und auf Flüssigkeiten zwischen einer anderen Flüssigkeit und einem Gas gehen auf BROCHARD-WYART u.A. zurück [BrGe93, BMR93, Broc94]. Experimentelle Arbeiten, die Bezug auf diese Theorien nehmen und ihre Anwendbarkeit kontrovers diskutieren, wurden von REITER und JACOBS vorgestellt [Reit92, Reit93a, ShRe96, Jaco97, JHM97]. Die Stabilität eines Filmes auf einem Substrat hat eine enge Beziehung zur Stabilität von Seifenfilmen und Emulsionen, die aus dünnen Flüssigkeitsfilmen in einem gasförmigen (Schäume) bzw. flüssigen (Emulsionen) Medium bestehen. Diese Flüssigkeitsfilme befinden sich zwischen zwei identischen Medien und besitzen im Unterschied zu den Filmen, die bei der Entnetzung auftreten, zwei freie Oberflächen. Untersuchungen zu ihrer Stabilität unter dem Einfluss molekularer Wechselwirkungen sind bei VRIJ [Vrij66] zu finden (man vergleiche auch [MJIR80, MaJa88]). Der zweite Themenkomplex rankt sich um die Frage, was nach dem Aufreißen des Filmes geschieht. Mit welcher Geschwindigkeit wachsen die entstandenen Löcher? Was für ein Profil haben die Wülste um die Löcher? Ist die kreisförmige Entnetzungsfront gegen Störungen der Kontaktlinie stabil? Diese Fragen berühren unmittelbar das Problem der divergierenden Dissipation an einer bewegten Kontaktlinie zwischen festem Substrat, Flüssigkeit und Gas. Es wird mit der Einführung eines Prekursorfilmes vor der Kontaktlinie oder der Zulassung eines Schlupfes am Substrat (*slip*-Randbedingungen) in der Nähe der Kontaktlinie gelöst [SpHo96]. Beide Methoden entsprechen der Einführung einer unteren Abschneidelänge für die Filmdicke.

Für den Fall der Entnetzung geben BROCHARD-WYART ET AL. eine erste Abschätzung für die Form des Wulstprofils und für Skalengesetze des Lochwachstums [BrDa89, BGHR94]. Die Skalengesetze folgen aus Energiebilanzen und dynamischen Kräftegleichgewichten. Die verwendeten Gleichungen für das Wulstprofil entstehen durch relativ grobe Näherungen. Ihr Zusammenhang mit den hydrodynamischen Grundgleichungen ist teilweise nicht offensichtlich und wird nicht genauer untersucht. Nach Vernachlässigung der Dynamik des Prozesses wird das Wulstprofil als Kreisabschnitt identifiziert. Das stimmt mit experimentell bestimmten Profilen (vor allem [Jaco97]) nur sehr begrenzt überein. Experimentelle Untersuchungen existieren neben den oben angegebenen von REDON ET AL. und FALDI ET AL. [RBR91, FCW95].

Die Frage nach Instabilitäten der Entnetzungsfront ist noch weitgehend unbeantwortet. Von BROCHARD und REDON wird dieses Problem mit einem Kraftansatz für den statischen Fall behandelt [BrRe92]. Dabei wird die Bewegung der Wulst, d.h. die gesamte Dynamik des Prozesses völlig vernachlässigt. Die Betrachtungen greifen auf eine Ar-

beit zur Stabilität ruhender Halbzylinder und Halbtori von SEKIMOTO ET AL. [SOK87] zurück. Sie sind Erweiterungen zu Arbeiten zur Stabilität von Flüssigkeitszylindern [Rayl26, Chan61, Draz81].

Das Wulstprofil und seine Instabilität wurden für den Fall der getriebenen Benetzung genauer untersucht. Die Spreitung eines Tropfens auf einem festen Substrat wurde unter Einbeziehung von Gravitation und temperaturinduziertem Oberflächenspannungsgradienten von EHRHARD diskutiert ([EhDa91, Ehrh93] (man vergleiche auch [LMR76, Tann79, Hupp82a, Hock95a])). Langreichweitige molekulare Wechselwirkungen wurden durch LOPEZ und HOCKING einbezogen [LMR76, Hock94]. Weiterhin wurde die durch Volumenkräfte getriebene Benetzung an den Beispielen des gravitationsgetriebenen Flusses auf einer schiefen Ebene ([Hupp82, THSJ89, LBM96], und dem durch einen Temperatur- oder Surfactantkonzentrationsgradienten induzierten Fluss ([TWS89, THS90, CHTC90, BBR92] untersucht. Alle wesentlichen Elemente der theoretischen Behandlung sind bereits in der Arbeit von HUPPERT angelegt: Verwendung der Schmiermittelnäherung, Annahme der Selbstähnlichkeit des Höhenprofils, quasistationäre Näherung in einem geeignet zeitabhängig skalierten Koordinatensystem und Skalenbetrachtungen zur Wellenlänge der Frontinstabilität [Hupp82]. Der durch LANDAU und LEVITCH [LaLe42] betrachtete Fall des Beschichtens durch Eintauchen lieferte erstmals die Grundgleichung, die mit geringen Variationen die quasistationären Filmprofile für alle diese Phänomene beschreibt. Die auftretenden Gleichungen wurden durch TUCK und SCHWARZ vergleichend auf ihre Anwendbarkeit untersucht [TuSc90].

Spezielle Aufmerksamkeit wurde der Stabilität der Benetzungsfront gewidmet. Experimente zu volumenkraftgetriebener Benetzung wiesen an verschiedenen Systemen Fingerinstabilitäten nach [Hupp82, Schw89, CHTC90, CTCH90, deBr92, BBR92]. TROIAN U.A. konnten nach Bestimmung der ungestörten Grundlösung für das Profil durch eine lineare Stabilitätsanalyse zeigen, dass die Existenz einer Wulst eine Bedingung für das Auftreten einer Instabilität der Benetzungsfront ist [THSJ89, THS90]. SPAID und HOMSY wiesen nach, dass der aus dem viskosen Fluss resultierende Term und nicht der Term der Rayleigh-Instabilität den Hauptbeitrag zur Instabilität liefert [SpHo96]. Das heißt, dass auch für die Entnetzung die Aussagen der oben erwähnten Stabilitätsanalyse im statischen Grenzfall [BrRe92] nicht auf das vollständige, dynamische Problem übertragbar sind.

In einer Erweiterung zu [THSJ89] zeigten BERTOZZI und BRENNER [BeBr97], dass im Grenzfall großer Wellenlängen die Höhe des Prekursorfilms explizit in den Wachstums-exponenten für die Störung eingeht. Dieser wird bei geringen Neigungswinkeln und einem dünnen Prekursorfilm sogar negativ. Das ist ein Nachweis linearer Stabilität für Neigungen bei denen das Experiment eine Instabilität zeigt [deBr92, JeBr92]. In [BeBr97]

wird deshalb eine Kontaktlinie allgemein als Verstärker für kleine Störungen diskutiert. Sie destabilisiert die Benetzungsfrent auch für Parameterbereiche, für welche die lineare Analyse Stabilität signalisiert (*transient growth*).

4.2.2 Grundgleichungen in Schmiermittelnäherung

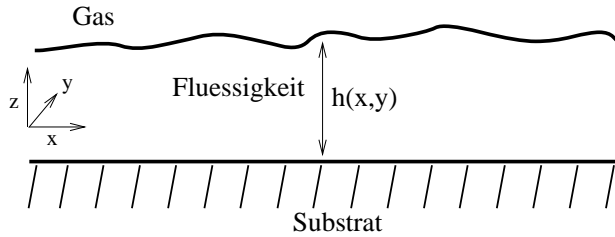


Abb. 4.1: Skizze eines dünnen Flüssigkeitsfilmes auf einem festen Substrat.

Die Grundgleichungen werden unter Vernachlässigung der Verdunstung betrachtet. Dies ist zulässig, wenn die Änderung der Filmdicke durch Verdunstung gegen die Dickenänderung durch konvektive Strömungen klein ist. Die Berechtigung dieser Annahme, wird unten für jedes betrachtete Problem einzeln diskutiert. Das Auftreten von Instabilitäten der Filmoberfläche durch die Verdunstung selbst wird in Anhang A untersucht.

Die Herleitung der Gleichung für das Profil eines dünnen Flüssigkeitsfilm auf einem festen Substrat hat die Impulsbilanzgleichung bei konstanter Dichte zum Ausgangspunkt (siehe auch Abb. 4.1):

$$\rho \frac{dv_i}{dt} - \frac{\partial}{\partial x_j} \sigma_{ij} = f_i. \quad (4.11)$$

ρ ist die Dichte, v_i sind die Komponenten der Geschwindigkeit, f_i steht für die Komponenten der äußeren Volumenkräfte und dv_i/dt ist die totale oder materielle Beschleunigung. Sie setzt sich aus der lokalen Beschleunigung $\partial v_i/\partial t$ und den Konvektionsgliedern der Beschleunigung $v_j \nabla_j v_i$ zusammen. Bei Berücksichtigung der Kontinuitätsgleichung für inkompressible Flüssigkeiten:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} v_i = 0 \quad (4.12)$$

ist der Spannungstensor der Flüssigkeit σ_{ij} definiert durch:

$$\sigma_{ij} = -p \delta_{ij} + \eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right). \quad (4.13)$$

p ist der Druck in der Flüssigkeit, δ_{ij} das Kronecker-Symbol und η die dynamische Zähigkeit. Es wird angenommen, dass sie in der Flüssigkeit konstant ist und nicht von den wirkenden Scherkräften abhängt (Newtonsche Flüssigkeit). Der zweite Term ist der zähe Spannungstensor (oder Reibungstensor) σ'_{ij} . Einsetzen von Gl. (4.13) in Gl. (4.11) führt zur Navier-Stokes-Gleichung:

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} + \rho v_j \frac{\partial}{\partial x_j} v_i - \eta \Delta v_i + \frac{\partial}{\partial x_i} p = f_i. \quad (4.14)$$

Aufgrund der Bedingung des Haftens (*no-slip*-Randbedingung) sind am Substrat ($z = 0$) alle Geschwindigkeitskomponenten gleich Null ([Somm54], S.232):

$$z = 0 : \quad v_i = 0. \quad (4.15)$$

Dabei wird das Substrat als glatt, steif und undurchdringlich angenommen⁵. Die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gas ist eine freie Oberfläche $h(x, y, t)$ für die Flüssigkeit. Es gilt die kinematische Bedingung:

$$z = h : \quad \frac{\partial h}{\partial t} = v_z - v_x \frac{\partial h}{\partial x} - v_y \frac{\partial h}{\partial y}. \quad (4.16)$$

Sie besagt, dass die Oberfläche dem Geschwindigkeitsfeld an der Oberfläche folgt. Die dynamischen Bedingungen des Kräftegleichgewichtes an der Oberfläche (Normal- und Tangentenrichtung) lauten:

$$z = h : \quad n_i \sigma_{ij} n_j = -p_0 - p_L, \quad (4.17)$$

$$t_i \sigma_{ij} n_j = t_i \nabla_i \gamma. \quad (4.18)$$

n_i sind die Komponenten des Normalenvektors der Oberfläche und t_i die der Tangentenvektoren. p_0 ist der Gasdruck und γ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Sie wird als konstant angenommen, d.h. $t_i \sigma_{ij} n_j = 0$. Der Laplacedruck

$$p_L = -\gamma \Gamma \quad (4.19)$$

kann aus der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung für die Grenzfläche zwischen 2 Medien abgeleitet werden ([Land6], S.302). Die mittlere Krümmung der Oberfläche Γ ist $1/R_1 + 1/R_2$, wobei R_1 und R_2 die Hauptkrümmungsradien der Grenzfläche sind. Die Bestimmungsgleichung für Γ lautet in kartesischen Koordinaten:

$$\Gamma(x, y) = \frac{\partial_{xx} h + \partial_{yy} h}{(1 + (\partial_x h)^2 + (\partial_y h)^2)^{3/2}}. \quad (4.20)$$

Die Trägheitsterme der Navier-Stokes-Gleichung (4.14) können aufgrund der langsamen Bewegung vernachlässigt werden. In diesem, als schleichende Bewegung bezeichneten Fall, überwiegt die Reibungskraft über die Trägheitskraft (Reynoldszahl $Re = \rho U L / \eta \ll 1$, U ist hier eine typische Geschwindigkeit und L eine typische Länge.). Für fehlende äußere Kräfte geht Gl. (4.14) über in die Stokes-Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} p - \eta \Delta v_i = 0. \quad (4.21)$$

⁵Die Bedingung des Haftens am Substrat (*no-slip*-RB) wird in der Literatur teilweise durch eine Randbedingung ersetzt, die einen Schlupf am Substrat zulässt (*slip*-RB). Dies ist eine Möglichkeit, die Singularität der Scherspannung an einer Kontaktlinie zu vermeiden [EhDa91]. Außerdem liefert dies eine Beschreibungsmöglichkeit für komplexe Flüssigkeiten, wie z.B. Polymere, für die die Bedingung des Haftens nicht gilt [BGHR94]. Beim Entnetzen einer Flüssigkeit von einer anderen Flüssigkeit ist das Substrat nicht steif, was ebenfalls zu einer Veränderung der Randbedingungen führt [BMR93].

Die Gravitation kann in den hier betrachteten Systemen vernachlässigt werden, da die Filmdicken sehr klein sind gegenüber der Kapillarlänge $\kappa^{-1} = \sqrt{2\gamma/\rho g}$.

Die von SOMMERFELD eingeführte Schmiermittelnäherung approximiert die Gleichungen der schleichenden Bewegung für den Fall eines dünnen Flüssigkeitsfilmes mit geringer Dickenänderung. Die sehr kleinen ersten Ableitungen der Filmdicke können gegen Eins vernachlässigt werden. Außerdem sind die Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zum Substrat viel kleiner als die parallel zum Substrat⁶:

$$v_x \gg v_z \quad v_y \gg v_z. \quad (4.22)$$

Die Geschwindigkeitsgradienten senkrecht zum Substrat sind viel größer als die parallel zum Substrat:

$$\partial_z v_i \gg \partial_x v_i \quad \partial_z v_i \gg \partial_y v_i. \quad (4.23)$$

Die Details der Näherung der Bewegungsgleichung und der Randbedingungen sind in Anhang B.1 dargestellt. Im Ergebnis erhält man die Bewegungsgleichungen:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2}, \quad (4.24)$$

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \eta \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2}, \quad (4.25)$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = 0 \quad (4.26)$$

mit den Randbedingungen:

$$\begin{aligned} z = 0 : \quad & v_x = 0 & v_y = 0, \\ z = h : \quad & \frac{\partial v_x}{\partial z} = 0 & \frac{\partial v_y}{\partial z} = 0. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Für in y -Richtung translationsinvariante Geometrien reduzieren sich die Gleichungen auf:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial x} &= \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2}, \\ z = 0 : \quad & v_x = 0, \\ z = h : \quad & \frac{\partial v_x}{\partial z} = 0. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Die gewöhnliche Differentialgleichung (4.28) ergibt nach Integration das Geschwindigkeitsprofil:

$$v_x(z) = \frac{1}{\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \left(\frac{z^2}{2} - zh(x) \right). \quad (4.29)$$

⁶Die Aussagen bzgl. der Geschwindigkeiten und ihrer Gradienten entsprechen denen der Prandtlschen Theorie der laminaren Grenzschichten (siehe [Land6] S.198)

Mittelung über die Filmdicke ergibt die mittlere Geschwindigkeit $\bar{U}(x)$ und den Fluss $J(x) = \bar{U}(x) h(x)$ am Ort x :

$$\begin{aligned}\bar{U}(x) &= \frac{1}{h(x)} \int_0^{h(x)} v_x(z) dz \\ &= -\frac{h^2}{3\eta} \frac{\partial p}{\partial x}.\end{aligned}\tag{4.30}$$

Integriert man die Kontinuitätsgleichung Gl. (4.12) über die Filmdicke und benutzt die Randbedingungen (4.15) und (4.16), erhält man die Kontinuitätsgleichung für die Filmdicke $h(x)$:

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\bar{U}h) = 0.\tag{4.31}$$

Einsetzen von Gl. (4.30) in Gl. (4.31) ergibt eine nichtlineare partielle Differentialgleichung die die Entwicklung des Filmprofils beschreibt:

$$\frac{\partial h}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{h(x)^3}{3\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \right) = 0.\tag{4.32}$$

Gl. (4.32) ist eine universelle Gleichung für die Beschreibung der Entwicklung eines Filmprofils dessen Oberfläche nur kleine Winkel zum Substrat einnimmt. Volumenkräfte und molekulare Wechselwirkungen im Fall sehr dünner Filme sind einfach einzubeziehen.

Für eine radialsymmetrische Geometrie, die z.B. beim Wachstum eines kreisförmigen Loches auftritt, gilt die entsprechende Gleichung in Zylinderkoordinaten (siehe auch Anhang B.2):

$$\frac{\partial h}{\partial t} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{h(x)^3}{3\eta} r \frac{\partial p}{\partial r} \right) = 0.\tag{4.33}$$

Im Prozess des Entnetzens eines dünnen Filmes wird Gl. (4.32) zur Analyse von zwei Teilprozessen genutzt. Einerseits für die Untersuchung des Aufbrechens eines dünnen Filmes unter dem Einfluss molekularer Wechselwirkungen und andererseits für die Beschreibung der Entwicklung des Wulstprofils am Rand der wachsenden Löcher im Film.

Das erste Problem wird mit einer linearen Stabilitätsanalyse untersucht (Kap. 4.5). In den Rahmen der hydrodynamischen Beschreibung werden dabei molekulare Wechselwirkungen einbezogen, indem in Gl. (4.32) der Druck p ad-hoc durch einen zusätzlichen Term – den Trennungsdruck $\Pi(h)$ – ergänzt wird. Die beitragenden Wechselwirkungen werden zuvor in Kap. 4.3 diskutiert. Für die Bestimmung des Wulstprofils wird an der Kontaktlinie zwischen Substrat, Flüssigkeit und Gas eine konstitutive Bedingung benötigt. Sie verknüpft den Kontaktwinkel θ mit der Geschwindigkeit der Kontaktlinie U (Kap. 4.4). Die Eignung von Gl. (4.32) und aus ihr erhaltener Näherungen zur Bestimmung des Wulstprofils wird in Kap. 7 diskutiert.

4.3 Die zwischenmolekularen Kräfte — der Trennungsdruck

Die Vielzahl der lang- und kurzreichweitigen zwischenmolekularen Kräfte sind die mikroskopische Ursache für das makroskopische Benetzungs- und Entnetzungsverhalten. Hier wird ein Überblick über ihre wichtigsten Klassifizierungen gegeben. Die zwischenmolekularen Kräfte müssen bei Filmdicken unter einigen hundert Nanometern berücksichtigt werden. Formal können sie durch einen zusätzlichen Druckterm – den Trennungsdruck (*disjoining pressure*) $\Pi(h)$ – in den hydrodynamischen Formalismus eingeführt werden⁷. Für viele Stoffkombinationen kann $\Pi(h)$ mit dem Ansatz

$$\Pi(h) = \sum_{n=1}^4 \frac{A_n}{h^n} \quad (4.34)$$

modelliert werden [TDS88]. Die A_n sind Konstanten, die von den betrachteten Stoffkombinationen und der Geometrie des Problems abhängen.

In ihrer Überblicksarbeit zu den Einflüssen langreichweitiger Wechselwirkungen in hydrodynamischen Problemen unterscheiden TELETZKE ET AL. molekulare (Π_m), elektrostatische (Π_e) und strukturelle (Π_s) Beiträge [TDS88]. Davon abweichend unterscheidet SHARMA lediglich polare (Π_p) und apolare (Π_{ap}) Anteile. Beide Klassifikationen werden hier erläutert. Um Rechenregeln für das Kollagenexperiment abzuleiten wird letztendlich der semi-empirische Ansatz von SHARMA genutzt [Shar93].

Die erste Einteilung konkretisierend werden hier Van-der-Waals-Wechselwirkungen, elektrostatische Doppelschicht Wechselwirkungen und strukturelle Wechselwirkungen unterschieden⁸.

Van-der-Waals-Wechselwirkungen Die Van-der-Waals-Wechselwirkungen resultieren aus der elektromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Unter diesem Begriff drei Wechselwirkungen zusammengefasst:

- zwischen permanenten Dipolen und permanenten Dipolen
- zwischen permanenten Dipolen und induzierten Dipolen
- zwischen induzierten Dipolen und induzierten Dipolen

⁷Das Negative des Trennungsdruckes wird auch als Verbindungsdruck bezeichnet (*conjoining pressure*) [ShRe96].

⁸Diese Unterteilung folgt in den ersten zwei Begriffen CLARKE und GEE [ClGe92], fasst den dritten aber allgemeiner als strukturelle Wechselwirkung, während in [ClGe92] die Betrachtung auf Solvationskräfte beschränkt ist. Ihre Reichweite entspricht der molekularen Längenskala, während die in [TDS88] unter "strukturelle Wechselwirkung" zusammengefassten Kräfte teilweise größere Reichweiten haben.

Die entsprechenden Kräfte besitzen im Mikroskopischen eine $1/r^6$ Abhängigkeit. Die letztgenannte Wechselwirkung ist immer präsent und dominiert außer für kleine, hochpolare Moleküle [ClGe92]. Sie werden auch Dispersionskräfte genannt⁹. Die Erkenntnis der Relevanz dieser Kräfte für Wechselwirkungen zwischen makroskopischen Körpern geht auf HAMAKER zurück. Er berechnete sie durch Summation aller individuellen Molekül-Molekül Wechselwirkungen [Hama37]. Die Vielteilchen-Wechselwirkungen wurden durch LIFSHITZ miterfasst, der Material als kontinuierlichen Absorber und Emittor für elektromagnetische Wellen stoffspezifischer Frequenzen betrachtete [Lifs56, DLP60].

Für dünne Filme unter 100 nm ist $\Pi_m \sim h^{-3}$, während ab 100 nm die Retardierung des elektrischen Feldes einen Einfluss gewinnt, was zu $\Pi_m \sim h^{-4}$ führt [deGe85, TDS88]. Für eine detaillierte Darstellung siehe [TDS88, Hunt92, Isra92]. Die Wechselwirkungsenergie pro Fläche für zwei Halbräume der Materialien 1 und 2, getrennt von einer Schicht der Dicke h des Materials 3 ist gegeben durch:

$$E_{132}(h) = -\frac{A_{132}}{12\pi h^2}. \quad (4.35)$$

A_{132} ist die Hamaker-Konstante für diese Stoffkombination, oft kurz als A bezeichnet. Tabellen mit einigen Werten findet man in [Viss72, Hunt92, Isra92]. Die Kraft pro Fläche – der von DERYAGIN eingeführte Trennungsdruck – bestimmt sich daraus zu

$$\Pi_m(h) = -\frac{dE(h)}{dh} = -\frac{A}{6\pi h^3}. \quad (4.36)$$

A kann über Summenformeln aus den Hamaker-Konstanten der einzelnen Stoffe erhalten werden. Dabei ist A_{12} die Konstante für die Stoffe 1 und 2 wenn Stoff 3 Vakuum ist. Für die hier betrachtete Stoffkombination Substrat-Flüssigkeit-Gas, wird das Gas als Vakuum approximiert ($A_{gg} = 0$). Die Summenformel reduziert sich auf¹⁰:

$$A = A_{ff} - A_{sf}. \quad (4.37)$$

Berücksichtigt man $A_{sf} \approx \sqrt{A_{ss}A_{ff}}$ ist die Hamaker-Konstante näherungsweise aus den individuellen Konstanten bestimmbar [Shar93, Shar93a, ShRe96, Isra92]:

$$A = \sqrt{A_{ff}}(\sqrt{A_{ff}} - \sqrt{A_{ss}}). \quad (4.38)$$

Für $A < 0$ ist der Trennungsdruck positiv. Damit stoßen sich Stoff 1 und 2 durch Medium 3 hindurch ab. Im Gegensatz dazu ziehen sie sich bei $\Pi_m < 0$ ($A > 0$) an.

⁹Weitere Bezeichnungen sind London-Van-der-Waals- und Lifshitz-Van-der-Waals-Kräfte.

¹⁰Die Definition der effektiven Hamaker-Konstanten A ist in der Literatur nicht einheitlich. Dabei ist sie nicht immer explizit aufgeführt. Während sie in [Viss72, RuJa73, Wayn80, Wayn82, Isra92, Hunt92, SaKl93, Shar93, Shar93a, ShJa93, YKF94, ShRe96] der hier verwendeten Konvention entspricht, hat sie in [Hede84, deGe85, BrDa89, KhSc91, BRS92, Mitl93, Reit93a, BMR93] das entgegengesetzte Vorzeichen, da sie als $A = A_{sf} - A_{ff}$ definiert ist.

Kräfte der elektrostatischen Doppelschicht Der elektrostatische Beitrag Π_e resultiert aus der Bildung von diffusen elektrischen Doppelschichten in der Nähe der Grenzflächen polarer Flüssigkeiten auf einem polaren oder apolaren Substrat [DeLa41, VeOv48, Ohsh74]. Ionische oder polare Anteile der Flüssigkeit ordnen sich an Grenzflächen zu diffusen Doppelschichten, deren Potential durch die Poisson-Boltzmann-Gleichung gegeben ist. Die Gouy-Chapman-Theory beschreibt die Reichweite des Potentials einer Doppelschicht als $1/\kappa$ (Debye-Länge), wobei [ClGe92]:

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi e^2 n_0}{\epsilon k T}}. \quad (4.39)$$

k ist die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, e die Elementarladung, ϵ die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit und n_0 die Dichte der Ionen in der Lösung.

Für große Filmdicken existieren voneinander unabhängige Doppelschichten an den zwei Grenzflächen. Für kleine Filmdicken überlappen sich die diffusen Schichten. Dies ergibt eine resultierende Kraft zwischen den Oberflächen, die anziehend oder abstoßend sein kann. Im symmetrischen Fall zweier identischer Grenzflächen und kleiner Grenzflächenpotentiale ψ_s oder für $h \gg 1/\kappa$ erhält man für den Druck [ClGe92]¹¹:

$$\Pi_e = k T n_0 \left(4 \tanh \left(\frac{e \psi_s}{4 k T} \right) \right)^2 e^{-\kappa h}. \quad (4.40)$$

Π_e ist immer positiv und wirkt abstoßend. Dies gilt nicht für den Fall verschiedener Potentiale ψ_1 und ψ_2 an den Oberflächen. Dann kann Π_e entweder abstoßend oder anziehend wirken [TDS88, Hunt92]. Die Näherungen für den Fall schwacher Felder liefern wiederum eine exponentielle Abhängigkeit von der Filmdicke. Die Bestimmung des elektrostatischen Beitrags ist unsicher, da das genaue Wissen um sehr viele mikroskopische Parameter Voraussetzung ist. Aufgrund des dynamischen Charakters des Kollagenexperiments ist dieser Weg zur Bestimmung der zwischenmolekularen Kräfte ungeeignet.

Strukturelle Kräfte Der letzte Beitrag zum Trennungsdruck – der strukturelle Anteil Π_s – besteht aus allen im Kontinuumsbild der Π_m und Π_e nicht enthaltenen Einflüsse der molekularen Struktur. Es sind bei sehr geringen Filmdicken auftretende Nahordnungseinflüsse. Sie umfassen u.a. sterische Wechselwirkungen, entropische Beiträge zum chemischen Potential und Hydrationskräfte [Pash81, TDS88].

Für apolare Flüssigkeiten wurden sie für Filmdicken von bis zu 10-15 Moleküllagen nachgewiesen [DeCh74]. Wahrscheinlich verursacht durch Wasserstoffbrückenbindungen, können große strukturelle Anteile jedoch in Wasserfilmen bis zu Filmdicken von 80nm auftreten¹².

¹¹Die angegebenen Beziehungen variieren in der Literatur. Es ist genau zu beachten, welche Fälle diskutiert werden.

¹²Dies wurde von PASHLEY [Pash80] für Wasser auf Quarz beobachtet [Pash80].

Die Unterscheidung von elektrostatischen und strukturellen Komponenten des Trennungsdruckes wird in [GuSh92, GuSh92a] als künstlich in Frage gestellt. Diese Unterscheidung wird nicht vorgenommen in der im Folgenden vorgestellten Unterteilung der Kräfte in polare und apolare.

Klassifizierung der Wechselwirkungen nach SHARMA Einen alternativen Zugang zur Klassifizierung und Berechnung der Wechselwirkungen wählt SHARMA. Die Verwendung der obigen Aufteilung verlangt das Wissen um eine Vielzahl mikroskopischer Parameter, die für viele experimentelle Systeme nur sehr schwer zugänglich sind. Deren Verknüpfung mit makroskopischen Parametern wie dem Kontaktwinkel θ oder dem Spreitungskoeffizienten S ist noch nicht zufriedenstellend geklärt. Die Charakterisierung der apolaren Wechselwirkung der Dispersionskräfte durch die Hamaker-Konstante ist vergleichsweise gut abgesichert. Mit der Unterteilung der wirkenden Kräfte in apolare und polare wird das Ziel verfolgt, aus dem Wissen über den makroskopischen Kontaktwinkel und die apolare Wechselwirkung die Parameter der verbleibenden, polaren Wechselwirkung zu bestimmen. Die Vorgehensweise ist wie folgt [Shar93, Shar93a, KJS96]:

- Messung des experimentellen Kontaktwinkels θ_E .
- Berechnung des totalen Spreitungskoeffizienten S aus θ_E (Gln. (2.1) und (2.5)).
- Bestimmung des apolaren Spreitungskoeffizienten S_{ap} aus der Hamaker-Konstante A über die Beziehung:

$$S_{ap} = -\frac{A}{12\pi d_0^2}. \quad (4.41)$$

- Der polare Spreitungskoeffizient S_p ergibt sich dann als Differenz von S und S_{ap} .
- S_p charakterisiert mit einem exponentiellen Ansatz für die Filmdickenabhängigkeit die Energie E_p des polaren Teils der Wechselwirkung:

$$E_p = S_p e^{\left(\frac{d_0-h}{l}\right)}. \quad (4.42)$$

d_0 ist der Bornsche Radius, an dem die Hardcore Wechselwirkung der Atome einsetzt und l ist die Korrelationslänge der polaren Wechselwirkung, die aus Experimenten bekannt ist [Shar93]. Mit $\Pi = -dE/dh$ und Gl. 4.35 erhält man den gesamten Trennungsdruck $\Pi = \Pi_{ap} + \Pi_p$ [Shar93]:

$$\Pi(h) = 2S_{ap} \frac{d_0^2}{h^3} + \frac{S_p}{l} e^{\left(\frac{d_0-h}{l}\right)}. \quad (4.43)$$

Diese Form des Trennungsdruckes charakterisiert die molekulare Wechselwirkung mit Hilfe von zugänglichen Parametern vollständig und kann in hydrodynamische Rechnungen einbezogen werden.

4.4 Randbedingungen an der Kontaktlinie

Durch die auf verschiedenen Längenskalen wirkenden Wechselwirkungen ist der Kontaktwinkel eine schwer zu definierende Größe. Man unterscheidet den makroskopischen und den mikroskopischen Kontaktwinkel. Ersterer wird auf der Längenskala der Kapillarität gemessen. Er unterscheidet sich für bewegte (dynamischer Kontaktwinkel θ) und ruhende (Gleichgewichtskontaktwinkel θ_E) Kontaktlinien. Wie in Kap. 2 ausgeführt, ist deren Differenz für die Bewegung der Kontaktlinie verantwortlich. Der Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Kontaktlinie U und dem dynamischen Kontaktwinkel θ wird in Form einer konstitutiven Bedingung in den hydrodynamischen Formalismus einbezogen [EhDa91]:

$$U(t) = k(\theta(t) - \theta_E)^m, \quad m = 1, 3, 5 \dots \quad (4.44)$$

k ist eine empirische Konstante. Der Exponent m muss ungerade sein, da sich die Kontaktlinie für $\theta > \theta_E$ und $\theta < \theta_E$ in entgegengesetzte Richtungen bewegt. Experimente zur Spreitung von Tropfen ($\theta_E = 0$) im Kapillaritäts- und im Gravitationsregime oder für die durch eine Volumenkraft getriebene Benetzung ergeben $m \approx 3$ [Tann79, deGe85, Caza87, RBHR92]. Für Entnetzung liegen keine experimentellen Daten vor.

Im Bereich der Wirkung kurz- und langreichweitiger molekularer Wechselwirkungen mit den Reichweiten l_i weicht die Form eines Tropfens von der Kugelkappe ab. Man spricht von einem mikroskopischen Kontaktwinkel. Dieser lässt sich aber nicht exakt definieren, so dass es sinnvoller ist, nur vom Profil in unmittelbarer Nähe der Kontaktlinie zu sprechen. Dieses hängt von der Charakteristik der jeweils wirkenden Kräfte ab.

Der Einfluss wird am Beispiel der Van-der-Waals-Wechselwirkungen für eine ruhende Kontaktlinie diskutiert (siehe auch [deGe85]). In einem Kernradius um die Kontaktlinie $\approx l$ stellt sich für eine anziehende Wechselwirkung ein hyperbolisches Profil ein (Abb. 4.2), während für eine abstoßende Wechselwirkung der Tropfen parabolisch in einen sehr dünnen Prekursorfilm übergeht (Abb. 4.2). Im ersten Fall bricht die Schmiermittelnäherung in unmittelbarer Kontaktliniennähe zusammen, da $\partial_x h \ll 1$ auch für $\theta_E \ll 1$ nicht mehr erfüllt ist. Es wurde gezeigt, dass dann die Filmdicke der molekularen Längenskala entspricht und damit das Kontinuumsbild der Hydrodynamik nicht mehr benutzt werden kann. Bei Einführung eines Schlupfes am Substrat in Kontaktliniennähe oder bei Verwendung einer unteren Abschneidelänge für die Filmdicke kann die Schmiermittelnäherung ohne Einschränkung benutzt werden [dHL90]. Sowohl für eine anziehende als auch für eine abstoßende Wechselwirkung stellt sich in großer Entfernung zur Kontaktlinie der makroskopische Kontaktwinkel ein.

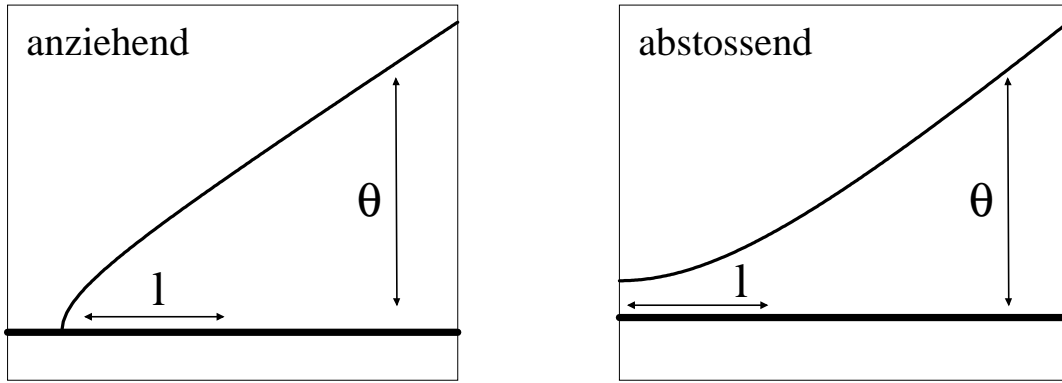


Abb. 4.2: Profil in der Nähe der Kontaktlinie unter dem Einfluss anziehender oder abstoßender Van-der-Waals-Wechselwirkung.

4.5 Stabilität eines dünnen Filmes

Die in Kapitel 4.2 aus der Stokes-Gleichung in Schmiermittelnäherung erhaltene Gleichung für die Entwicklung des Filmprofils Gl. (4.32) wird benutzt, um eine lineare Stabilitätsuntersuchung eines dünnen Flüssigkeitsfilmes unter dem Einfluss molekularer Wechselwirkungen durchzuführen. Die Geometrie des auf zwei Dimensionen eingeschränkten Systems ist in Abb. 4.3 dargestellt. Der Druck $p(x)$ setzt sich aus dem Gasdruck p_0 , dem Laplacedruck p_L und dem Trennungsdruck Π zusammen [deGe85]:

$$p(x) = p_0 - \gamma \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} - \Pi(h(x)). \quad (4.45)$$

Eingesetzt in Gl. (4.32) erhält man für die zeitliche Entwicklung des Filmprofils:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{h(x)^3}{3\eta} \frac{\partial}{\partial x} \left(\gamma \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \Pi(h(x)) - p_0 \right) \right). \quad (4.46)$$

Um zu untersuchen, unter welchen Bedingungen die Lösung $h(x, t) = h_0$ stabil ist, wird die zeitliche Entwicklung einer kleinen Störung von h_0 betrachtet. Mit $h(x, t) = h_0 + h_1$ und $h_1/h_0 \ll 1$ erhält man:

$$\frac{\partial h_1}{\partial t} \approx -\frac{h_0^3}{3\eta} \left(\gamma \frac{\partial^4 h_1}{\partial x^4} + \frac{d\Pi}{dh} \frac{\partial^2 h_1}{\partial x^2} \right). \quad (4.47)$$

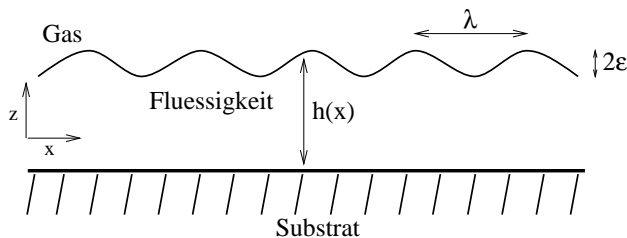


Abb. 4.3: Skizze eines dünnen Flüssigkeitsfilmes mit einer Störung der Oberfläche der Wellenlänge λ .

Der Ansatz $h_1(x, t) = \epsilon(t) \cos(kx)$ mit $\epsilon(t) = \exp(\beta t)$ liefert in Gl. (4.47) eingesetzt die Dispersionsrelation [RuJa73]

$$\beta = -\frac{h_0^3}{3\eta} \left(\gamma k^4 - k^2 \frac{d\Pi}{dh} \Big|_{h=h_0} \right). \quad (4.48)$$

Für $\beta \geq 0$ ist der dünne Film instabil mit der typischen Aufreißzeit von $\tau_R = 1/\beta$. Der Film ist stabil für $\beta \leq 0$. Dies bedeutet, dass der Film für $d\Pi/dh \leq 0$ immer stabil ist. Für $d\Pi/dh \geq 0$ ist der Film für Wellenzahlen $k < k_c$ instabil. k_c ergibt sich mit der Bedingung $\beta = 0$ aus Gl. (4.48):

$$k_c = \sqrt{\frac{1}{\gamma} \frac{d\Pi}{dh} \Big|_{h=h_0}}. \quad (4.49)$$

Die am schnellsten wachsende Mode (β ist maximal) hat die Wellenzahl $k_m = k_c/\sqrt{2}$ und eine Wellenlänge von $\lambda_m = 2\pi/k_m$, d.h.

$$\lambda_m = 2\pi \sqrt{2\gamma \left(\frac{d\Pi}{dh} \Big|_{h=h_0} \right)^{-1}}. \quad (4.50)$$

Sie hat eine typische Aufreißzeit $\tau_r = 1/\beta$ von

$$\tau_R = \frac{6\eta\gamma}{h_0^3} \left(\frac{d\Pi}{dh} \Big|_{h=h_0} \right)^{-2}. \quad (4.51)$$

Die Stabilitätsanalyse ist für rein apolare Wechselwirkung gut bekannt [Vrij66, RuJa73, BrDa89, BRS92, Mit193, ShRe96, Smor94]. Erweiterungen um zusätzliche polare Einflüsse existieren in [Chen84, MaJa88, Shar93, Shar93a]. Für apolare Systeme liefern nichtlineare Ausarbeitungen um eine Größenordnung nach unten korrigierte Werte für τ_R bei identischem λ_c [WiDa82, PrGa86, ShRu86, ShJa93]. Bei der nichtlinearen Modellierung der Kombination apolarer und polarer Wechselwirkungen unterschiedlichen Vorzeichens führen bestimmte Anfangsstörungen nicht zu einem Aufreißen des Filmes, sondern initiieren einen morphologischen Übergang zur Koexistenz eines sehr dünnen Filmes mit regelmäßig angeordneten Mikrotropfen [ShJa93, Shar93a].

Die Verdunstung konnte für die Betrachtung der Stabilität eines dünnen Filmes unter dem Einfluss molekularer Wechselwirkungen vernachlässigt werden. Ist der Film stabil, führt die Verdunstung zu einer gleichmäßigen Abnahme der Filmdicke (für die Diskussion der Instabilität durch Verdunstung siehe Anhang A). Ist der Film instabil, dann überwiegt die Änderung der Filmdicke durch konvektive Strömungen, die durch das exponentielle Wachstum der Störung hervorgerufen werden, über die Filmdickenänderung durch Verdunstung.

Kapitel 5

Lochbildung: Heterogene Nukleation *vs.* polare Oberflächeninstabilität

5.1 Geometrische Analyse der Experimente

Der Mechanismus des Aufreißens des Flüssigkeitsfilmes beim Entnetzen wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Um die Auswertung der Experimente an Kollagenfilmen in diesen Kontext einfügen zu können, werden die Ergebnisse der Experimente von REITER und JACOBS an Polystyrolfilmen (PS-Film) und von BISCHOF u.A. an Metallfilmen vorangestellt [Reit92, ShRe96, BSHL96, Jaco97, JHM97].

Für Polystyrol werden sowohl heterogene Keimbildung an Defekten als auch eine Oberflächeninstabilität unter dem Einfluss langreichweitiger Lifshitz- Van-der-Waals-Wechselwirkungen als mögliche Lochbildungsmechanismen diskutiert. Einerseits wird die beobachtete h^{-4} Filmdickenabhängigkeit der Dichte der Löcher kurz nach ihrer Bildung als Indiz für das Auftreten der Instabilität gewertet. Diese Proportionalität entspricht der vorhergesagten quadratischen Abhängigkeit der Wellenlänge der am schnellsten wachsenden instabilen Mode von der inversen Filmdicke¹. Andererseits wurde durch integralgeometrische Methoden nachgewiesen, dass die Löcher im PS-Film zufällig verteilt sind. Da eine Instabilität sich wie bei der spinodalen Entmischung in einer Nahordnung der Löcher mit der Wellenlänge der instabilen Mode äußern sollte, weist dies auf eine Keimbildung an zufällig verteilten Defekten hin. Da außerdem die Lochbildung durch Reduzierung des Umgebungsdruckes unterdrückt wird, konnten Gaseinschlüsse im PS-Film als die ausschlaggebenden Defekte identifiziert werden.

Beide diskutierten Mechanismen wurden bei der Entnetzung flüssiger Metallfilme von Glassubstraten nachgewiesen. Aufgedampfte, unter 100 nm dicke Goldfilme werden durch einen Kurzzeitlaserimpuls geschmolzen. Das flüssige Metall entnetzt das Glassubstrat in einem kurzen Zeitfenster bevor es wieder erstarrt, dabei die Entnetzungsstruktur konservierend. Neben kreisrunden Löchern, die heterogener Nukleation zugeordnet werden, tre-

¹Gl. (4.36) in Gl. (4.50) eingesetzt, ergibt für $A > 0$ die reelle Wellenlänge

$$\lambda_{ap} = 2\pi \sqrt{\frac{4\pi\gamma}{A}} h^2 = 2\sqrt{2\pi} \frac{h^2}{h_A}. \quad (5.1)$$

h_A ist die typische Länge für die Van-der-Waals-Wechselwirkung $h_A = \sqrt{A/2\pi\gamma}$.

ten oberhalb einer bestimmten Schwelle der Energiedichte des Lasers kleine unregelmäßig geformte Löcher auf. Diese besitzen eine Dichte $\sim h^{-4}$ und eine Nahordnung der Wellenlänge λ . Letzteres wurde durch die Bestimmung der Paarkorrelationsfunktion der Zentren der kleinen Löcher nachgewiesen. Außerdem konnten kurz unterhalb der Energieschwelle Oberflächenwellungen der identischen Wellenlänge λ nachgewiesen werden. Diese Indizien weisen auf spinodales Entnetzen aufgrund langreichweitiger Lifshitz-Van-der-Waals-Wechselwirkungen als Mechanismus für die Entstehung der kleinen Löcher hin. Die Preparationsmethoden für Polystyrolfilme und Metallfilme beschränken die Versuche auf Filmdicken über 10 nm.

Im Gegensatz zu diesen, bei konstanter Filmdicke durchgeführten Versuchen, wird bei der Entnetzung von wässrigen Kollagenlösungen die Filmdicke durch die Verdunstung kontinuierlich reduziert. Als Ergebnis entsteht ein Ensemble von Löchern, deren Wachstum bei verschiedenen Filmdicken begann und die sich in ihrer Entwicklung gegenseitig beeinflusst haben. Über die Veränderung der Luftfeuchtigkeit kann die typische Zeit für die Verdunstung im Vergleich zu den typischen Zeiten für Lochbildung und Lochwachstum verändert werden. Dies erlaubt den Flächenanteil zu verändern, den Löcher, die bei bestimmten Filmdicken gebildet wurden, an der Gesamtfläche haben. Damit ist es implizit möglich, Entnetzung bei Filmdicken unter 10 nm zu untersuchen. Die Auswertung der Experimente zeigt, dass Lochbildungsmechanismen, die bei verschiedenen Filmdicken aktiv sind, klar unterschieden werden können.

Die linke Seite von Abb. 5.1 zeigt eine Serie von Kollagenfilmen, die bei verschiedenen Luftfechtigkeiten H bei konstanter Kollagenkonzentration $C = 0.2$ mg/ml erzeugt wurden. Mit anwachsendem H wird ein Übergang von fast kreisförmigen Löchern, die in ein homogenes Muster kleiner Löcher eingebettet sind, zu voll entwickelten polygonalen Netzwerken beobachtet. Um diesen Übergang zu quantifizieren, ist im rechten Teil von Abb. 5.1 die Verteilung des Anteils von Löchern einer bestimmten Klasse von Durchmessern an der Gesamtfläche dargestellt².

Diese flächengewichtete Durchmesserverteilung zeigt bei $H = 15\%$ zwei deutlich getrennte Maxima bei 50 nm und 400 nm. Die Position des zweiten Maximums verschiebt sich mit Zunahme der Luftfeuchtigkeit H in Richtung größerer Durchmesser. Gleichzeitig wächst die Höhe der Wülste um diese Löcher von 3 nm auf ungefähr 8 nm an. Beide Tendenzen zeigen, dass die Wachstumszeit der großen Löcher mit Zunahme von H anwächst³. Das Maximum bei 50 nm verändert seine Position nicht. Seine Höhe schrumpft mit zunehmender Luftfeuchtigkeit bis es bei etwa $H = 80\%$ völlig verschwindet.

²Diese spezielle Darstellung wurde gewählt, da sie die Anzahl der wenigen großen Löcher gegen die der sehr vielen kleinen Löcher nicht vernachlässigt.

³Die genauere Untersuchung und Modellierung dieses Teils der Verteilung erfolgt in Kap. 6.3.

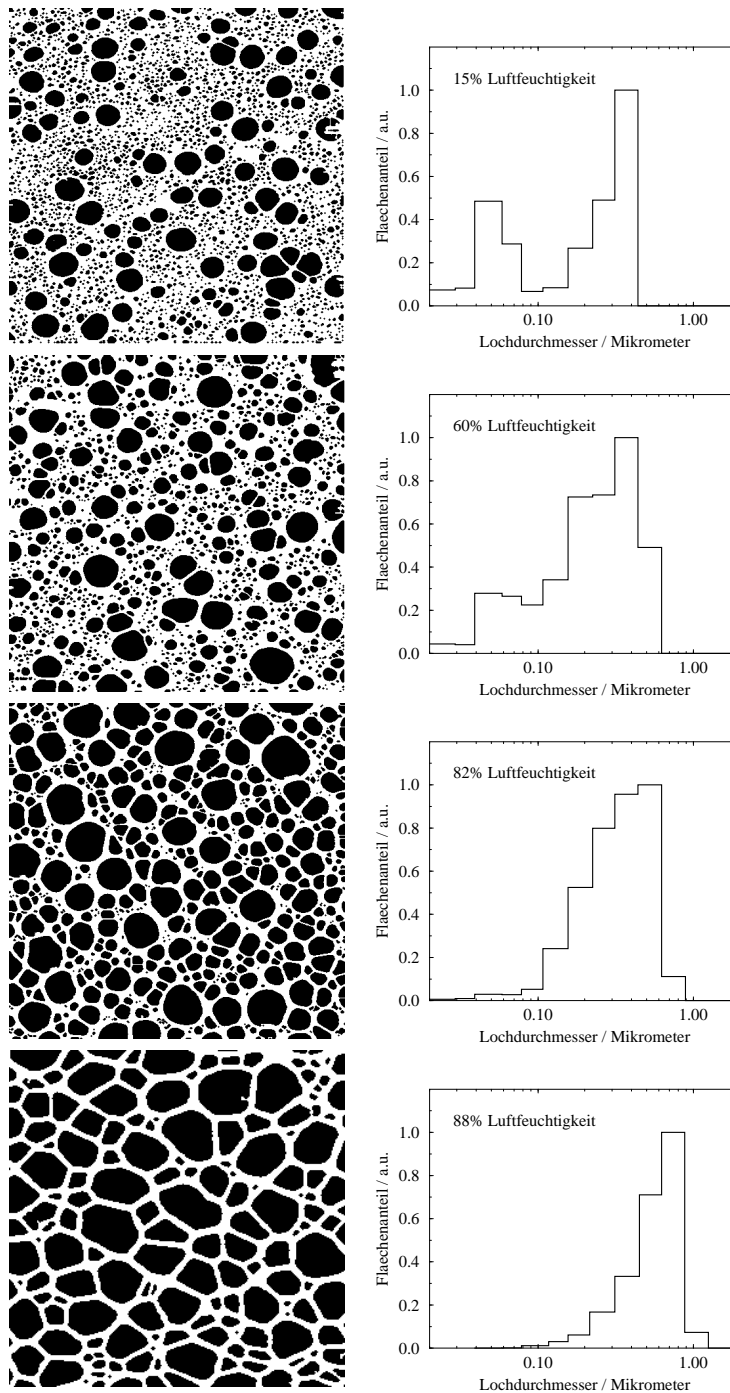


Abb. 5.1: Serie von Kollagenfilmen für verschiedene Luftfeuchtigkeiten bei $C = 0.2 \text{ mg/ml}$. Links sind die, durch die Bildverarbeitung aus den SFM-Bildern hervorgegangenen, binären Bilder ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$ Ausschnitte der analysierten Proben) und rechts die zugehörigen flächengewichteten Durchmesserverteilungen abgebildet. Der Durchmesser ist logarithmisch aufgetragen.

Die Bimodalität bei $H = 15\%$ und das differenzierte Verhalten der beiden Peaks bei Veränderung der Luftfeuchtigkeit geben einen klaren Hinweis auf die Wirkung zweier

Lochbildungsmechanismen, die bei unterschiedlichen Filmdicken aktiv sind. Die im Folgenden begründete Hypothese ist, dass die großen Löcher kontinuierlich durch heterogene Nukleation an Defekten gebildet werden, während die kleinen Löcher durch eine Instabilität der Filmoberfläche unter dem Einfluss kurzreichweitiger polarer Wechselwirkungen bei Filmdicken unter 10 nm entstehen.

Bei hoher Luftfeuchtigkeit ist die Verdunstungsrate gering. Dies führt dazu, dass Löcher, die in frühen Stadien der Verdunstung nukleiert werden, viel Zeit zum Wachsen haben. Damit okkupieren sie die gesamte verfügbare Fläche, bevor die Filmdicke zwischen den Löchern unter 10 nm absinkt. Im Ergebnis entsteht ein gleichmäßiges polygonales Netzwerk. Ist dagegen die Luftfeuchtigkeit H sehr niedrig, ist die Verdunstungsrate hoch und die frühzeitig nukleierten Löcher haben die Fläche noch nicht ausgefüllt, wenn die Filmdicke unter 10 nm fällt. Damit kann die Oberflächeninstabilität für die Bereiche noch intakten Filmes wirksam werden. Die kreisrunden großen Löcher werden somit in ein feines Netzwerk eingebettet. Im Übergangsbereich zwischen den zwei Grenzfällen wird mit steigender Luftfeuchtigkeit die Fläche, die bei Filmdicken um 10 nm noch nicht von heterogen nukleierten Löchern eingenommen ist, stetig kleiner. Deshalb schrumpft der 50 nm-Peak und verschwindet schließlich ganz.

Nach dieser qualitativen Erklärung des Übergangs von bimodalen zu unimodalen Netzwerken, werden deren geometrische Eigenschaften untersucht. Zu diesem Zweck wurde die Paarkorrelationsfunktionen (PCF) der Schwerpunkte aller Löcher für verschiedene Proben bestimmt. Bei Betrachtung der PCF für den Kollagenfilm bei $H = 15\%$ aus Abb. 5.1 ist eine Nahordnung zu erkennen (Abb. 5.2 a). Die PCF besitzt eine starke Anfangsüberhöhung von $g(r_0) = 1.7$ bei $r_0 = 50$ nm und fällt dann mit weiteren angedeuteten Maxima bei $r_2 = 2r_0$ und $r_4 = 3r_0$ auf Eins ab. Bereits die Existenz eines zweiten Maximums ist ein Indiz für eine vorhandene Nahordnung [StSt92], Das r_0 der PCF stimmt mit dem Ort des Maximums der flächengewichteten Durchmesservertelung in Abb. 5.1 überein.

Der gleichmäßige Abstand zwischen den Maxima deutet auf eine typische Wellenlänge der Instabilität von $\lambda_{exp} \approx 50$ nm hin. Ein Maß für die Ausprägung der Nahordnung ist nach STOYAN die Differenz der Höhen des ersten Maximums $g(r_0)$ und des ersten Minimums $g(r_1)$ geteilt durch die Differenz der zugehörigen Radien: [StSt92]

$$M = \frac{g(r_0) - g(r_1)}{r_1 - r_0}. \quad (5.2)$$

Dieses Maß ist jedoch ungünstig, da die Längenskale des Punktfeldes direkt eingeht. Hier werden anstelle der Radien, die mit r_0 normierten Radien genutzt. Das Nahordnungsmaß $K = Mr_0$ ist für die diskutierte Probe $K = 0.5$. Die Überlagerung der Nahordnung mit dem langsamen Abklingen des ersten Maximums kann zwei Ursachen haben. Erstens wer-

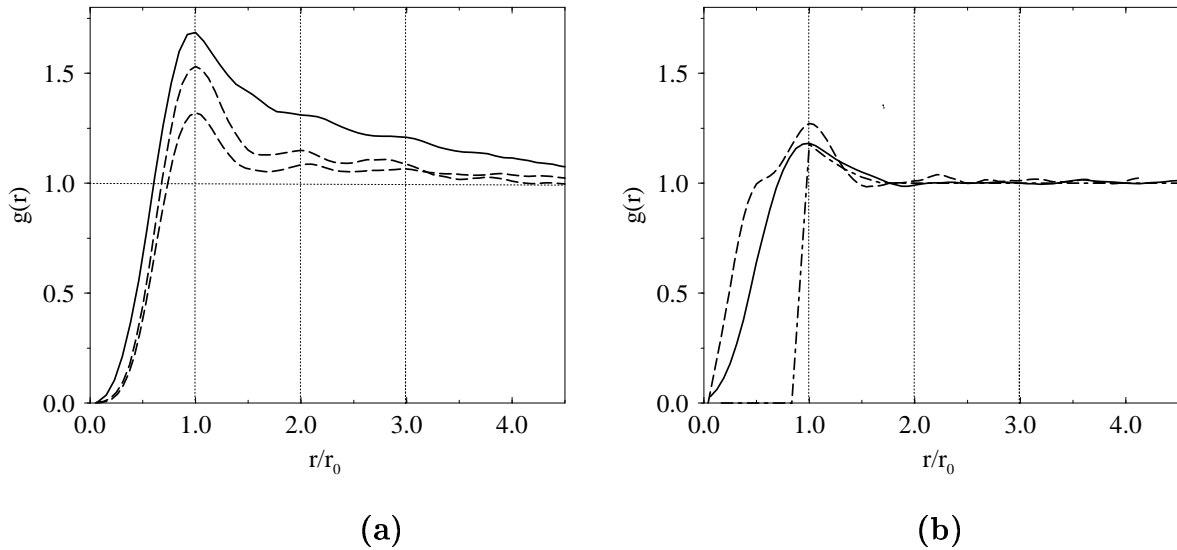


Abb. 5.2: Paarkorrelationsfunktionen (PCF) der Lochschwerpunkte. Die Abstände sind auf das erste Maximum normiert. (a) Bimodale Netzwerke für denaturiertes Kollagen (gestrichelte Linie) und Kollagen (durchgezogene Linie) auf HOPG (jeweils $H = 15\%$, $C = 0.2 \text{ mg/ml}$). (b) Unimodales Netzwerk für Kollagen (durchgezogene Linie, $H = 82\%$; gestrichelte Linie, $H = 88\%$) und modellierte hard-core Poisson-Verteilung von Punkten (Strich-Punkt-Linie).

den alle großen und kleinen Löcher ausgewertet. Die relative Anzahl der großen Löcher ist zwar gering, es gehen aber ihre Abstände zu allen kleinen Löchern ein. Insbesondere die erste 'Schale' von kleinen Löchern um die großen Löcher liegt im Abstandsbereich von 100 nm bis 250 nm und kann die PCF zwischen $r = 2r_0$ und $r = 5r_0$ beeinflussen. Zweitens ist die typische Länge der Korrelation mit 50 nm kleiner als die Länge der Kollagenmoleküle (300 nm), welche die Entnetzungsstrukturen abbilden. Die Moleküle werden diese deshalb in ihrer Ausbildung behindern. Um das zu überprüfen, wurden Versuche mit denaturiertem Kollagen durchgeführt. Diese Moleküle sind nicht steif sondern verknäult und sollten die Ausbildung der Nahordnung weniger behindern.

Bei $H = 15\%$ werden wie bei Kollagenfilmen große Löcher gefunden, die in einem feinen Netzwerk eingebettet sind (siehe Abb. 3.3 a). Der optische Eindruck, dass die kleinen Löcher regelmäßiger als bei KF angeordnet sind, wird durch die PCF für zwei Proben bestätigt (Abb. 5.2 a). Die Anfangsüberhöhung ist geringer als bei KF, dafür ist das Maximum schärfer und die Folgemaxima sind prononcierter. Das Maß für die Nahordnung ist mit $K = 0.7$ und $K = 0.5$ größer als bzw. gleich dem für Kollagen. Die Wellenlängen r_0 sind 53 nm und 60 nm.

Zum Vergleich wurde die PCF auch für alle Lochschwerpunkte der Proben bei $H = 82\%$ und 88% bestimmt (Abb. 5.2 b). Nach geringen Anfangsüberhöhungen von $g(r_0) =$

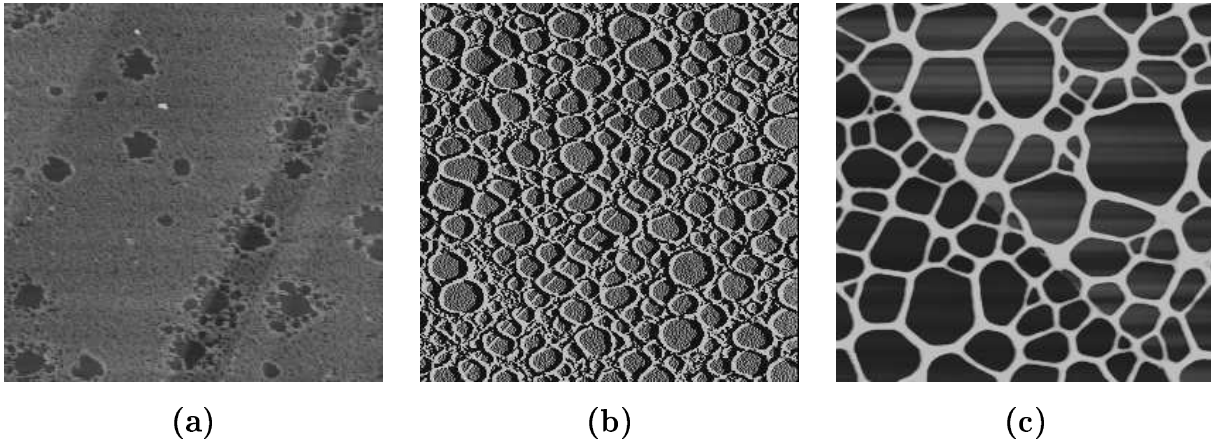


Abb. 5.3: *Heterogene Lochbildung an Stufen im HOPG. (a) Denaturiertes Kollagen: $C = 0.2 \text{ mg/ml}$, Raumluftfeuchtigkeit, $4 \times 4 \mu\text{m}^2$. (b) Kollagen: $C = 0.5 \text{ mg/ml}$, $H = 90.3\%$, $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$. Im abgebildeten Phasenbild ist die Stufe sehr gut zu erkennen. Rechts der Stufe ist der tiefere Teil. (c) Kollagen: $C = 0.5 \text{ mg/ml}$, $H = 90.3\%$, $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$.*

1.20 und $g(r_0) = 1.25$ ($r_0 = 156 \text{ nm}$ bzw. $r_0 = 466 \text{ nm}$) fällt die PCF ohne bzw. mit einem sehr schwach ausgeprägten Minimum auf Eins ab. Dies entspricht nahezu der PCF einer *hard-core* Poisson Verteilung von Punkten (ebenfalls Abb. 5.2 b, [Wend96]). Diese steigt für Radien größer als der *hard-core* Radius steil bis auf $g(r_0) = 1.2$ an und fällt dann wie die experimentelle Verteilung auf Eins ab. Der *hard-core* der Modellverteilung wird bei den heterogen nukleierten Löchern durch einen *soft-core* ersetzt, wie er auch bei anderen Systemen beobachtet wird [StSt92]. Die untere Abschneidelänge, die bei der *hard-core* Poisson-Verteilung zur Anfangsüberhöhung führt, wird ersetzt durch den kritischen Radius der Keimbildung, der sich mit der Filmdicke verändert. Die sich verändernde Abschneidelänge ergibt eine *soft-core* Poisson-Verteilung.

Die Nutzung der geometrischen Anordnung der Lochschwerpunkte der finalen Struktur zur Charakterisierung der Lochbildung setzt voraus, dass sich das Ensemble der Löcher von der Nukleation bis zur Flächenausfüllung nur durch das Wachstum der einzelnen Löcher verändert. Die Koaleszenz von Löchern, die bei Polystyrolfilmen beobachtet wird, hat für Kollagenfilme keine Bedeutung, da die Kollagenmoleküle die Entnetzungsstrukturen mechanisch stabilisieren. Diese Arbeitshypothese wird im Folgekapitel anhand des Vergleichs der Kollagennetzwerke mit anderen Netzwerken bestätigt (Kap. 6.1).

5.2 Modellbetrachtungen

Was sind die Ursachen der heterogenen Keimbildung? Stufenlinien der HOPG Oberfläche sind ein Beispiel topographischer Defekte des Substrates, die zu konvektiven Strömungen im Flüssigkeitsfilm führen können. Diese induzieren dann die Bildung von Löchern.

Stufen mit Höhen zwischen 0.3 nm (eine Monolage) und mehreren Nanometern entstehen zwischen benachbarten Terrassen beim Spalten des Substrates. In Abb. 5.3 a verlaufen drei Stufen von links unten nach rechts oben. An der höchsten der Stufen (stärkster Grauwertkontrast) ist eine Häufung von Löchern zu erkennen. Ihre Zentren liegen unterhalb der Stufe wie bei den meisten an Stufen nukleierten Löchern. Abb. 5.3 b und Abb. 5.3 c zeigen eine von links unten nach rechts oben bzw. eine von links oben nach rechts unten verlaufende Stufe. Auch bei den Netzwerken ist die Lochdichte entlang der Stufen höher als auf dem Rest der Probe. Da eine Stufe eine konstante Höhe besitzt, spürt der Film die Stufe entlang ihrer gesamten Länge gleichzeitig. Das führt zu gleichzeitiger Lochbildung und somit zu den beobachteten identischen Lochgrößen entlang einer Stufe.

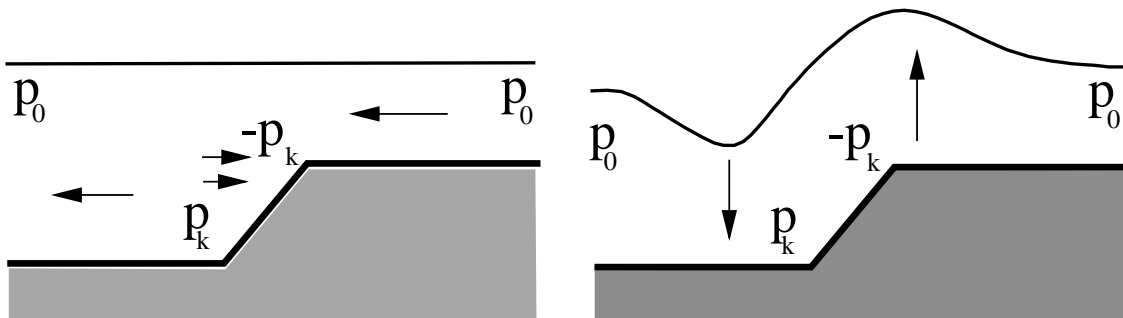


Abb. 5.4: Veränderung des Filmprofils durch eine Stufe im Substrat. Links sind durch Pfeile die durch Druckgradienten hervorgerufenen Flüssigkeitsströmungen symbolisiert. Rechts dagegen zeigen die Pfeile die Richtungen der resultierenden Bewegungen der Filmoberfläche.

An der Stufe ist die Grenzfläche zwischen Flüssigkeitsfilm und Substrat stark gekrümmt. An der unteren Kante entsteht durch die negative Krümmung ein positiver Laplacedruck p_k , der den lokalen Druck $p_0 + p_k$ über den mittleren Druck in der Flüssigkeit p_0 anhebt. An der oberen Kante entsteht der Druck $p_0 - p_k < p_0$ (siehe Abb. 5.4). Die Druckgradienten rufen nach Gl. (4.30) eine konvektive Strömung hervor. Diese führt zu einer Veränderung des Höhenprofils des Filmes. Der Film unterhalb der Stufe wird dünner, der oberhalb der Stufe dicker. Damit ist die Lochbildungswahrscheinlichkeit unterhalb der Stufe größer als oberhalb (Abb. 5.3).

Neben topographischen Defekten können die Kollagenmoleküle in der Lösung als Defekte wirken. Sie entsprechen Störungen der 'kontinuierlichen' Flüssigkeit auf der Längenskala von 300 nm. Sie können die Lochbildung initiieren. Dafür spricht, dass die Lochbildung erst einsetzt, wenn die Filmdicke in den Bereich von mehreren hundert Nanometern kommt. Dies ist eine Schlussfolgerung aus den beobachteten maximalen Lochgrößen ($\approx 1 \mu\text{m}$). Die Hypothese wird außerdem durch den beobachteten monotonen Anstieg der Lochdichte mit der Kollagenkonzentration gestützt (Abb. 5.5). Diese Abhängigkeit ist,

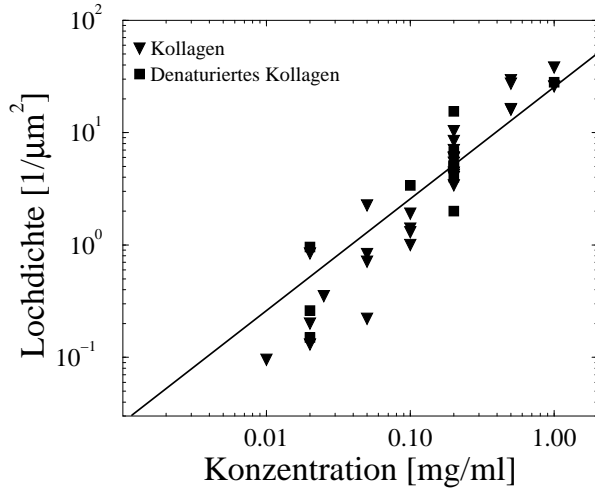


Abb. 5.5: Die Abhängigkeit der Dichte der heterogen nukleierten Löcher von der Molekülkonzentration in der Ausgangslösung für Kollagen und denaturiertes Kollagen. Zum Vergleich ist die Gerade mit dem Anstieg Eins eingezeichnet.

trotz der Streuung der Werte deutlich erkennbar. Systematische Unterschiede zwischen Kollagen und denaturiertem Kollagen sind nicht erkennbar.

Das Auftreten der Oberflächeninstabilität bei Filmdicken unter 10 nm wird mit dem in Kap. 4.5 vorgestellten hydrodynamischen Formalismus erklärt. Betrachtet wird ein dünner Wasserfilm auf Graphit. Er besitzt eine effektive Viskosität, die durch das Kollagen hervorgerufen wird. Es wird angenommen, dass dieses sonst keinen Einfluss auf den ablaufenden Prozess hat. Benutzt man für den Trennungsdruck Π die Aufteilung, in einen apolaren und einen polaren Anteil Gl. (4.43):

$$\Pi(h) = 2S_{ap} \frac{d_0^2}{h^3} + \frac{S_p}{l} e^{\left(\frac{d_0-h}{l}\right)}, \quad (5.3)$$

kann er vollständig durch den gemessenen Kontaktwinkel θ_E und die Hamaker-Konstanten von Wasser A_{WW} und Graphit A_{GG} charakterisiert werden. Die Wechselwirkungslänge des polaren Anteils l ist 0.6 ± 0.2 nm [Shar93]. Der gesamte Spreitungskoeffizient S der sich additiv aus apolarem und polarem Anteil zusammensetzt [Shar93]

$$S = S_{ap} + S_p, \quad (5.4)$$

wird mit der aus den Gln. (2.1) und (2.5) erhaltenen Relation

$$S = \gamma (\cos \theta - 1) \quad (5.5)$$

berechnet. Bestimmt man die Hamaker-Konstante des Luft – Wasserfilm – Graphit Systems mit Hilfe der Summenregel Gl. (4.38) aus A_{WW} und A_{GG} , erhält man S_{ap} aus $S_{ap} = -A/12\pi d_0^2$ (Gl. 4.41). Nun liefert Gl. (5.4) S_p . Der Trennungsdruck $\Pi(h)$ ist dann mit Gl. (5.3) vollständig gegeben. Mit den Parametern des experimentellen Systems ($\theta = 75^\circ$, $\gamma = 72.2 \times 10^{-3}$ N/m, $A_{WW} = 4.38 \times 10^{-20}$ Nm, $A_{GG} = 47.0 \times 10^{-20}$ Nm [Viss72, Hunt92]) sind die Spreitungskoeffizienten: $S = -53 \times 10^{-3}$ N/m, $S_{AP} = 106 \times 10^{-3}$ N/m und

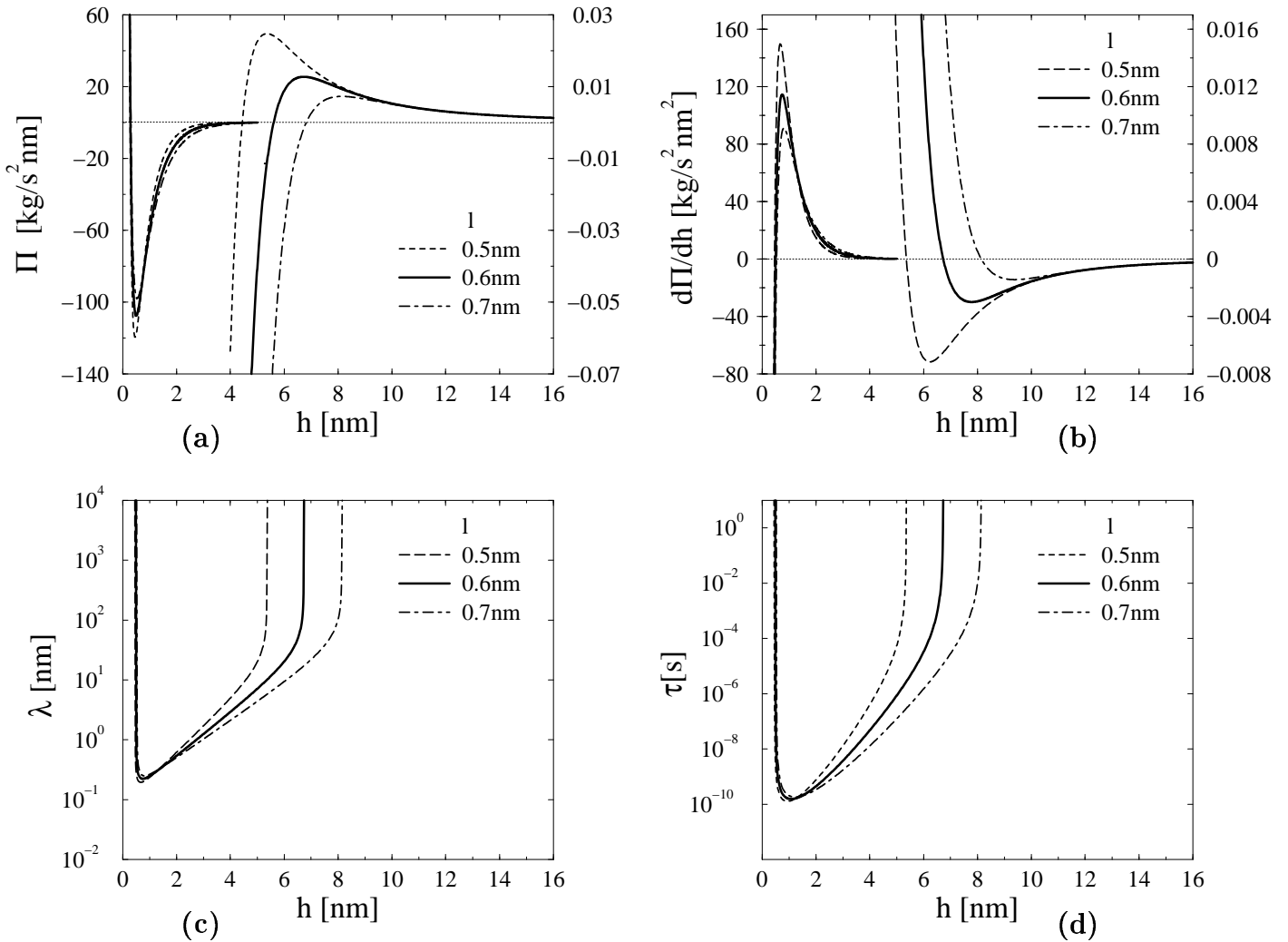


Abb. 5.6: Abhängigkeiten von der Filmdicke h für verschiedene Werte der Wechselwirkungslänge l : (a) Trennungsdruck Π , (b) Ableitung des Trennungsdruckes $d\Pi/dh$, (Bei diesen zwei Abhängigkeiten sind verschiedene Abschnitte der Kurven auf unterschiedlichen Skalen abgebildet. Die Unterteilungen der rechten Achsen gelten für die jeweils rechts liegenden Kurven.) (c) Wellenlänge der schnellsten Mode der Instabilität λ_m , (d) Aufreißzeit der schnellsten Mode τ_R .

$S_P = -159 \times 10^{-3}$ N/m. Der Verlauf des Trennungsdruckes Π mit Veränderung der Filmdicke ist in Abb. 5.6 a für verschiedene Werte für l dargestellt. Π wächst unter dem Einfluss der apolaren Wechselwirkung bis die Filmdicke unter 10 nm absinkt. Dann beginnen die polaren Wechselwirkungen Einfluss zu gewinnen, $\Pi(h)$ erreicht sein Maximum und der Anstieg $d\Pi/dh$ wird positiv (Abb. 5.6 b). Für $d\Pi/dh \geq 0$ wird der Film instabil (siehe Kap. 4.5).

Der apolare Anteil wirkt hier stabilisierend ($S_{ap} > 0$), während der polare Anteil den Film destabilisiert ($S_a < 0$). Der destabilisierende Teil dominiert für Filmdicken unter

einer kritischen Filmdicke h_c mit $d\Pi/dh|_{h=h_c} = 0$. Für l zwischen 0.5 und 0.7 nm liegt h_c zwischen 5 nm und 8 nm (Nullstellen in Abb. 5.6 b). Die treibende Kraft der Instabilität wächst exponentiell mit sinkender Filmdicke $h < h_c$ und führt zu einem exponentiellen Abfall von Π und einem exponentiellen Anstieg von $d\Pi/dh$.

Die Wellenlänge der schnellsten Mode $\lambda_m(h)$ der für $d\Pi/dh \geq 0$ existierenden Instabilität sinkt nach Gl. (4.50) exponentiell mit abnehmender Filmdicke (Abb. 5.6 c). Dies gilt ebenfalls für die typische Aufreißzeit $\tau_r(h)$ (Gl. (4.51), Abb. 5.6 d). Für alle betrachteten l sinkt τ_r innerhalb eines Zehntel Nanometers Filmdickenabnahme unter h_c auf 10^{-2} s bis 10^{-4} s, um dann mit sinkender Filmdicke langsamer weiter abzusinken. Damit wird $\tau_r(h)$ für $h \approx h_c$ viel kleiner als die verbleibende Verdunstungszeit. Die Instabilität wird damit der schnellste Prozess und führt im Vergleich zur Verdunstung nahezu instantan zum Aufreißen des Filmes unter dem Einfluss einer Störung der Wellenlänge $\lambda(h)$. Der Verlauf der Abhängigkeit $\lambda(h)$ ähnelt dem von $\tau_r(h)$. Die auftretende Wellenlänge wird also im Bereich des Knicks der Kurven liegen (je nach l zwischen 5 nm und 8 nm) und führt nahezu unabhängig von l zu einer Wellenlänge zwischen 10 nm und 100 nm.

Um eine Abschätzung für τ_r zu erhalten, wird die Viskosität der stark konzentrierten Lösung η benötigt, die nicht gemessen werden kann. Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeiten ist jedoch eine untere Grenze für η ausreichend, um eine Abschätzung für die Wellenlänge zu erhalten. Extrapoliert man die in Anhang A.3.2 gegebene Beziehung für geringe Kollagenkonzentrationen Gl. (A.3) auf Werte von 10 bis 20 Volumenprozent, die bei Filmdicken zwischen 5 nm und 10 nm auftreten, erhält man $\eta \approx 1000$ Pa s. Dieser Wert liegt den Rechnungen für Abb. 5.6 d zugrunde. Damit ist τ_r für Filmdicken zwischen 5 nm und 8 nm kleiner als die verbleibende Verdunstungszeit, die zwischen 0.01 s und 0.1 s liegt. Für $l = 0.6$ nm kann man die Wellenlängen auf den Bereich zwischen 20 nm und 80 nm einschränken, was mit den beobachteten Werten um 50 nm übereinstimmt.

Zur weiteren Absicherung des in diesem Kapitel vorgestellten Modells, das einen direkten Einfluss der Eigenschaften der Makromoleküle auf die Oberflächeninstabilität ausschließt, sind weitere Untersuchungen an wässrigen Lösungen anderer Makromoleküle nötig. Kandidaten sind DNA Moleküle und Huminsäuren. Sehr interessant wären in diesem Zusammenhang Versuche an Systemen mit destabilisierender apolarer und stabilisierender polarer Wechselwirkung.

Kapitel 6

Lochwachstum – Kollektives Bild

6.1 Vergleich mit Netzwerken anderer physikalischer Herkunft

Die geometrischen Eigenschaften polygonaler Entnetzungsstrukturen von Kollagenfilmen (KF) und von Polystyrolfilmen (PS) werden im Vergleich mit zweidimensionalen Seifenschäumen (ZS) betrachtet¹. Der Vergleich mit Seifenschäum bietet sich aus mehreren Gründen an. Es ist eines der in der Literatur am besten untersuchten Systeme. Damit liegen viele Daten mit einer guten Statistik vor. Die Triebkräfte für die Strukturevolution sind gut bekannt und verschieden von denen, die die Entwicklung der Entnetzungsstrukturen steuern. Deshalb können die Seifenschäume genutzt werden, um einen Blick von 'außen' auf die Entnetzungsstrukturen zu werfen, und so typische Eigenschaften dieser Netzwerke und ihre physikalischen Ursachen zu identifizieren.

Zu Beginn soll eine Auswahl der in Kap. 4.1 eingeführten topologischen und metrischen Verteilungen betrachtet werden. Die Verteilungen der Kantenzahlen, Zellflächen, Zellumfänge und Winkel zwischen den Kanten (Kantenwinkel) sind für je zwei Proben der verschiedenen physikalischen Systeme in Abb. 6.1 dargestellt. Die metrischen Verteilungen wurden auf ihre Mittelwerte normiert. Trotz der statistischen Schwankungen kann man feststellen, dass die Verteilungen eines physikalischen Systems 'sich gruppieren', d.h. sie sind sich ähnlicher als den anderen Verteilungen. Dabei sind die Unterschiede bei den Kantenzahlen und den Kantenwinkeln betonter als bei den Zellumfängen und Zellflächen². Um dies zu quantifizieren, werden die Größen erster und zweiter Ordnung untersucht. Die Mittelwerte der Verteilungen (Gl. 4.1) sind für einen Vergleich nicht relevant. Netz-

¹Es werden im Folgenden verwendet: KF-Filme mit $C = 0.2$ mg/ml und $H = 88\%$ (oder erhöhter Raumluftfeuchtigkeit). Für die PS-Filme wurden Bilder aus [Reit93a, ShRe96] und unveröffentlichte, von G. Reiter zur Verfügung gestellte Bilder, analysiert. Die ZS-Netzwerke wurden ebenfalls selbst re-analysiert, um eine einheitliche Behandlung auch in den Details der Bildauswertung sicherzustellen. Dazu wurden Abbildungen aus [WeRi84, GAG90] und einige unpublizierte, die von J. Glazier zur Verfügung gestellt wurden, genutzt.

²Bezüglich der Kantenwinkel ist zu bemerken, dass dies nicht die Winkel sind unter denen sich die Kanten lokal in den Vertices treffen. Die ausgewerteten Winkel sind die, die man erhält wenn man die Vertices mit Geraden verbindet. Die Ursache dafür liegt in den Details der Bildverarbeitung. Dies wäre irreführend, wollte man die Physik eines Seifenschaums in der Nähe der Vertices untersuchen, gibt aber hier ein gutes Maß für den Vergleich von Netzwerken verschiedenen Ursprungs.

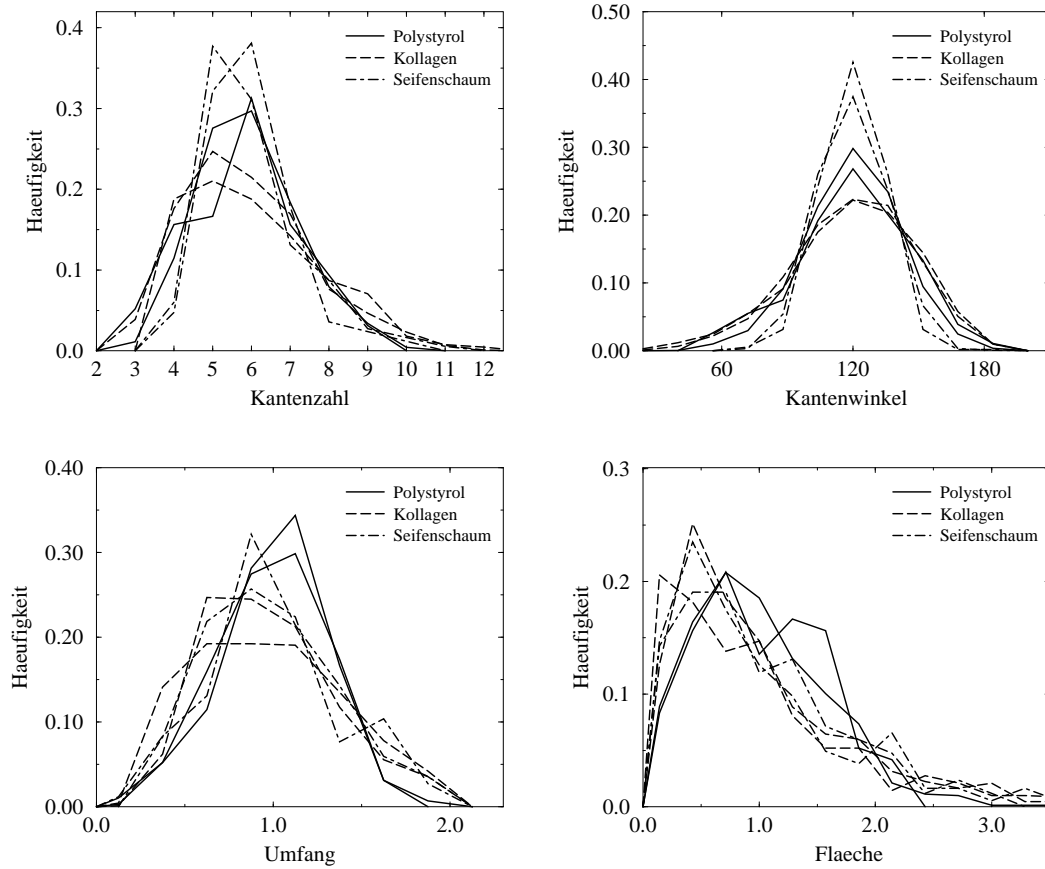


Abb. 6.1: Vergleich polygonaler Netzwerke, die das Ergebnis verschiedener Prozesse sind. Ausgewählt wurden neben den Kollagennetzwerken, Netzwerke die bei der Entnetzung von Polystyrolfilmen entstehen und zweidimensionaler Seifenschaum. (a) Verteilung der Kantenzahlen. (b) Verteilung der Kantenwinkel. (c) Verteilung der normierten Zellumfänge. (d) Verteilung der normierten Zellflächen.

werke, die lediglich dreifache Vertices enthalten, haben nach Gl. (4.6) eine mittlere Kantenzahl von $\langle n \rangle = 6$ und einen Mittelwert für die Kantenwinkel von 120° . Dies ist im Rahmen der für endliche Netzwerke auftretenden *finite-size* Effekte erfüllt. Die Mittelwerte der metrischen Größen bestimmen die Längenskalen der einzelnen physikalischen Systeme und sagen nichts über den Aufbau der Strukturen aus. Es gelingt jedoch schon mit den normierten zweiten Momenten (Gl. 4.2) die Verteilungen zu unterscheiden (Tabelle 6.1).

Nimmt man das zweite Moment der Kantenzahlverteilung μ_2^n als ein Maß für die Unordnung in der Struktur [WeRi84], stellt man fest, dass die Entnetzungsstrukturen ungeordneter als die Seifenschäume sind. Dabei sind die PS-Netzwerke geordneter als der Großteil der KF-Netzwerke. Zieht man jedoch auch die anderen zweiten Momente hinzu,

| Eigenschaft | Kollagen | Polystyrol | Seifenschaum |
|----------------|-------------|----------------|-----------------|
| μ_2^n | 2 – 5 | ≈ 2 | ≈ 1.4 |
| μ_2^l | 0.24 – 0.54 | ≈ 0.22 | 0.14 – 0.28 |
| μ_2^a | 0.4 – 1.5 | ≈ 0.3 | 0.4 – 1.2 |
| μ_2^p | 0.10 – 0.35 | 0.05-0.10 | 0.01 – 0.03 |
| μ_2^ω | 0.05 – 0.07 | 0.03 – 0.05 | ≈ 0.015 |

Tab. 6.1: Vergleich der zweiten Momente der charakterisierenden Verteilungen für Kollagenetzwerke, Polystyrolnetzwerke und Seifenschaum.

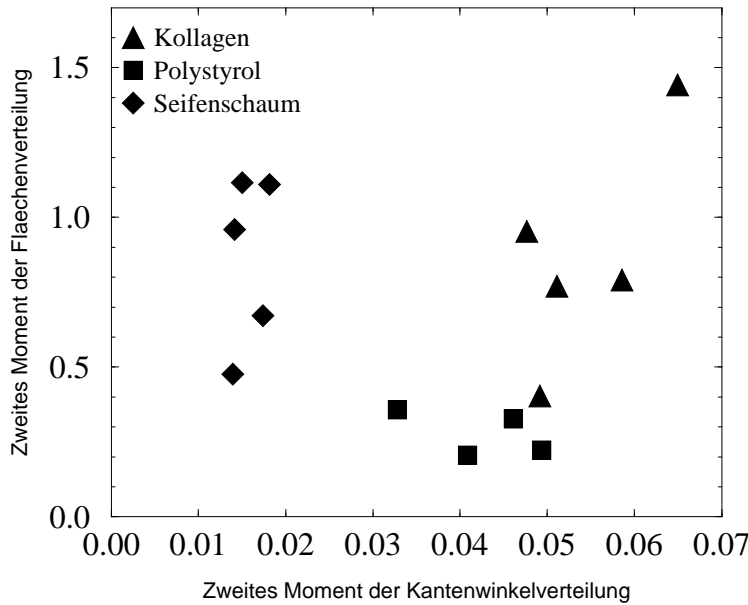


Abb. 6.2: Das zweite Moment der Verteilung der Zellflächen μ_2^a über dem zweiten Moment der Verteilung der Kantenwinkel μ_2^ω für Kollagenetzwerke, Polystyrolnetzwerke und Seifenschaum.

verschimmt diese klare Reihenfolge wieder. Für die zweiten Momente der Kantenwinkel μ_2^ω und der Zellumfänge μ_2^p ergibt sich das gleiche Bild wie für das zweite Moment der Kantenzahlen μ_2^n , während es sich für die zweiten Momente der Flächen μ_2^a und der Kantenlängen μ_2^l verschiebt. Für die letzten zwei Größen sind die Bereiche der verschiedenen Netzwerke nicht klar trennbar. Die Differenz im Verhalten der zweiten Momente zeigt bereits den unterschiedlichen Charakter der Netzwerke. Dies lässt sich deutlich erkennen, trägt man μ_2^ω über μ_2^a auf (Abb. 6.2). Die Entnetzungsmuster und die Seifenschäume okkupieren deutlich getrennte Gebiete der Ebene, während die Gebiete ineinander übergehen, die von KF-Netzwerken und PS-Netzwerken eingenommen werden. Das verschiedene Verhalten kann aus den Triebkräften der Strukturevolution heraus verstanden werden. Die Evolution eines Seifenschaums wird durch Druckunterschiede zwischen benachbarten Seifenblasen (Zellen des Netzwerkes) angetrieben [WeRi84]. Diese Differenzen, die sich

über den Laplacedruck in den Krümmungen der Seifenfilme (Zellkanten) widerspiegeln, werden durch Gasdiffusion ausgeglichen. Kleine Zellen, deren Wände stark gekrümmt sind, verfügen über einen hohen Innendruck und geben Gas an ihre größeren Nachbarn mit geringerem Innendruck ab. Da die Vertices sich im lokalen Gleichgewicht befinden, treffen sich die Zellkanten unter Winkeln, die nur wenig von 120° abweichen [StGl89]. Unter dieser Voraussetzung und mit der Annahme, dass die Netzkanten Kreisabschnitten entsprechen, lässt sich das Evolutionsgesetz für zweidimensionale Seifenschäume – das Von-Neumann-Gesetz – herleiten [WeRi84]:

$$\dot{a}_i \sim (n_i - 6). \quad (6.1)$$

\dot{a}_i ist die Rate der Flächenänderung der Zelle i und n_i ihre Kantenzahl. Das Gesetz, das bis auf kleine Abweichungen experimentell bestätigt wurde [Smit52, GGS87, GlSt89], besagt, dass Zellen mit mehr als sechs Kanten wachsen, während jene mit weniger als sechs Kanten schrumpfen. Zellen mit sechs Kanten verändern sich nicht. Verschwindet eine kleine Zelle, kommt es zu topologischen Veränderungen ihrer Nachbarzellen. Die Evolution ist ein kontinuierlicher *coarse-graining* Prozess. Für einen 'gealterten' Seifenschaum stellen sich stationäre Verteilungen der Netzwerkgrößen ein, lediglich die Längenskala verändert sich weiterhin [GAG90, GlWe92, Stav90, Stav93, Stav93a].

Hauptcharakteristikum dieser Entwicklung ist das Fehlen eines Ausgleichsprozesses für die Zellflächen. Die Evolution wird durch die Erhaltung der lokalen Gleichgewichtszustände an den Vertices getrieben. Im Ergebnis bleibt μ_2^a immer groß und μ_2^ω klein, wie man in Abb. 6.2 sieht. Man kann sagen, dass diese Konstellation Netzwerke charakterisiert, die sich in einem "Vertexgleichgewicht" befinden.

Die Evolution der PS-Netzwerke wird durch Lochbildung, Lochwachstum und Koaleszenz von Löchern bestimmt [Reit92, Reit93, ShRe96]. Die räumliche Anordnung der Löcher im Anfangsstadium entspricht einer Poisson-Verteilung [Jaco97]. Berühren sich zwei Löcher im Laufe des Wachstumsprozesses, dann reißt der Steg zwischen ihnen auf, die zwei Enden des zerrissenen Steges ziehen sich unter der Wirkung der Oberflächenspannung zurück und die Löcher koaleszieren. Die typische Zeit bis zum Aufreißen τ_s ist dem Radius des Stegquerschnitts proportional [BrRe92]³. Bis die Löcher die gesamte Fläche ausfüllen und die Stege zwischen ihnen ein polygonales Netzwerk bilden, kann die Anzahl der Löcher durch Koaleszenz bis auf ein Drittel zurückgehen [Reit93]. Das bedeutet, dass die Statistik

³In der zitierten Arbeit werden die Bedingungen für Instabilitäten ruhender Stege durch Betrachtungen zur elastischen Energie deformierter Kontaktlinien und zur viskos dissipierten Energie bestimmt. Hier wird der Fall der Stege mit halbkreisförmigem Querschnitt im viskosen Regime ([BrRe92], Abschnitt IIIa) herangezogen. In [BrRe92] werden diese Betrachtungen auf Instabilitäten sich bewegender Wülste übertragen, was den dynamischen Charakter dieser Instabilitäten verkennt.

des polygonalen Netzwerkes im Wesentlichen nicht die räumliche Verteilung der Löcher des Anfangsstadiums quantifiziert, sondern die durch Koaleszenz veränderte Anordnung. Wie wirkt sich die Koaleszenz von Löchern aus? Unter der Annahme, dass sich das gesamte Flüssigkeitsvolumen $V_i = \pi h r_i^2$, das beim Wachstum des kreisförmigen Loches i verdrängt wird, gleichmäßig auf die Wulst um das Loch verteilt (Umfang $p_i = 2\pi r_i$), ergibt sich für die Querschnittsfläche der Wulst q_i :

$$q_i = \frac{V_i}{p_i} = \frac{h}{2} r_i. \quad (6.2)$$

Bei der Berührung der Löcher i und j summieren sich die Anteile beider Löcher. Die Querschnittsfläche q_{ij} des Steges zwischen ihnen ist:

$$q_{ij} = q_i + q_j = \frac{h}{2} (r_i + r_j) = \frac{h}{2} d_{ij}, \quad (6.3)$$

wobei d_{ij} der Abstand der Lochzentren ist. Damit ist die Aufreißzeit der Stege zwischen zwei Löchern der Wurzel ihres Abstandes proportional. Das bedeutet, dass kleine Abstände durch Koaleszenz unterdrückt werden. Da durch diesen Prozess auch die Abstände eines Loches zu seinen verschiedenen Nachbarn aneinander angeglichen werden, wirkt Koaleszenz nicht nur ausgleichend auf die Lochabstände, sondern auch auf die Lochformen. Beides äußert sich in einer Verringerung der zweiten Momente der metrischen Verteilungen μ_2^a und μ_2^p . Dagegen gibt es keinen Prozess, der die Stege dazu bringt, sich als Ganzes zu bewegen und so die Kantenwinkel auszugleichen. Im Ergebnis findet man Strukturen mit kleinem μ_2^a und großem μ_2^p (Abb. 6.2). Hier kann der Begriff eines "Kantengleichgewichts" eingeführt werden. Dieses 'Gleichgewicht' äußert sich in der Entstehung von Stegen, die auf der Zeitskala des Lochwachstums stabil sind und erst in einem späteren Stadium durch die Rayleigh-ähnliche Instabilität in Tropfen zerfallen.

In diesem Kontext werden die Unterschiede zwischen den PS-Netzwerken und den KF-Netzwerken verständlich. Bei der Entwicklung der KF-Netzwerke werden die Stege durch die mechanische Stärke der Kollagenmoleküle stabilisiert (Abb. 3.6 a). Dadurch wird die Koaleszenz verhindert oder stark eingeschränkt. Dies verhindert auch den Zerfall der Stege des polygonalen Netzwerkes in Tropfen. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Kollagen, kann der Effekt für denaturiertes Kollagen bei Luftfeuchtigkeiten über 90% beobachtet werden, da diese Moleküle sich gegeneinander verschieben können und damit der Instabilität der Stege weniger Widerstand entgegensetzen (Abb. 3.6 c). Ein weiteres Argument für diese Interpretation ist die Tatsache, dass bei Kollagenkonzentrationen < 0.1 mg/ml auch für KF-Netzwerke Verdickungen und Verdünnungen der Stege auftreten. Bei dieser Konzentration sind die Zellen größer und damit die Netzkanten länger als $1 \mu\text{m}$. Sie besitzen mindestens die dreifache Länge der Kollagenmoleküle und so können diese sich innerhalb des Steges gegeneinander verschieben (Abb. 3.6 b).

Durch die verhinderte Koaleszenz sind die KF-Netzwerke kein Ergebnis einer von Energie-minimierung getriebenen Evolution, sondern Abbild der räumlichen Ausgangslochverteilung. Diese ist zufällig, wie in Kap. 5 gezeigt wurde. Weder die Vertices noch die Kanten sind in einem lokalen Gleichgewicht. Deshalb ist sowohl μ_2^a als auch μ_2^ω relativ groß.

Durch das Fehlen eines lokalen thermodynamischen Gleichgewichts kann im Gegensatz zu den Seifenschäumen [Rivi83, Rivi85] der in Kap. 4.1 vorgestellte Maximum-Entropie-Formalismus nicht verwendet werden, um die statistischen Verteilungen der Kantenzahlen oder Zellflächen zu bestimmen. Da das Ensemble der Ausgangslöcher sich durch Evolution nicht verändert, ist ein Mastergleichungs-Ansatz ebenfalls nicht angebracht. Jedoch können beide Ansätze für Ensemble von koaleszierenden Löchern, wie sie die PS-Netzwerke darstellen, durchaus zu Ergebnissen führen. Interessant wäre in diesem Zusammenhang, ob sich durch Koaleszenz von Löchern ein stationärer Zustand für die Verteilungen einstellt, wie es für das der Koaleszenz ähnliche Problem der Ostwald-Reifung der Fall ist ([KrSt95] und Ref. darin). Für eine Modellierung der KF-Netzwerke muss auf erweiterte Johnson-Mehl Modelle [Moel92, Moel96] zurückgegriffen werden. Eine Einlochnäherung zu diesem Modell wird in Kap. 6.2 eingeführt und in Kap. 6.3 auf die Konzentrations- und Luftfeuchtigkeitsabhängigkeit der Kollagennetzwerke angewandt⁴.

6.2 Vereinfachtes Nukleations-Wachstums-Modell

Ausgehend von der Aussage, dass die Löcher von mehreren hundert Nanometer Durchmesser durch heterogene Keimbildung an Defekten entstehen und ihr Ensemble sich nicht durch Koaleszenz entwickelt, wird ein Modell entworfen, um die Veränderung der Lochgrößenverteilung mit der Luftfeuchtigkeit H und der Kollagenkonzentration C zu beschreiben.

Soll die Evolution eines Ensembles von Löchern im Detail modelliert werden, muss ein Johnson-Mehl-Modell (JM-Modell, siehe Kap. 4.1) an die spezielle experimentelle Situation angepasst werden. Diese Anpassung betrifft die beiden wichtigsten Parameter des JM-Modells: die Abhängigkeit der Nukleationsrate von der Zeit und die Geschwindigkeit des Lochwachstums. Die in der Literatur verfügbaren Daten zu Netzwerken, die durch ein JM-Modell erzeugt wurden [Moel92, Moel96], sind für einen Vergleich nicht geeignet⁵. Die großen zweiten Momente der KF-Netzwerke lassen lediglich den Ausschluss eines

⁴Bevor die Details der Lochnukleation nicht genauer geklärt sind, ist der mit der Anpassung und Programmierung eines vollständigen Johnson-Mehl Modells verbundene Aufwand nicht zu rechtfertigen.

⁵Vergleicht man die zweiten Momente der Kantenzahlverteilung und der Zellflächenverteilung aus [Moel96] mit denen der experimentellen Netzwerke, um einen Wert für den Parameter β des JM-Modells abzuschätzen, erhält man widersprüchliche Aussagen über den Typ der Zeitabhängigkeit der Nukleationswahrscheinlichkeit.

Voronoi-Modells zu, welches von der gleichzeitigen Nukleation aller Löcher ausgeht. Hier wird ein vereinfachtes Modell entwickelt, das es erlaubt, die Abhängigkeit der Radienverteilung der Löcher von den experimentellen Parametern zu untersuchen. In erster Näherung kann der ablaufende Prozess als das Wachstum voneinander unabhängiger Löcher betrachtet werden. Diese konkurrieren um ein gemeinsames Reservoir an Fläche. Vernachlässigt wird dabei die direkte Wechselwirkung der Löcher untereinander. Dieses Nukleations-Wachstums-Modell ist eine Einlochnäherung zum Johnson-Mehl-Modell. Es umfasst die zwei miteinander konkurrierenden Prozesse der Lochnukleation und des Lochwachstums. Die Löcher werden mit einer von der Filmdicke h abhängigen Dichte $p(h)$ gebildet. Diese wird pro Zeit und intakter Filmfläche angegeben. Über die verdunstungsbedingte Zeitabhängigkeit der Filmdicke $h = h(t)$ ist sie zeitabhängig: $p = p[h(t)]$. Die zu einer Zeit t' gebildeten Löcher wachsen für Zeiten $t > t'$ mit der Geschwindigkeit v . Für die Bildung neuer Löcher steht durch das Wachstum vorher nukleierter Löcher immer weniger Fläche zur Verfügung. Die Dichte der pro Zeit gebildeten Löcher $n'(t)$ ist:

$$n'(t) = p(t) A(t), \quad (6.4)$$

wobei die intakte Filmfläche $A(t)$ die Gesamtfläche A_0 abzüglich der Fläche aller bereits gebildeter Löcher $A_L(t)$ ist:

$$A(t) = A_0 - A_L(t). \quad (6.5)$$

Normiert man die Dichte n' auf die Gesamtfläche A_0 erhält man die normierte Dichte $n(t)$:

$$n(t) = p(t) \left(1 - \frac{A_L(t)}{A_0} \right). \quad (6.6)$$

Die Fläche eines Loches, das zur Zeit t' gebildet wurde, ist durch $a(t) = \pi [r(t - t')]^2$ mit $r(t - t') = v \times (t - t')$ gegeben. Die Geschwindigkeit v wird nach Gl. (2.12) als unabhängig von der Filmdicke h angenommen. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit sich verändernden Viskosität wird vorerst vernachlässigt.

Da $A_L(t)$ von allen zu früheren Zeiten $t' < t$ gebildeten Löchern abhängt, ergibt sich für die Anzahl der zur Zeit t gebildeten Löcher $n(t)$ die Integralgleichung:

$$n(t) = p[h(t)] \left(1 - \pi v^2 \int_0^t n(t') (t - t')^2 dt' \right). \quad (6.7)$$

Die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Keimen in metastabilen Systemen ist proportional zu $\exp(-E/kT)$, wobei E die zu überwindende Energiebarriere ist. Fordert man, dass $p(t = 0) = n_0 = \exp(-E_0/kT)$, ist $p(t) = n_0 \exp((E_0 - E(t))/kT)$. Die Details der Abhängigkeit der Energie E von der Filmdicke und damit von der Zeit sind nicht bekannt. Sie werden durch die Art der Defekte und den detaillierten hydrodynamischen Mechanismus der Lochbildung bestimmt. Hier wird ein einfacher Ansatz für $\exp((E_0 - E(t))/kT)$

benutzt:

$$p(t) = n_0 \exp\left(\alpha \frac{h_0 - h(t)}{h(t)}\right). \quad (6.8)$$

α ist ein freier Parameter, der alle unbekanntes Proportionalitäten enthält. Er wird bei allen Rechnungen konstant gehalten. Der Ansatz erfüllt die zwei Forderungen $p(0) = n_0$ und $p(t)|_{h(t)=h_0} = \infty$. Die zweite Bedingung besagt, dass bei verschwindender Filmdicke die Nukleationsdichte unendlich wird. Für die Abhängigkeit der Filmdicke von der Zeit wird der lineare Ansatz $h(t) = h_0 - \nu' t$ benutzt, wobei ν' die Verdunstungsrate ist, die im Folgenden auf die Ausgangsfilmdicke normiert wird: $\nu = \nu'/h_0$. Damit ist die Nukleationsdichte:

$$p(t) = n_0 \exp\left(\alpha \frac{\nu t}{1 - \nu t}\right). \quad (6.9)$$

Es wurde angenommen, dass das Wachstum der Löcher die Dicke des intakten Filmes nicht beeinflusst. Dies ist zulässig, da die verdrängte Flüssigkeit sich in Wülsten um die Löcher sammelt. Deren Breite und Höhe wächst proportional zu $r^{1/2}$ und wird hier gegen den Lochradius r vernachlässigt. Gl. (6.7) mit Gl. (6.9) bestimmt die Lochgrößenverteilung in der Einlochnäherung. Schreibt man für $\pi \nu^2$ kurz $\bar{\nu}$ und beseitigt den Parameter n_0 durch Umnormierung von $n(t)$ und $\bar{\nu}$, erhält man:

$$n(t) = \exp\left(\alpha \frac{\nu t}{1 - \nu t}\right) \left(1 - \bar{\nu} \int_0^t n(t') (t - t')^2 dt'\right). \quad (6.10)$$

Sieht man von dem Fitparameter α ab, enthält das Modell nur noch zwei Parameter. Diese repräsentieren die mittlere Geschwindigkeit des Lochwachstums und damit die Konzentration der Ausgangslösung ($\bar{\nu}$) und die Verdunstungsrate und damit die Luftfeuchtigkeit der Umgebung (ν). Die Integralgleichung (6.10) wird durch iterative Summation numerisch gelöst. Man erhält die zeitabhängige Lochnukleationsdichte $n(t)$ und damit über die Beziehung $r = \nu t$ die Häufigkeitsverteilung der Lochradien $p(r)$ für die finale Struktur. Diese wird mit der Forderung $\int p(r) dr = 1$ normiert. Die so bestimmte Darstellung für jede einzelne Kurve entspricht einem Histogramm mit der Klassenbreite νt . Um die Ergebnisse für verschiedene Parameter miteinander vergleichen zu können, müssen die Histogramme der einzelnen Kurven auf eine identische Klassenbreite umnormiert werden. Die Nukleationsdichte zu Beginn der Lochbildung n_0 ist in der Modellgleichung nicht mehr explizit enthalten. Dies bedeutet, dass in allen Rechnungen die Nukleation bei derselben Filmdicke mit der identischen Dichte einsetzt. Im Folgenden werden nacheinander die Einflüsse der Luftfeuchtigkeit und der Kollagenkonzentration auf die Lochgrößenverteilung betrachtet.

6.3 Abhängigkeit der Strukturen von der Konzentration und der Luftfeuchtigkeit

Um die Abhängigkeit der Größenverteilung der heterogen nukleierten Löcher von der Luftfeuchtigkeit zu untersuchen, werden für die in Abb. 5.1 dargestellten Strukturen die Löcher mit einem Radius größer 50 nm ausgewertet. Ausschnitte der Radienverteilungen bei 60 %, 82 % und 88 % Luftfeuchtigkeit sind in Abb. 6.3 (links) dargestellt. Mit steigender Luftfeuchtigkeit nimmt das relative Gewicht großer Löcher zu, d.h. der Schwanz der Verteilung wird höher und länger (in der Abb. nicht gezeigt), während die Amplitude des Maximums kleiner wird. Das Maximum verschiebt sich langsam in Richtung größerer Radien. Die rechte Seite von Abb. 6.3 zeigt Radienverteilungen, die aus Gl. (6.10) bei Benutzung der im vorangehenden Unterkapitel beschriebenen Normierungsprozedur bestimmt wurden.

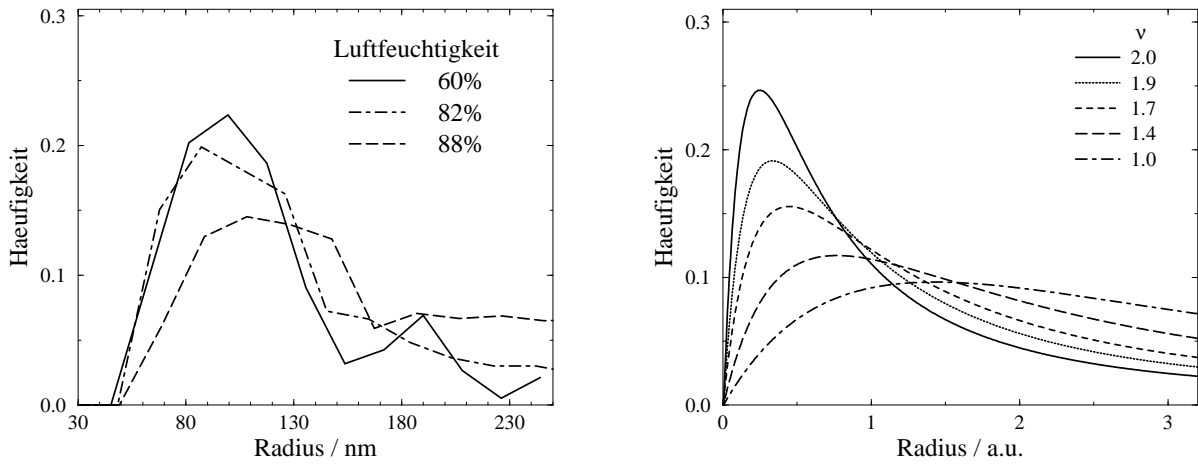


Abb. 6.3: Die Abhängigkeit der Lochradienverteilung von der Luftfeuchtigkeit. Um Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden alle Verteilungen auf den abgebildeten Ausschnitt und identische Klassenbreite normiert. Links sind experimentelle Kurven für drei verschiedene Luftfeuchtigkeiten gezeigt, während rechts theoretische Kurven abgebildet sind ($\alpha = 2$, ν ist in relativen Werten angegeben).

Die Kurve für $\nu = 2$ repräsentiert die doppelte Verdunstungsgeschwindigkeit wie die Kurve für $\nu = 1$ und steht damit für niedrigere Luftfeuchtigkeit. Damit zeigen die theoretischen Kurven qualitativ dieselben Abhängigkeiten von der Luftfeuchtigkeit wie die experimentellen. Der Anteil der großen Löcher nimmt mit sinkender Verdunstungsrate zu, die Verteilungen werden flacher und verschieben sich langsam hin zu größeren Radien. Der Vergleich zeigt, dass die beobachtete Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit durch das vereinfachte Nukleations-Wachstums-Modell qualitativ beschrieben werden kann.

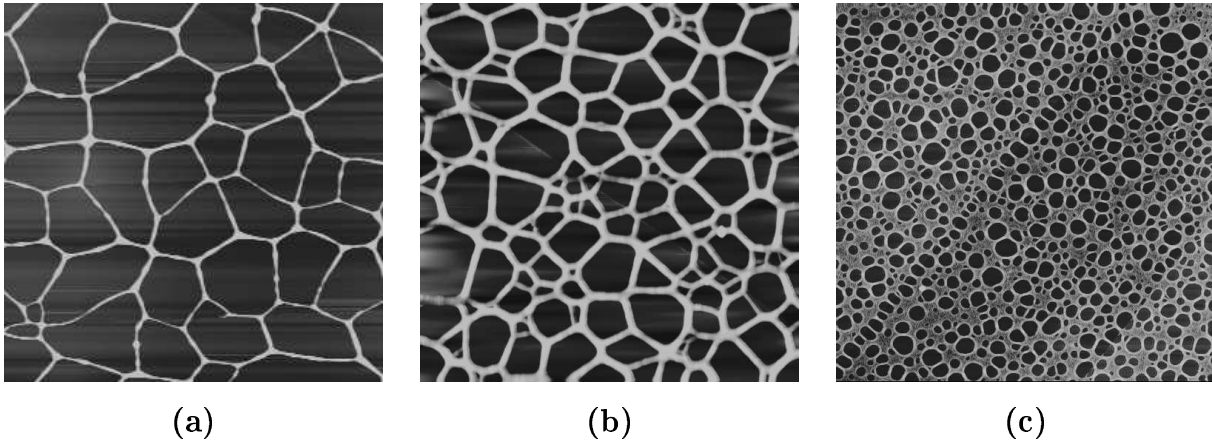


Abb. 6.4: Kollagennetzwerke für verschiedene Kollagenkonzentrationen bei der Luftfeuchtigkeit $H = 90 \pm 2\%$. (a) $C = 0.1 \text{ mg/ml}$, (b) $C = 0.2 \text{ mg/ml}$, (c) $C = 0.5 \text{ mg/ml}$, Ausschnitte $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

Auch bei der Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit wird davon ausgegangen, dass bei gleicher Ausgangsfilmstärke h_0 die gleiche Anzahl Löcher nukleiert wird. Ausschnitte der ausgewerteten Proben findet man in Abb. 6.4. Die Ergebnisse für die zugehörigen Lochradienverteilung sind in Abb. 6.5 (links) abgebildet. Für Konzentrationen $C < 0.1 \text{ mg/ml}$ und $C > 0.5 \text{ mg/ml}$ werden keine auswertbaren Netzwerke gefunden. Bei geringeren Konzentrationen überwiegen verzweigte Strukturen, während bei $C > 0.5 \text{ mg/ml}$ die Löchern in eine geschlossene Kollagenschicht eingebettet sind. Damit ist die Vergleichbarkeit mit den Netzwerken bei den anderen Konzentrationen nicht gewährleistet. Mit abnehmender Konzentration werden die Verteilungen flacher und breiter. Ihr Maximum verschiebt sich Richtung größerer Radien.

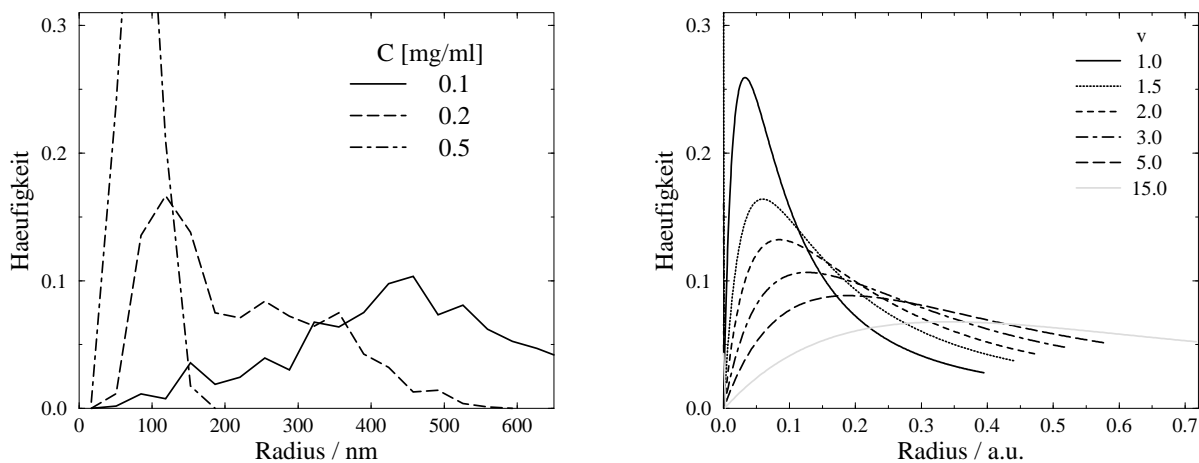


Abb. 6.5: Die Abhängigkeit der Lochradienverteilung von der Kollagenkonzentration. Der linke Teil zeigt die experimentellen Kurven für verschiedene Konzentrationen bei der Luftfeuchtigkeit $H \approx 90\%$, während rechts theoretische Kurven abgebildet sind ($\alpha = 2$, \bar{v} relative Werte).

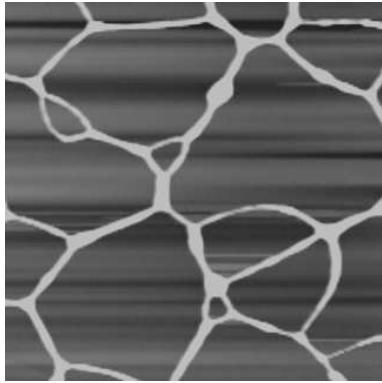


Abb. 6.6: *Details der Netzstruktur die auf zeitlich verzögerte Nukleation hinweisen: Existenz von Zweiecken und gekrümmte Netzkanten. (Kollagen auf HOPG: $C = 0.1 \text{ mg/ml}$, $H = 91.3\%$, Ausschnitt $3 \times 3 \mu\text{m}^2$)*

Die theoretischen Verteilungen zeigen ebenfalls diese Tendenzen, jedoch ist die Verschiebung des Maximums geringer. Die Grundeigenschaften der Konzentrationsabhängigkeit der Lochgrößenverteilung sind im Rahmen des Einlochmodells erklärbar. Die Abweichungen zwischen theoretischen und experimentellen Kurven sind größer als bei der Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit. Dies bestätigt, die in Kap. 5 aufgestellte Hypothese, dass die Dichte der Lochbildung von der Kollagenkonzentration abhängt.

Die qualitative Übereinstimmung der Modellverteilungen mit den experimentellen Verteilungen sowohl für die Luftfeuchtigkeits- als auch für die Konzentrationsabhängigkeit impliziert, dass das Bild der heterogenen Lochbildung an zufällig verteilten Orten im Wesentlichen richtig ist. Eine weitere wichtige Schlussfolgerung aus dem Modell besteht darin, dass die Lochbildung sich während des gesamten Prozesses fortsetzt und ihre Nukleationsdichte mit Abnahme der Filmdicke steigt (wie in Gl. (6.8) angenommen). Eine konstante oder gar absinkende Nukleationsdichte würde zu einer monoton ansteigenden Lochradienverteilung führen. Die Nukleation aller Löcher zu einem Zeitpunkt kann aus mehreren Gründen ausgeschlossen werden. Dieser Spezialfall des Johnson-Mehl-Modells – das Voronoi-Modell – führt zu sehr schmalen, nahezu symmetrischen Verteilungen [Moel96]. Außerdem können bestimmte strukturelle Details, die bei den Kollagennetzwerken beobachtet werden, bei ihnen nicht auftreten. Das sind einerseits Zweiecke und andererseits die teilweise starke Krümmung von Zellkanten kleinerer Zellen (Abb. 6.6). In einem Voronoi-Modell bilden sich nur gerade Kanten, was die Existenz von Zweiecken ausschließt.

Was sind die Probleme der Einlochnäherung? Das Modell ist nicht in der Lage, die Verteilungsfunktion für kleine Lochgrößen adäquat zu beschreiben. Dies äußert sich in den Abb. 6.3 und 6.5 darin, dass die theoretischen Kurven bei $r = 0$ steil ansteigen, während die experimentellen Kurven bei $r > 0$ beginnen und flacher ansteigen. Der erste Unterschied spiegelt wider, dass das Modell nicht berücksichtigt, dass ein Loch einen kritischen Radius r_c erreichen muss, um zu wachsen. Eine Einbeziehung in das Modell ist ohne Weiteres möglich, führt aber einen weiteren Parameter in das Modell ein. Der

steile Anstieg ist ein Resultat der Einlochnäherung. Diese berücksichtigt die gegenseitige Beeinflussung der Löcher nicht. Die großen Löcher werden durch gegenseitige Behinderungen in ihrem mittleren Radius vergleichsweise wenig verändert. Die kleinen Löcher jedoch, die sich quasi 'zwischen' die großen Löcher quetschen müssen, können immer nur den lokal vorhandenen Platz ausfüllen, während sie im Modell die global noch verfügbare Fläche ausnutzen können. Im Experiment wird die Beschränktheit der Fläche viel eher wirksam als im Modell der Einlochnäherung. Deshalb ist der Anstieg für kleines r bei den experimentellen Verteilungen kleiner als bei den theoretischen. Dieser Nachteil lässt sich innerhalb des Modells nicht beheben, wird aber durch die einfache Handhabbarkeit des Modells ausgeglichen.

Abschließend wird die Auswirkung der Annahme einer konstanten, von der Filmdicke h unabhängigen Viskosität diskutiert. Die Viskosität wird im Verlauf der Verdunstung mit Abnahme der Filmdicke immer größer. Die Geschwindigkeit v_w des Lochwachstums wird damit kleiner. Der Radius jedes Loches hängt dann nicht nur von der Wachstumszeit, sondern auch vom Zeitpunkt der Nukleation ab. Ohne genaue Information über die Details der Änderung, ist es sehr spekulativ eine Funktion $v(h)$ anzunehmen. Bei Berücksichtigung dieses Effekts würde das Modell mindestens einen weiteren Parameter enthalten. Hier wurde, mit Rücksicht auf den direkten Vergleich mit dem Experiment, ein Modell mit einer minimalen Anzahl von Parametern entwickelt, die auf überschaubare Art mit der Luftfeuchtigkeit und der Kollagenkonzentration zusammenhängen. Deshalb wurde auf eine Erweiterung des Modells verzichtet.

Kapitel 7

Lochwachstum – Betrachtung eines Loches

In den vorangehenden Kapiteln wurde die kollektive Entwicklung des Ensembles von Löchern untersucht. Hier dagegen konzentriert sich die Betrachtung auf das Wachstum einzelner Löcher. In der Diskussion des Wulstprofils um ein wachsendes Loch wird die Verdunstung vernachlässigt¹. Die Rolle der Verdunstung für verdunstende Flüssigkeiten beschränkt sich auf eine langsame Veränderung des Parameters Filmdicke. Um die wesentlichen Einflüsse zu diskutieren, wird von der Filmprofilgleichung in kartesischen Koordinaten Gl. (4.31) ausgegangen. Diese Herangehensweise ist zulässig für Lochradien, die groß sind gegen die Breite der Wulst.

7.1 Experimente an Polystyrol- und Kollagenfilmen

Wulstprofile beim Entnetzen dünner Polystyrolfilme von Silizium (PS-Filme) wurden kürzlich gemessen [Jaco97]². Außerdem liegen Profilmessungen für Kollagenfilme auf HOPG vor. In Abb. 7.1 a-d werden verschiedene Gruppen von Wulstprofilen dargestellt. Sie werden im Folgenden einzeln erläutert:

(a) Gezeigt sind zwei Zeitserien von Profilen von PS mit einem Molekulargewicht $M = 65$ kg/Mol (im Folgenden kurz PS(65k)) für die Filmdicken $h_0 = 19$ nm und $h_0 = 69$ nm (Daten aus [Jaco97])³. Filmdicke h und x -Koordinate sind mit der Filmdicke h_0 skaliert. Die Profilerien für verschiedene Filmdicken sind deutlich unterscheidbar. Sie werden durch die Skalierung nicht auf eine universelle Zeitserie abgebildet. Die Asymmetrie der Wülste sinkt mit wachsendem Lochradius. Sie ist bei vergleichbarer Wulsthöhe für den 19 nm dicken Film ausgeprägter als für den 69 nm Film. Das bedeutet, dass die Filmdicke h_0 nicht die einzige relevante Länge des Problems ist.

¹Die Untersuchung orientiert sich an Experimenten zur Entnetzung von Polystyrolfilmen auf Silizium [Jaco97]. Polystyrol ist nichtflüchtig. Auf verdunstende Filme sind die Ergebnisse anwendbar, wenn die Geschwindigkeit der Verdunstung klein gegen die Geschwindigkeit des Lochwachstums ist. Dies ist für strukturierte Kollagenfilme der Fall, da sonst gar keine Löcher im eingetrockneten Kollagenfilm beobachtet werden könnten.

²Die Daten der Wulstprofile wurden freundlicherweise von K. JACOBS zur Verfügung gestellt.

³SFM-Profil verschiedener Stadien der Entwicklung der Wulst eines Loches. Für den 69 nm Film sind sie bei Lochradien R von $4.3 h_0$, $35 h_0$, $123 h_0$ und $260 h_0$ und für den 19 nm Film bei $23 h_0$, $68 h_0$ und $138 h_0$ dargestellt.

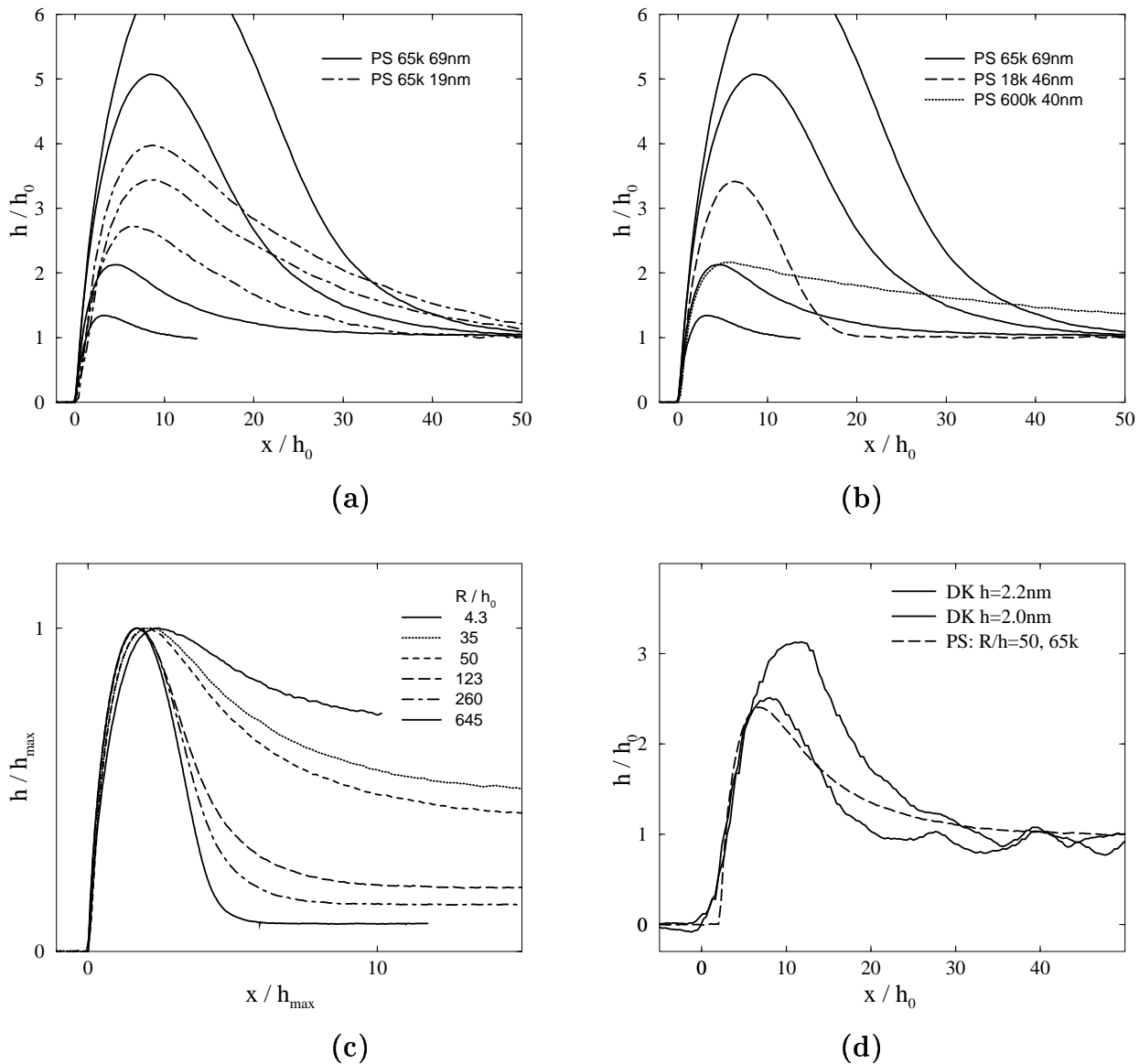


Abb. 7.1: Experimentelle Wulstprofile für Polystyrol auf Silizium (a-c) [Jaco97] und für denaturiertes Kollagen auf HOPG (d). Für (a), (b) und (d) sind alle Längen mit der Filmdicke h_0 skaliert. (c) dagegen ist mit der Höhe des Maximums der Wulst h_{max} skaliert. R ist der Lochradius.

(b) Gezeigt ist wieder die Profilsreihe für $h_0 = 69\text{ nm}$ des PS(65k) und je ein Profil von PS-Filmen anderen Molekulargewichts M ($M = 18\text{ kg/Mol}$, $h_0 = 46\text{ nm}$, $R = 51 h_0$ und $M = 600\text{ kg/Mol}$, $h_0 = 40\text{ nm}$, $R = 112 h_0$). Die Skalierung ist dieselbe wie in (a). Auch diese Profile lassen sich nicht gemeinsam auf eine universelle Serie abbilden. Der Grad der Asymmetrie der Kurven ist sehr verschieden, so dass es auch nicht möglich ist, die Kurven für verschiedene Molekulargewichte durch eine Skalierung der x -Koordinate aufeinander abzubilden. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Löcher nimmt mit zuneh-

mendem Molekulargewicht ab.

(c) Gezeigt ist die Profilsreihe für $h_0 = 69 \text{ nm}$ des PS(65k). Skaliert wurden hier beide Koordinaten mit der Höhe des Wulstmaximums h_{max} , um die Selbstähnlichkeit der Profile im Zeitablauf zu untersuchen. Die Asymmetrie nimmt mit der Zeit ab, ist aber selbst bei großen Lochradien nicht vernachlässigbar. Der dynamische Kontaktwinkel nimmt mit der Zeit geringfügig zu.

(d) Hier sind Wulstprofile von Filmen denaturierten Kollagens (DK) mit einem Profil von PS verglichen. Auch sie zeigen die typische Asymmetrie. Zu beachten ist jedoch, dass die DK Profile nur eingetrocknete Reste der sich bewegenden Lochränder sind. Man kann annehmen, dass sie die Form der flüssigen Wülste beim Lochwachstum wiedergeben. Sie sollen zeigen, dass die folgenden Betrachtungen über die Ursachen der starken Asymmetrie der Wülste, obwohl sie auf die PS-Filme ausgerichtet sind, auch für die Kollagenfilme Relevanz besitzen.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass ein Hauptmerkmal aller Profile die stark ausgeprägte Asymmetrie ist, die im Zeitablauf langsam zurückgeht. Sie verstärkt sich mit abnehmender Filmdicke, wie auch bei einer Verringerung der Geschwindigkeit der Wulst. Dies bedeutet, dass die Physik der Wulstbewegung durch mindestens eine zweite Längenskale neben der Filmdicke h_0 bestimmt wird.

7.2 Diskussion von Näherungen

Ausgangspunkt für die Untersuchung des Wulstprofils um die wachsenden Löcher im Flüssigkeitsfilm ist die Evolutionsgleichung für das Höhenprofil (4.32):

$$\frac{\partial h}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{h(x)^3}{3\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \right) = 0. \quad (7.1)$$

Im Unterschied zur Stabilitätsanalyse eines dünnen Filmes, hat man nicht nur die freie Oberfläche zu berücksichtigen, sondern auch die Kontaktlinie an der sich die 3 Medien Substrat, Gas und Flüssigkeit berühren. Die Geometrie des Problems ist in Abb. 7.2 dargestellt. Lässt man molekulare Wechselwirkungen vorerst unberücksichtigt, entspricht der Druck p dem durch die Oberflächenspannung verursachten Laplacedruck, der durch die Krümmung der Oberfläche hervorgerufen wird (Gl. (4.19)). Dabei wurde $\partial p / \partial z = 0$

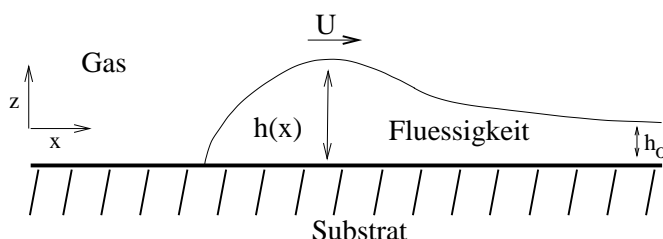


Abb. 7.2: Skizze der sich bewegenden Flüssigkeitswulst beim Entnetzen.

(Gl. (4.26)) berücksichtigt. Gl. (7.1) wird zu:

$$\partial_t h + \partial_x \left(\frac{\gamma}{3\eta} h^3 \partial_{xxx} h \right) = 0. \quad (7.2)$$

Gibt man das Höhenprofil zur Anfangszeit $h(x, t = 0)$ und die vier Randbedingungen (RB):

$$x = a(t) : \quad h = 0 \quad (7.3)$$

$$\partial_x h = \theta(t) \quad (7.4)$$

$$x \rightarrow \infty : \quad h = h_0 \quad (7.5)$$

$$\partial_x h = 0 \quad (7.6)$$

vor, erhält man ein vollständiges Anfangsrandwertproblem. Die Geschwindigkeit der Kontaktlinie U ist mit dem dynamischen Kontaktwinkel θ durch die konstitutive Bedingung Gl. (4.44) verknüpft. Nach Transformation in das mit der Kontaktlinie mitbewegte Koordinatensystem ($\bar{x} = x - a(t) = x - \int_0^t U(t') dt'$, $\bar{z} = z$) wird Gl. (7.2) zu:

$$\partial_t h + \partial_{\bar{x}} \left(\frac{\gamma}{3\eta} h^3 \partial_{\bar{x}\bar{x}\bar{x}} h \right) - U(t) \partial_{\bar{x}} h = 0. \quad (7.7)$$

Für große Zeiten ist die Formänderung der Wulst im mitbewegten Koordinatensystem vernachlässigbar, d.h. $\partial_t h$ ist dann klein gegen die anderen Terme⁴. Diese Näherung kann auch so verstanden werden, dass die Filmhöhe h_0 gegenüber der Wulsthöhe h_{max} klein ist. Die Wulst spürt den Film nicht mehr, in den sie sich hineinbewegt. Die Lösung der resultierenden Gleichung:

$$\partial_{\bar{x}} \left(\frac{\gamma}{3\eta} h^3 \partial_{\bar{x}\bar{x}\bar{x}} h \right) - U(t) \partial_{\bar{x}} h = 0 \quad (7.9)$$

⁴Setzt man $U(t) = U_0$, ergibt die Volumenerhaltung unter Annahme eines halbkreisförmigen Wulstprofils für die zeitliche Änderung von h im Wulstbereich $\partial_t h = \sqrt{h_0 U_0 / 2\pi} t^{-1/2}$. Nimmt man H_W als eine typische Wulsthöhe und L als eine typische Wulstbreite, kann man den zweiten Term von Gl. (7.7) als $\gamma/3\eta (H_W/L)^4$ und den dritten als $U_0 (H_W/L)$ abschätzen. Damit ist im Wulstbereich der erste Term unter den folgenden Bedingungen für t vernachlässigbar:

$$\begin{aligned} t &\gg \frac{1}{8\pi} \frac{h_0}{U_0} \text{Ca}^2 \left(\frac{L}{H_W} \right)^8, \\ t &\gg \frac{1}{8\pi} \frac{h_0}{U_0} \left(\frac{L}{H_W} \right)^2. \end{aligned} \quad (7.8)$$

$\text{Ca} = U_0 \eta / \gamma$ ist die Kapillanzahl. Für die Experimente an PS sind diese Bedingungen für $t \gg 10 \dots 20$ s und damit für fast alle Messungen des Wulstprofils und der Lochwachstumsgeschwindigkeit in [Jaco97] erfüllt. (Die Daten für PS(65k) sind: $\eta = 3 \text{ N s/m}^2$, $\gamma = 30 \text{ mN/m}$, $U \approx 10^{-8} \dots 10^{-7} \text{ m/s}$, $\text{Ca} \approx 10^{-6} \dots 10^{-5}$, $L/H_W \approx 10$, $h_0 = 10^{-7} \text{ m}$.)

ist nur noch über $U(t)$ parametrisch von der Zeit abhängig⁵. Die Gleichung ist nunmehr eine nichtlineare, gewöhnliche Differentialgleichung vierter Ordnung mit den RB (7.3)-(7.6). Für $\bar{x} \rightarrow \infty$ ist Gl. (7.9) identisch erfüllt, wenn alle Ortsableitungen von h gleich Null sind. An der Kontaktlinie ist die Situation problematisch. Nimmt man an, dass $\partial_{\bar{x}\bar{x}} h$ beschränkt ist, geht der erste Term mit h gegen Null, während der zweite endlich bleibt. Dieser Widerspruch impliziert die Existenz einer Singularität des Höhenprofils an der Kontaktlinie. Diese Eigenschaft haben auch alle im Folgenden aus Gl. (7.9) abgeleiteten Gleichungen. Numerisch kann die Singularität durch die Einführung einer Abschneidelänge h_c für das Filmprofil an der Kontaktlinie umgangen werden. Die Diskussion der Gl.(7.9) wird in Kap. 7.6 erneut aufgenommen. Hier werden die in der Literatur vorgenommenen Näherungen weiter verfolgt.

Gl. (7.9) kann einmal integriert werden. Bei Benutzung der RB (7.3) ergibt sich:

$$\chi(t) = h^2 \partial_{\bar{x}\bar{x}} h. \quad (7.10)$$

$\chi(t)$ (im Folgenden kurz Kapillarzahl genannt) ist $3Ca(t)$ und $Ca(t) = U(t)\eta/\gamma$ ist die eigentliche Kapillarzahl. In der Literatur wird Gl. (7.10) unter Annahme eines konstanten χ benutzt, um Aussagen über das Filmprofil zu machen. Einerseits wird unter zusätzlicher Einbeziehung von Van-der-Waals-Kräften das Profil um die voranschreitende Kontaktlinie im Benetzungsfall diskutiert [Hede84, deGe84b, deGe85] und andererseits das Gesamtprofil der Wulst bei der Entnetzung [BrDa89, BGHR94]. Die für Letzteres verwendete grobe Näherung entspricht Gl. (7.10) bei vernachlässigter Kapillarzahl χ :

$$\partial_{\bar{x}\bar{x}} h = 0. \quad (7.11)$$

Die Lösung ist eine Funktion mit konstanter zweiter Ableitung. Im Rahmen der Schmiermittelnäherung entspricht dies einer Kurve konstanter Krümmung. Die Wulst hat also die Form eines Kreisabschnitts und bewegt sich mit konstanter, aber sehr geringer Geschwindigkeit [BMQ87, BrDa89, deGe90, BRS92, BGHR94]⁶. Die konstante Geschwindigkeit wird mit den in Kap. 2 vorgestellten Ansätzen für lokale Kräftegleichgewichte an

⁵Dieses Vorgehen entspricht der Untersuchung der "outer solution in time" in [EhDa91].

⁶Die in [BGHR94], als der detailliertesten der zitierten Arbeiten, verwendete Gleichung zur Diskussion des Profils, kann aus Gl. (7.10) erhalten werden: Teilt man Gl. (7.10) durch h , erhält man nach Integration über \bar{x} von 0 bis \bar{x} :

$$\chi \int_0^{\bar{x}} \frac{1}{h} dx = h \partial_{\bar{x}\bar{x}} h + \frac{1}{2} ((\partial_{\bar{x}} h|_{\bar{x}=0})^2 - (\partial_{\bar{x}} h)^2). \quad (7.12)$$

Dies entspricht, wenn man $\partial_{\bar{x}} h|_{\bar{x}=0}$ mit θ_E gleichsetzt, Gl. (13) aus [BGHR94] (im Falle einer *no-slip*-Randbedingung). $\partial_{\bar{x}} h|_{\bar{x}=0}$ ist aber der dynamische Kontaktwinkel θ . Dies ist ein Widerspruch zwischen dem hydrodynamischen Ansatz, der zu Gl. (7.10) führt, und dem Ansatz eines "globalen" Kräftegleichgewicht in [BGHR94]. Die Gleichungen lassen sich auch nicht ineinander überführen, wenn χ in Gl. (7.12) durch die konstitutive Bedingung Gl. (4.44) ausgedrückt wird.

der Wulst erhalten (Gl. (2.12)) und ist damit nicht Teil der hydrodynamischen Betrachtungen. Die Konstanz wurde für die Öffnung von Löchern mit Radien zwischen $20 h_0$ und $550 h_0$ in Filmen organischer Flüssigkeiten mit Dicken h_0 zwischen $20 \mu\text{m}$ und $50 \mu\text{m}$ bestätigt [RBR91]. Für 10 nm bis 300 nm dicke PS-Filme sind die experimentellen Ergebnisse widersprüchlich [Reit93a, Jaco97]⁷. Mit der simplifizierenden Annahme $\chi = 0$ wurde das dynamische Problem einer sich bewegenden Wulst auf das statische Problem eines Tropfens auf einem Substrat zurückgeführt. Die Lösung ist symmetrisch bzgl. des Wulstmaximums und entspricht damit keinesfalls den in Kap.7.1 vorgestellten experimentellen Profilen.

Das Verwerfen von Gl. (7.11) impliziert eine erneute Diskussion von Gl. (7.10). Diese Gleichung wurde bisher in der Literatur nicht numerisch gelöst. $h_{max}/h_0 \gg 1$ ist nur in sehr späten Stadien des Lochwachstums erfüllt, da die Wulsthöhe lediglich mit der Wurzel des Lochradius wächst. Aber selbst dann sind die RB für die ersten Ableitungen an der Kontaktlinie und am Flüssigkeitsfilm verschieden, was zu einer Symmetriebrechung des Profils führt⁸. Eine Zeitserie numerischer Lösungen der Gl. (7.10) mit den RB (7.3), (7.5) und (7.6) ist in Abb. 7.3 a gegeben.

Strenggenommen gilt Gl. (7.10) weder für $\bar{x} = 0$ noch für $\bar{x} \rightarrow \infty$. An der Kontaktlinie übernimmt sie die Divergenz der Gl. (7.9), die numerisch mit $h(0) = h_c$ umgangen wird. Außerdem bricht die Beschreibung für $\bar{x} \rightarrow \infty$ zusammen, da dort $\partial_{\bar{x}\bar{x}} h = 0$ und konstantes χ zum Widerspruch führen. Der Geltungsbereich von Gl. (7.10) ist also auf die Umgebung des Maximums beschränkt.

Verbleibt man auf dieser Ebene der Näherungen, kann man alternativ zur Herleitung von Gl. (7.10) zur Bestimmung der Integrationskonstanten auch RB Gl. (7.5) nutzen. Die Gleichung für das Filmprofil lautet dann:

$$h^2 \partial_{\bar{x}\bar{x}} h = \chi \frac{h - h_0}{h}. \quad (7.13)$$

Diese übernimmt wie Gl. (7.10) von Gl. (7.9) die Probleme bei $\bar{x} = 0$, ist aber für $\bar{x} \rightarrow \infty$ exakt⁹. Auf dieser Näherungsebene ist sie also besser als Gl. (7.10) geeignet, das

⁷[Reit93a] findet für 50 nm dicke PS-Filme ($M = 28 \text{ kg/Mol}$) bei $T = 160^\circ \text{ C}$ auf zwei verschiedenen Si-Wafern eine konstante Geschwindigkeit, während [Jaco97] für eine Vielzahl von PS-Filmen ($M = 65 \text{ kg/Mol}$) mit Filmdicken zwischen 27 nm und 273 nm bei 125° C bis 135° C keine konstante Geschwindigkeit misst, sondern asymptotisch ein $U(t) \sim t^{-1/4}$ Gesetz. Diese Unterschiede sind wahrscheinlich auf verschiedene Präparationen der Si-Wafer zurückzuführen [Jaco97a].

⁸ In [BGHR94] wird dieses Faktum für den *no-slip*-Fall nicht beachtet und ein symmetrisches Profil berechnet. Im Gegensatz dazu findet es Beachtung im *slip*-Fall mit dem Ergebnis leicht asymmetrischer Profile ([BGHR94], Abb. 4) ($x_L/x_{max} = 2.3$, x_L ist der Ort des rechten Randes der Wulst und x_{max} der Ort des Maximums.). Der in [BGHR94] betonte Unterschied zwischen dem *slip*-Fall und dem *no-slip*-Fall hat seine Ursache lediglich in der verschiedenen Vorgehensweise in beiden Fällen.

⁹Dies äußert sich auch darin, dass die asymptotische Entwicklung mit $h = h_0 + \varepsilon$ für $\bar{x} \rightarrow \infty$ für

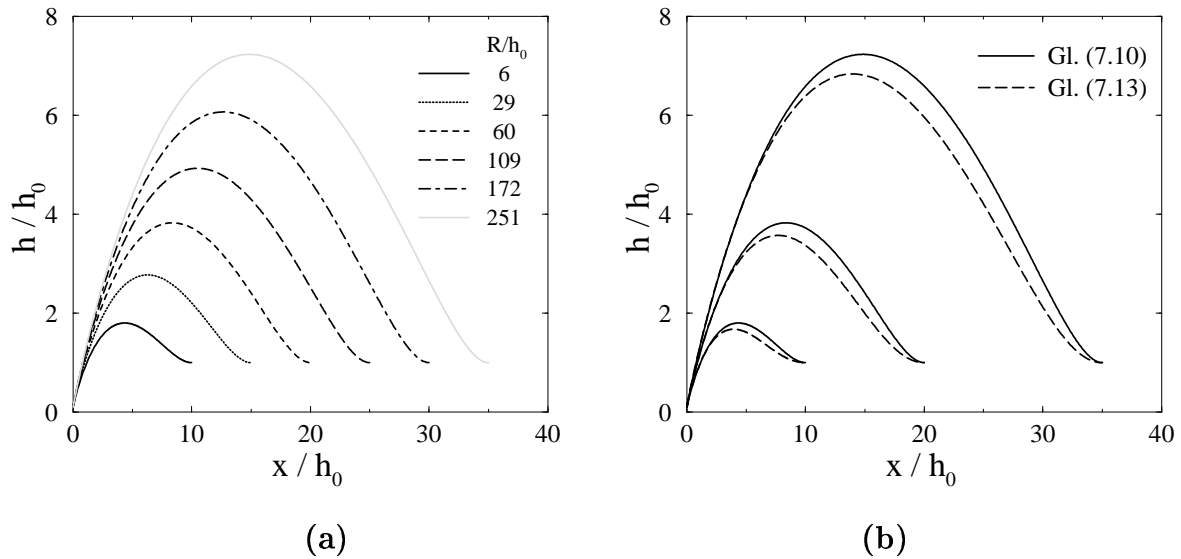


Abb. 7.3: Numerisch bestimmte Wulstprofile: (a) Gl.(7.10) für verschiedene Lochradien ($\chi = 0.1$). (b) Vergleich von Profilen, die mit Gl.(7.10) und mit Gl.(7.13) berechnet wurden. Kontaktwinkel und rechter Rand der miteinander verglichenen Kurven stimmen überein.

Wulstprofil vom Maximum bis $\bar{x} \rightarrow \infty$ zu beschreiben.

Zur Illustration werden Lösungen der Gleichungen (7.10) und (7.13) numerisch bestimmt (Abb. 7.3). Gl. (7.10) wird mit den RB $h(x=0) = h_c$ und $h(L) = h_0$ und $h_x(L) = 0$ gelöst. Über die Vorgabe des rechten Randes L wird das Volumen der Wulst und damit der Lochradius $r(t)$ eingestellt. Gl. (7.13) wird nur für den Bereich zwischen Maximum und $x = L$ gelöst, da sie im Bereich der Kontaktlinie nicht gilt. Im restlichen Bereich wird mit Gl. (7.10) gerechnet. Die jeweiligen χ werden so gewählt, dass der Übergang glatt erfolgt.

Für Gl. (7.10) ergeben sich Profile mit einem leichten Symmetriebruch (Abb. 7.3 a). Die Qualität dieser Lösungen ist gleichzusetzen mit der der Kurven für *slip*-Randbedingungen in [BGHR94]. Sie besitzen die gleiche schwache Asymmetrie ($x_L/x_{max} \approx 2.2$) und zeigen damit, dass diese keine spezifische Eigenschaft des *slip*-Falles ist (vgl. Fußnote 8). Gl. (7.13) ergibt zwar eine etwas stärkere Asymmetrie der Profile, doch erreicht auch diese bei weitem nicht die experimentellen Werte (vergl. Abb. 7.3 b).

Die Asymmetrie lässt sich auch durch eine Veränderung des Parameters χ nicht verändern: Skaliert man in Gl. (7.10) beide Koordinaten mit der Filmdicke h_0 und die x -Koordinate zusätzlich mit $\chi^{1/3}$, reduziert sich Gl. (7.10) auf $1 = h^2 \partial_{\bar{x}\bar{x}} h$. Diese Gleichung hat

Gl. (7.13) und Gl. (7.9) im Prinzip übereinstimmt (Die asymptotische Entwicklung für Gl. (7.9) hat eine konstante Lösung mehr, die für das Problem keine Relevanz hat.), während Gl. (7.10) eine davon verschiedene asymptotische Entwicklung besitzt.

die Lösung $h_s(\tilde{x}, R, \chi = 1)$, wobei der Lochradius R wieder über den rechten Rande L vorgegeben wird. Eine Streckung der x -Koordinate dieser Familie von Lösungen um den Faktor k ergibt die Lösung für $\chi = 1/k^3$ für den Lochradius kR : $h(x, R, \chi = 1/k^3) = h_s(x/k, R/k, \chi = 1)$. Dies impliziert, dass die Symmetrieeigenschaften der Profile für alle χ denen des Profils h_s für verschiedene Radien R entsprechen. Die sehr geringe Asymmetrie ist somit eine intrinsische Eigenschaft der Lösungen von Gl. (7.10) und hängt nur vom Verhältnis h_{max}/h_0 ab.

Für Gl. (7.13) gilt eine analoge Betrachtung. Weiterhin sieht man, dass die Lösungen beider Gleichungen nicht von der Filmdicke h_0 abhängen. Beide Koordinaten der Lösungen werden mit dem neuen h_0 skaliert, um die Profile für eine andere Filmdicke zu erhalten. Die Lösungen bilden eine Familie, die durch entsprechende Skalierungen auf jede Filmdicke und jede Kapillarzahl übertragen werden können. Dies beschreibt keinesfalls das Verhalten der experimentellen Kurven in Abb. 7.1 a und Abb. 7.1 b

Da, wie unten in Kap. 7.6 gezeigt, auch die Ausgangsgleichung (7.2) diese Skalierungseigenschaften aufweist, ist die fehlende Übereinstimmung mit den Experimenten kein Problem der vorgenommenen Näherungen. Sie liegen darin begründet, dass weitere physikalische Effekte, die eine zusätzliche Längenskala neben h_0 einführen, nicht berücksichtigt sind. Im Folgenden werden zwei Anwarter diskutiert:

- Die apolare Van-der-Waals-Wechselwirkung mit der Wechselwirkungslänge h_A .
- Beachtung der speziellen Fließeigenschaften von Polymeren durch Einführung eines Schlupfes am Substrat (*slip*-Randbedingung). Dies führt als zweite typische Länge neben der Filmdicke die Schlupflänge b ein.

7.3 Einfluss der Van-der-Waals-Wechselwirkungen auf das Wulstprofil

Der Einfluss der Van-der-Waals-Wechselwirkungen kann qualitativ bereits an Gl. (4.30) untersucht werden. Sie beschreibt die über die Höhe gemittelte Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Wulstgeometrie. Durch Hinzufügen des apolaren Teils des Trennungsdruckes (Gln. (4.45) und (4.36)) zum Druck wird sie zu

$$\tilde{U}(\tilde{x}) = \tilde{h}^2 \frac{d^3 \tilde{h}}{d\tilde{x}^3} + \left(\frac{h_A}{h_0 \chi^{1/3}} \right)^2 \frac{\tilde{h}_{\tilde{x}}}{\tilde{h}^2} \quad \text{für } A > 0 \quad (7.14)$$

oder

$$\tilde{U}(\tilde{x}) = \tilde{h}^2 \frac{d^3 \tilde{h}}{d\tilde{x}^3} - \left(\frac{h_A}{h_0 \chi^{1/3}} \right)^2 \frac{\tilde{h}_{\tilde{x}}}{\tilde{h}^2} \quad \text{für } A < 0. \quad (7.15)$$

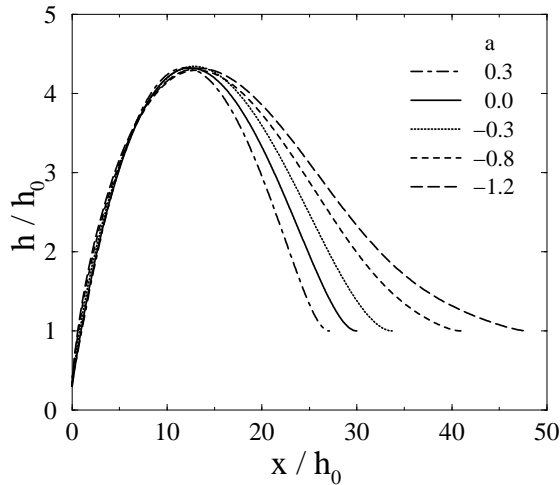


Abb. 7.4: Numerisch bestimmte Wulstprofile unter Berücksichtigung attraktiver ($a > 0$) und repulsiver ($a < 0$) Van-der-Waals-Wechselwirkung (Gl. (7.16), $\chi = 0.04$, $a = \pm(h_A/h_0)^2$).

Es wurden folgende Skalierungen benutzt: $\tilde{h} = h/h_0$ und $\tilde{x} = x/h_0\chi^{1/3}$. Die Geschwindigkeit wurde mit einer typischen Geschwindigkeit U_0 skaliert. $h_A = \sqrt{|A|/2\pi\gamma}$ ist die typische Länge der Van-der-Waals-Wechselwirkung. Der hinzugefügte Term gewinnt umso mehr Einfluss, je dünner der Film ist. Seine Bedeutung erhöht sich ebenfalls mit abnehmender Kapillarzahl.

Am Schwanz der Wulst ist $h_x < 0$. Damit wird für $A < 0$ zusätzliche Flüssigkeit in den Schwanz bewegt. Er wird länger und die Asymmetrie wird verstärkt¹⁰. Für $A > 0$ entsteht im Schwanz eine zusätzliche Strömung zur Wulst hin und die Ausbildung des Schwanzes wird behindert.

Fügt man den zusätzlichen Term in Gl. (7.10) ein (Vorzeichen wie Gl. (7.14) und Gl. (7.15)):

$$\chi(t) = h^2 \partial_{\tilde{x}\tilde{x}\tilde{x}} h \pm \left(\frac{h_A}{h_0}\right)^2 \frac{\partial_{\tilde{x}} h}{h^2}, \quad (7.16)$$

kann man die Auswirkungen der Van-der-Waals-Wechselwirkung auf die Wulstprofile betrachten. In Abb. 7.4 werden Profile für verschiedene $a = \pm(h_A/h_0)^2$ gezeigt, während in Kap. 7.5 der Vergleich mit dem Experiment stattfindet.

7.4 Slip-Randbedingungen für Makromoleküle

Bei hydrodynamischen Betrachtungen zu makromolekularen Flüssigkeiten ist eine Änderung der Randbedingung am Substrat nötig [Brde92, BGHR94].

Die Bedingung des Haftens am festen Substrat Gl. (4.15) (*no-slip*-Randbedingung) wird durch die Zulassung eines Schlupfes am Substrat ersetzt (*slip*-Randbedingung). Die Geschwindigkeit der Flüssigkeit am Substrat ($v_s(x) \neq 0$) wird durch einen Materialparameter, die Schlupflänge (*slippage length*) b , bestimmt. Diese lässt sich einerseits mit dem

¹⁰Der Prekursorfilm vor der makroskopischen Kontaktlinie beim Benetzen kann so ebenfalls erklärt werden.

Geschwindigkeitsprofil an der Oberfläche und andererseits mit der Viskosität η und dem Reibungskoeffizienten k verknüpfen [ODB97, BGHR94]:

$$b = \frac{v_s}{\partial_z v|_{z=0}} = \frac{\eta}{k}. \quad (7.17)$$

Diese Gleichung resultiert aus den zwei Formen für die Scherspannung σ an der Grenzfläche. Dabei wird angenommen, dass die *slip*-Geschwindigkeit v_s proportional zu σ ist (Navier-Modell):

$$\sigma = \eta \partial_z v|_{z=0} = k v_s. \quad (7.18)$$

Für eine Schmelze nichtverknäulter Monomere ist b gleich einem Monomerdurchmesser b_0 , wogegen b für eine Schmelze stark miteinander verknäulter Moleküle viel größer sein kann: $b = b_0(N^3/N_e^2)$ [BGHR94]. N ist der Polymerisationsindex und N_e die minimale Monomeranzahl in einer Kette, für die Verknäulungen auftreten. Sobald die Größenordnung der Filmdicke gleich oder kleiner als b ist, sind die *slip*-Effekte zu berücksichtigen. Für die PS-Filme ($M = 65$ kMol) ist der Gyrationradius der Moleküle 7 nm, während die Filmdicken zwischen 20 nm und 300 nm liegen [Jaco97]. Selbst für unverknäulte Moleküle gewinnen diese Einflüsse damit Bedeutung.

Wie verändert sich die Filmprofilgleichung Gl. (4.32) unter der Annahme einer konstanten Schlupflänge b und damit eines v_s , das vom Ort abhängt? An Stelle von Gl. (4.28) erhält man hier:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial x} &= \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \\ z = 0 & : \quad v_x \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \Big|_{z=0} \right)^{-1} = b \\ z = h & : \quad \frac{\partial v_x}{\partial z} = 0. \end{aligned} \quad (7.19)$$

Es ergibt sich das Geschwindigkeitsprofil:

$$v_x(z) = \frac{1}{\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \left(\frac{z^2}{2} - zh(x) - bh(x) \right). \quad (7.20)$$

Mittelung über die Filmdicke ergibt wiederum die mittlere Geschwindigkeit $U(x)$:

$$U(x) = -\frac{h^2}{3\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \left(1 + \frac{b}{h} \right). \quad (7.21)$$

Einsetzen in die Kontinuitätsgleichung für die Filmdicke Gl. (4.31) und Übergang ins mitbewegte Bezugssystem führt zu:

$$\frac{\partial h}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{h(x)^3}{3\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{bh(x)^2}{\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \right) - U(t) \frac{\partial h}{\partial x} = 0. \quad (7.22)$$

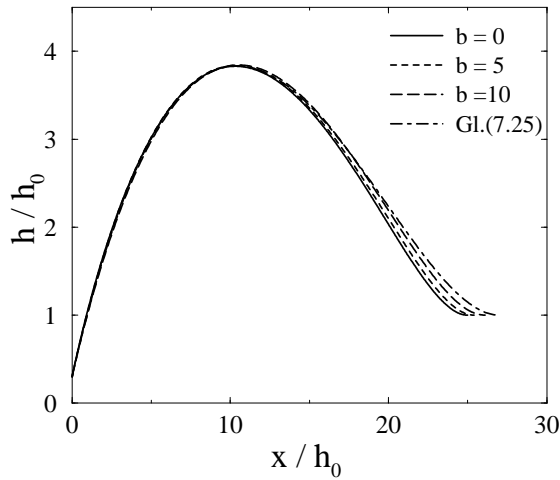


Abb. 7.5: Numerisch bestimmte Wulstprofile für *slip*-Randbedingung am Substrat. Gezeigt sind Lösungen der Gl. (7.23) für verschiedene Schlupflängen b und für den Grenzfall $b \rightarrow \infty$ (Gl. (7.25)).

Diese Gleichung ist das Pendant zu Gl. (7.7) im Falle von *slip*-Randbedingungen. Betrachtet man wiederum den quasistationären Zustand ($\partial_t h = 0$) und integriert einmal, RB (7.3) oder RB (7.5) für die Bestimmung der Integrationskonstante heranziehend, erhält man:

$$h \partial_{xxx} h = \chi \frac{1}{h+b} \quad (7.23)$$

bzw.

$$h^2 \partial_{xxx} h = \chi \frac{h-h_0}{h+b}. \quad (7.24)$$

Die numerische Berechnung von Wulstprofilen mit Gl. (7.23) oder Gl. (7.24) für verschiedene Schlupflängen b bei identischem χ ergibt eine starke Änderung des dynamischen Kontaktwinkels. Bei Mittelung der rechten Seite von Gl. (7.23) über das Profil erhält man eine 'effektive' Kapillarzahl χ' . Diese ist kleiner als χ und führt zu einem kleineren Kontaktwinkel. Um die Kurven für verschiedenes b bezüglich ihrer Asymmetrie zu vergleichen, muss zu jedem b ein χ derart gewählt werden, dass die Kontaktwinkel θ der Profile übereinstimmen.

Betrachtet man den Grenzfall $b \rightarrow \infty$, muss die Kapillarzahl mit χ mit b skalieren ($\chi = b\chi'$). In diesem Grenzfall erhält man aus Gl. (7.23):

$$h \partial_{xxx} h = \chi'. \quad (7.25)$$

Mit Gl. (7.23) und Gl. (7.25) bestimmte Profile sind in Abb. 7.5 gezeigt. Die Schlupflänge b hat nur einen sehr geringen Einfluss auf die Asymmetrie der Wulst. Die relativen Änderungen hängen auch nicht von der Wahl des Lochradius (rechter Rand L) ab. Dies widerspricht der Schlussfolgerung in [BGHR94], dass die Asymmetrie von den *slip*-Randbedingungen verursacht wird.

7.5 Vergleich mit den Experimenten

In diesem Abschnitt werden die Profile, die mit den Gln. (7.10) und (7.13) mit und ohne Einbeziehung von Van-der-Waals-Kräften und *slip*-Randbedingungen berechnet werden, mit den experimentellen Profilen verglichen. Bei der Erzeugung der theoretischen Kurven wird wie folgt verfahren. Zunächst wählt man ein χ derart, dass die Kontaktwinkel der theoretischen und der experimentellen Kurve übereinstimmen. Danach wird der rechte Rand L so eingestellt, dass die maximalen Wulsthöhen ebenfalls identisch sind. Bei diesem Vorgehen ist die Differenz der rechten Wulstflanke und der rechten Ränder ein Maß für die Güte des verwendeten Ansatzes¹¹.

Abb. 7.6 a zeigt einen Vergleich der in Kap. 7.2 und 7.3 diskutierten Näherungen mit einem Wulstprofil für einen 46 nm dicken PS(18k)-Film (durchgezogene Linie). Der Lochradius R beträgt $51 h_0$. Die größten Abweichungen vom Experiment zeigt die mit Gl. (7.10) bestimmte Kurve. Hier stellt die Lösung von Gl. (7.13) eine Verbesserung dar. Der Unterschied zwischen beiden Gleichungen verliert jedoch für größere Lochradien an Bedeutung, da dann beide Kurven sehr von den experimentellen Kurven abweichen (vergl. Abb. 7.6 c). Deshalb wird in den anderen Abbildungen nur Gl. (7.10) einbezogen. Da die Berücksichtigung des Schlupfes am Substrat nur eine geringfügige Veränderung der Kurven ergibt (siehe Abb. 7.5), werden diese Kurven nicht in den Vergleich aufgenommen.

Durch Einführung einer abstoßenden Van-der-Waals-Wechselwirkung ($A < 0$) können die experimentellen Kurven wiedergegeben werden (Abb. 7.6 c). Dies wird weiterhin an einer Zeitserie von Wulstprofilen für einen 69 nm dicken Polystyrolfilm ($M = 65$ kMol) überprüft (Abb. 7.6 b-d). Zunächst wird eine Kurve durch Vorgabe von χ , L und $a = -(h_A/h_0)^2$ an das experimentelle Profil angepasst (Abb. 7.6 c). Dann werden das erste und das letzte Profil dieser experimentellen Serie bestimmt, indem durch Verschieben des rechten Randes L der Lochradius verändert wird (Abb. 7.6 b und Abb. 7.6 d). Alle anderen Parameter werden konstant gehalten. Im Vergleich mit den Ergebnissen der Gl. (7.10) ist die Übereinstimmung sehr gut.

Die stark asymmetrischen Wulstprofile für die Polystyrolfilme werden bei Einbeziehung einer abstoßenden Van-der-Waals-Wechselwirkung in die hydrodynamischen Gleichungen erhalten. Dagegen wird in der Literatur für Polystyrolfilme auf Silizium zumeist von einer attraktiven Van-der-Waals-Wechselwirkung ausgegangen.¹² Die Auflösung dieses

¹¹Alternativ kann man den Kontaktwinkel und den rechten Rand zur Übereinstimmung bringen und die Differenz der maximalen Wulsthöhen als Güteparameter nutzen. Dabei werden die Unterschiede deutlicher sichtbar, aber die Übereinstimmung der Kontaktwinkel ist schwer zu überprüfen.

¹²Lediglich JACOBS bestimmte für PS auf Silizium ein $A < 0$, d.h. eine abstoßende Wechselwirkung [Jaco97a]. Dies impliziert, dass der Kontaktwinkel > 0 durch kurzreichweitige Wechselwirkungen hervorgerufen wird.

Widerspruch erfordert eine genauere Berechnung der Hamaker-Konstanten für die Konstellation der in der Literatur beschriebenen Experimente als bisher.

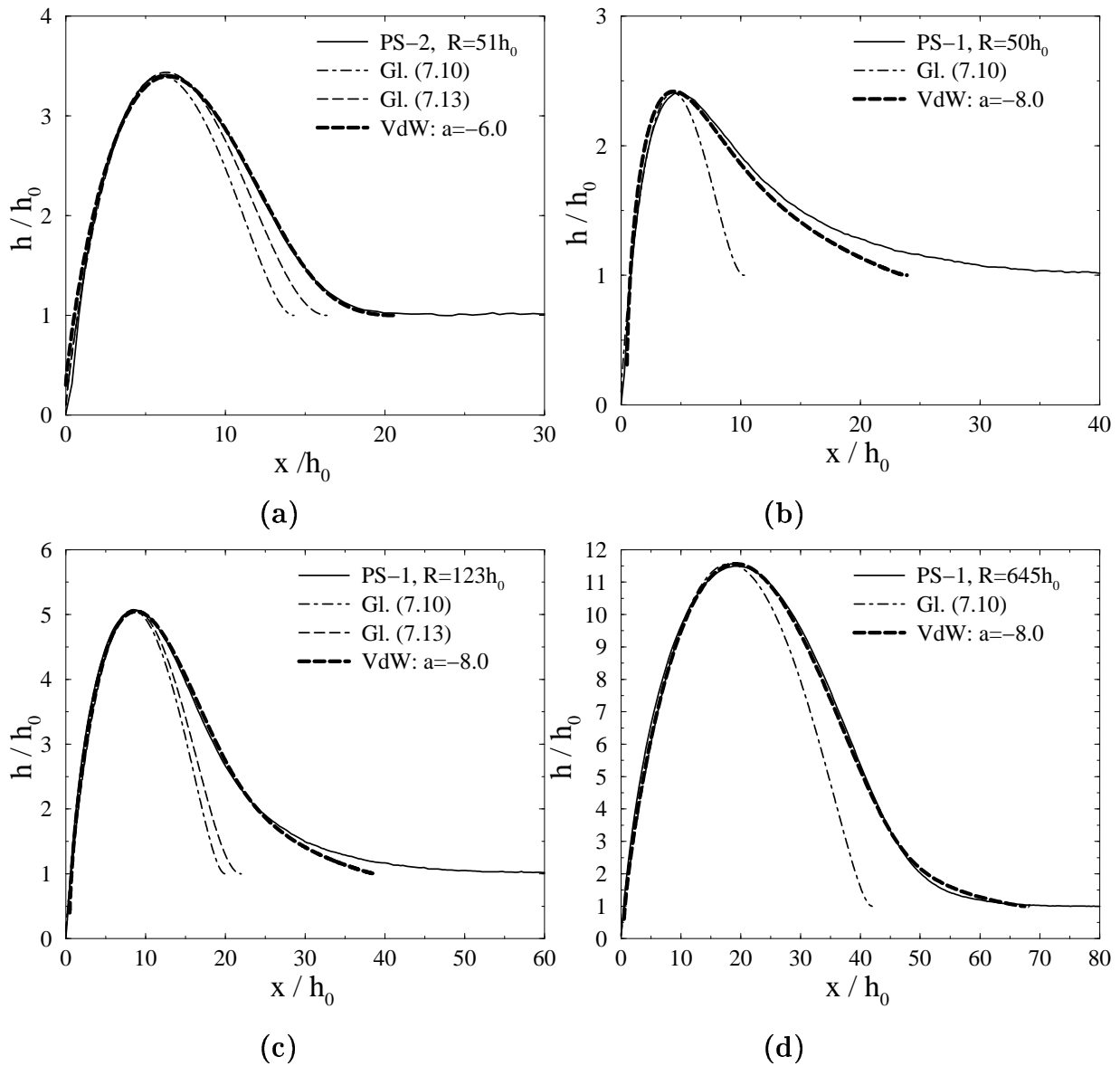


Abb. 7.6: Vergleich experimenteller Wulstprofile für Polystyrol [Jaco97] mit den Profilen, die mit den verschiedenen Ansätzen erhalten werden. Alle Längen wurden mit der Filmdicke h_0 skaliert. (a) PS-2: Polystyrol $M = 18 \text{ kMol}$, $h_0 = 46 \text{ nm}$, (b)-(d) PS-1: Polystyrol $M = 65 \text{ kMol}$, $h_0 = 69 \text{ nm}$. "VdW" steht für Van-der-Waals-Wechselwirkung.

7.6 Ähnlichkeitsbetrachtungen und asymptotische Entwicklungen

Nach der Bestimmung der Wulstprofile in verschiedenen quasistationären Näherungen soll die vollständige partielle Differentialgleichung für die Filmdicke Gl. (7.1) genauer untersucht werden. Ziel ist es, ein tieferes Verständnis der mit ihrer Lösung verbundenen mathematischen Probleme zu schaffen.

7.6.1 Die Gleichung im Laborsystem

Ausgangspunkt ist die Filmprofilgleichung (7.2):

$$\partial_t h + \partial_x \left(\frac{\gamma}{3\eta} h^3 \partial_{xxx} h \right) = 0 \quad (7.26)$$

mit dem als Anfangsbedingung vorgegebenen Profil $h(x, l_0, t = 0) = h_i(x, l_0)$, welches die RB (7.3)-(7.6) erfüllt. l_0 ist eine typische Länge des Anfangsprofils, etwa der kritische Lochradius bei der heterogenen Keimbildung. Sie hängt vom speziellen Mechanismus der Lochbildung und vom experimentellen System ab. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass das System die Erinnerung an diese Anfangslänge verliert. Für Zeiten $t > t_a$ ist die Lösung nicht mehr von der Länge l_0 abhängig.

Nach Einführung der Skalierungen $h = \tilde{h} h_0$, $x = \tilde{x} x_0$ und $t = \tau t_0$ erhält man:

$$\partial_\tau \tilde{h} + \frac{\gamma}{3\eta} \frac{t_0 h_0^3}{x_0^4} \partial_{\tilde{x}} \left(\tilde{h}^3 \partial_{\tilde{x}\tilde{x}\tilde{x}} \tilde{h} \right) = 0 \quad (7.27)$$

mit der Anfangsbedingung $\tilde{h}_i(\tilde{x}, l_0/x_0)$. Man wählt die Skalierungsfaktoren so, dass

$$\frac{\gamma}{3\eta} \frac{t_0 h_0^3}{x_0^4} = 1. \quad (7.28)$$

Werden t und x^4 mit dem identischen Faktor skaliert, ändert sich die Lösung von Gl. (7.27) nicht. Die Lösung hat also die Form $h(x, t) = g(x^4/t, l_0/x_0)$. Nimmt man an, dass der Einfluss der Länge l_0 nicht mehr besteht ($t > t_a$), kann man mit diesem Ansatz und $\xi = x/t^{1/4}$ in Gl. (7.27) eingehen und erhält:

$$-\frac{\xi}{4} \partial_\xi g + \partial_\xi \left(g^3 \partial_{\xi\xi\xi} g \right) = 0. \quad (7.29)$$

Die translatorische Bewegung einer Flüssigkeitswulst unter der Wirkung einer nicht kompensierten Youngs-Kraft an der Kontaktlinie kann mit dieser Gleichung nicht beschrieben werden, da der Skalierungsansatz $h(x, t) = g(x^4/t)$ die Translation des Wulstprofils nicht erfassen kann. Gl. (7.29) kann genutzt werden, um die zeitliche Entwicklung des Auseinanderlaufens einer künstlich geschaffenen Flüssigkeitswulst zu verfolgen. Für Systeme mit einer getriebenen Kontaktlinie muss eine analoge Betrachtung im mitbewegten Bezugssystem durchgeführt werden.

7.6.2 Die Gleichung im mitbewegten Bezugssystem

Ausgangspunkt sind Gl. (7.7)

$$\partial_t h + \partial_{\bar{x}} \left(\frac{\gamma}{3\eta} h^3 \partial_{\bar{x}\bar{x}\bar{x}} h \right) - U(t) h_{\bar{x}} = 0 \quad (7.30)$$

und die konstitutive Bedingung Gl. (4.44), die für kleine Kontaktwinkel θ ($\partial_x h|_{x=0} = \tan \theta \approx \theta$) lautet:

$$U(t) = k(\partial_x h|_{\bar{x}=0} - \theta_E)^m, \quad m = 1, 3, 5 \dots \quad (7.31)$$

Die Benutzung der Skalierungen $\bar{h} = \tilde{h} h_0$, $\bar{x} = \tilde{x} x_0$ und, $t = \tau t_0$ führt zu:

$$\partial_\tau \tilde{h} + \frac{\gamma}{3\eta} \frac{t_0 h_0^3}{x_0^4} \partial_{\tilde{x}} \left(\tilde{h}^3 \partial_{\tilde{x}\tilde{x}\tilde{x}} \tilde{h} \right) - k \frac{t_0 h_0^m}{x_0^{m+1}} (\partial_{\tilde{x}} \tilde{h}|_{\tilde{x}=0} - \frac{x_0}{h_0} \theta_E)^m \partial_{\tilde{x}} \tilde{h} = 0. \quad (7.32)$$

Mit den Bedingungen

$$\frac{\gamma}{3\eta} \frac{t_0 h_0^3}{x_0^4} = 1 \quad \text{und} \quad k \frac{t_0 h_0^m}{x_0^{m+1}} = 1 \quad (7.33)$$

gelangt man zu einer Gleichung, in der der skalierte Gleichgewichtskontaktwinkel $x_0 \theta_E / h_0$ neben m der einzige Parameter ist. Ein Skalierungsansatz für die Lösung ist nur möglich, wenn $m = 3$ ist. Dann implizieren die Bedingungen (7.33) die Form der Lösung $h(x, t) = g(x^4/t, l_0/x_0)$. Nimmt man wie oben an, dass l_0/x_0 keine Bedeutung mehr hat und setzt diesen Ansatz mit $\xi = x/t^{1/4}$ in Gl. (7.32) ein, ergibt sich:

$$\partial_\xi \left(g^3 \partial_{\xi\xi\xi} g \right) - \left(\frac{\xi}{4} + \left[\partial_\xi g|_{\xi=0} - \frac{x_0}{h_0} \theta_E \right]^3 \right) \partial_\xi g = 0. \quad (7.34)$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von Gl. (7.29) durch eine Translation in der ξ -Koordinate.

Die Translation ist über $\partial_\xi g|_{\xi=0}$ parametrisch von der Zeit abhängig.

Im nächsten Schritt wird das asymptotische Verhalten der Gl. (7.30) für $\bar{x} \rightarrow \infty$ untersucht, um Aussagen über das zeitabhängige Verhalten des Schwanzes der Wulst zu erhalten. Nach Skalierung aller Längen mit der Filmdicke h_0 setzt man den Ansatz $h(\bar{x}, t) = 1 + \varepsilon(\bar{x}, t)$ in Gl. (7.30) ein. Vernachlässigt man Glieder der Ordnung $O(\varepsilon^2)$, erhält man die asymptotische Gleichung:

$$\partial_{\bar{x}\bar{x}\bar{x}} \varepsilon - \chi(t) \partial_{\bar{x}} \varepsilon = -\partial_t \varepsilon. \quad (7.35)$$

Mit dem Ansatz $\varepsilon(\bar{x}, t) = \exp(ik\bar{x} - \omega t)$ ergibt sich die charakteristische Gleichung:

$$k^4 - i\chi(t) k = \omega. \quad (7.36)$$

Damit ist $\varepsilon(\bar{x}, t) = \exp[ik\bar{x} + (k^4 - i\chi(t) k) t]$. Die allgemeine Lösung des Anfangswertproblems mit der Anfangsverteilung $\varepsilon(\bar{x}, t = 0) = \varepsilon_i(\bar{x})$ ist nun [Somm66]:

$$\varepsilon(\bar{x}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_i(\xi) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ik(\bar{x} - \xi) - (k^4 - i\chi(t) k) t \right] dk d\xi. \quad (7.37)$$

Für $\varepsilon_i(\xi) = \delta(\xi)$ (Deltafunktion) definiert dieses Integral die Greensche Funktion $G(x, t)$ der DGl. (7.35). Nimmt man im inneren Integral die Koordinatentransformation $k^4 t \rightarrow \kappa^4$ vor, erhält man:

$$\varepsilon(\bar{x}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_i(\xi) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{t^{1/4}} \exp \left[i\kappa \left(\frac{\chi t + \bar{x} - \xi}{t^{1/4}} \right) - \kappa^4 \right] d\kappa d\xi. \quad (7.38)$$

Man sieht, dass die Greensche Funktion die Form

$$G(\bar{x}, t) = \frac{1}{t^{1/4}} \tilde{G} \left(\frac{\bar{x} + \chi t}{t^{1/4}} \right) \quad (7.39)$$

hat. Da $x = \bar{x} + \chi t$ die Ortskoordinate im Laborsystem ist, ist in diesem

$$G(x, t) = \frac{1}{t^{1/4}} \tilde{G} \left(\frac{x}{t^{1/4}} \right). \quad (7.40)$$

Das innere Integral in Gl. (7.38) ist analytisch lösbar. Man erhält für die Greensche Funktion $\tilde{G}(\zeta)$ [GrRy81]:

$$\tilde{G}(\zeta) = \frac{\pi}{\sqrt{2} \Gamma[3/4]} {}_0F_2(; 1/2, 3/4; \zeta^4/256) - \frac{\pi}{8\sqrt{2} \Gamma[5/4]} a^2 {}_0F_2(; 5/4, 3/2; \zeta^4/256). \quad (7.41)$$

$\Gamma[x]$ ist die Gammafunktion und ${}_0F_2(; a, b; z)$ ist eine verallgemeinerte konfluente hypergeometrische Funktion:

$${}_0F_2(; a, b; z) = 1 + \frac{1}{ab} z + \frac{1}{a(a+1)b(b+1)} \frac{z^2}{2!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(a)_k (b)_k} \frac{z^k}{k!}. \quad (7.42)$$

Gl. (7.40) stimmt mit den Ergebnissen der Betrachtung zu den Skalierungen der Gleichung im Laborsystem überein (Text nach Gl. (7.28)). Das impliziert, dass der Schwanz der Wulst für $\bar{x} \rightarrow \infty$ die Bewegung der Wulst nicht spürt. Da der Schwanz der Wulst aber, wie die Wulst selbst, einer Translation unterliegt, lässt dies vermuten, dass hier das Konzept der asymptotischen Entwicklung nicht anwendbar ist, da die asymptotische Gleichung nur die Beschreibung der zeitlichen Entwicklung eines vorgegebenen Schwanzes ($\varepsilon_i(\xi)$) beschreiben kann. Die Einbeziehung der konstitutiven Bedingung Gl. (4.44) ändert daran nichts, da für $\bar{x} \rightarrow \infty$ der Anstieg bei $\bar{x} = 0$ lediglich ein äußerer Parameter ist. Die durch Kräfte an der Kontaktlinie erzwungene Translation findet keinerlei Eingang in die asymptotische Entwicklung.

Wenn allerdings die Funktion $\varepsilon(x, t)$ kritisch von der Anfangsbedingung ε_i abhängt, hat man mit der ganzen Betrachtung nicht viel gewonnen. Es ist dann klar, dass der Typ der Anfangsfunktion bereits impliziert, ob der Schwanz wachsen (sich nach rechts bewegen) oder nur schrumpfen kann. Annahme von z.B. $\varepsilon_i(\xi) = \exp(-\xi/l)$ liefert nach Gl. (4.30) an jedem Ort nur einen Fluss aus dem Schwanz in die Wulst. Um ein realistisches Bild zu erhalten, wird eine Funktion benötigt, die zumindest am linken Rand des betrachteten

Gebietes einen Fluss in den Schwanz zulässt, etwa eine Funktion mit negativer dritter und erster Ableitung an dieser Stelle, deren zweite Ableitung dort Null ist. Dies bedeutet, dass die asymptotische Betrachtung bis zum Wendepunkt der abfallenden Flanke des Profils ausgedehnt werden muss. Anwörter sind $\varepsilon_i(\xi) = \pi/2 - \arccos \xi$ oder $\varepsilon_i(\xi) = 1 - \tanh \xi$. Die entstehenden Integrale sind nicht analytisch lösbar, auf eine numerische Lösung wurde verzichtet.

7.6.3 Die Gleichung für die quasistationäre Lösung

Mit den Skalierungen $h = \bar{h} h_0$ und $x = \bar{x} h_0$ lautet die Gleichung für den quasistationären Fall Gl. (7.9):

$$\partial_{\bar{x}} \left(\bar{h}^3 \partial_{\bar{x}\bar{x}\bar{x}} \bar{h} \right) - \chi(t) \partial_{\bar{x}} \bar{h} = 0. \quad (7.43)$$

Wie für die zeitabhängige Gleichung wird die asymptotische Gleichung für $\bar{x} \rightarrow \infty$ bestimmt:

$$\partial_{\bar{x}\bar{x}\bar{x}} \varepsilon - \chi(t) \partial_{\bar{x}} \varepsilon = 0. \quad (7.44)$$

Aus ihr folgt mit $\varepsilon(\bar{x}) = \exp(k\bar{x})$ die charakteristische Gleichung:

$$k^4 - \chi(t) k = 0. \quad (7.45)$$

Diese besitzt die vier Lösungen: $k_1 = 0$, $k_2 = \chi^{1/3}$, $k_3 = -\chi^{1/3} (1/2 + i\sqrt{3}/2)$ und $k_4 = -\chi^{1/3} (1/2 - i\sqrt{3}/2)$. Somit ist die erste Lösung für $\varepsilon(\bar{x})$ eine Konstante und die zweite wächst exponentiell mit \bar{x} . Beide können ausgeschlossen werden. Die anderen zwei sind abklingende Oszillationen, die sich zu einer Lösung kombinieren lassen. Für $h(\bar{x})$ findet man also eine Familie von Lösungen:

$$\bar{x} \rightarrow \infty : \quad h(\bar{x}) = 1 + C \exp(-\chi^{1/3}/2 \bar{x}) \cos(\sqrt{3}/2 \chi^{1/3} \bar{x}). \quad (7.46)$$

Dieses Ergebnis entspricht dem der asymptotischen Entwicklung von Gl. (7.13). Gl. (7.10) liefert eine andere Entwicklung¹³.

Für eine kleinere Kapillarzahl χ sind die Oszillationen langwelliger und der exponentielle Abfall ist flacher. Das erklärt, warum in den Experimenten keine Oszillationen beobachtet werden. Ein flacherer Abfall bedeutet, dass die Asymmetrie der Wulst mit sinkender Kapillarzahl (steigende Viskosität) zunimmt. Dies wird experimentell beobachtet [Jaco97]. Da die Geschwindigkeit der Wulst mit der Zeit abnimmt ($U(t) \sim t^{-1/4}$, [Jaco97]), muss die typische Länge des Abfalls l_{ab} langsam anwachsen $l_{ab} \sim \chi^{1/3} \sim U^{1/3} \sim t^{1/12}$. Da die Wulstbreite viel stärker mit $t^{3/8}$ wächst, verringert sich die relative Bedeutung des Schwanzes mit der Zeit.

¹³Gl. (7.10) führt zur asymptotischen Gleichung $\partial_{\bar{x}\bar{x}\bar{x}} \varepsilon - \chi(t) \varepsilon = 0$, ε geht also kubisch gegen 0.

In die asymptotischen Entwicklungen der Filmprofilgleichung sind nur die Einflüsse der Kapillarität und des konvektiven Flusses einbezogen. Eigenschaften der gesamten Wulst wie ihre Asymmetrie und deren Abhängigkeit von der Filmdicke können so nicht erklärt werden.

7.7 Skalengesetze

Die Grundgleichung für das Wulstprofil im mitbewegten Bezugssystem Gl. (7.30) wird zusammen mit der Masse- und Energieerhaltung benutzt, um Aussagen über das Skalerverhalten des Lochradius R , der Wulsthöhe H_W und der Wulstbreite L abzuleiten. Bei der Betrachtung von Gl. (7.30) untersucht man frühe und späte Zeiten getrennt. Für frühe Zeiten liefert die direkte Zeitabhängigkeit $\partial_t h$ neben dem Druckterm den Hauptbeitrag. Die Gleichung wird approximiert durch (Fall **A**):

$$\partial_t h + \partial_{\bar{x}} \left(\frac{\gamma}{3\eta} h^3 \partial_{\bar{x}\bar{x}\bar{x}} h \right) = 0. \quad (7.47)$$

Um die Größenordnung abzuschätzen, ersetzt man die Ortsableitungen durch eine Division mit der typischen Länge des Problems. Dies ist hier die Breite der Wulst L . Aus Gl. (7.47) wird dabei:

$$\dot{H}_W \sim \frac{H_W^4}{L^4}. \quad (7.48)$$

Für große Zeiten ist die Wichtung der Terme entgegengesetzt (siehe Kap.7, insbes. Fußnote 4). Man erhält (Fall **B**):

$$\partial_{\bar{x}} \left(\frac{\gamma}{3\eta} h^3 \partial_{\bar{x}\bar{x}\bar{x}} h \right) - U(t) h_{\bar{x}} = 0. \quad (7.49)$$

Ersetzen der Ortsableitungen durch eine Division mit L und Berücksichtigung von $U = \dot{R}$ führen zu:

$$\dot{R} \sim \frac{H_W^3}{L^3}. \quad (7.50)$$

Die Masseerhaltung besagt, dass das aus dem Loch verdrängte Volumen $\pi R^2 h_0$ gleich dem Volumen der Wulst $2\pi f(\theta) R H_W L$ ist. $f(\theta)$ steht für einen langsam veränderlichen geometrischen Faktor. Vernachlässigt man die schwache Zeitabhängigkeit von θ und damit von $f(\theta)$, erhält man:

$$R \sim H_W L. \quad (7.51)$$

Für die Energieerhaltung unterscheidet man den *no-slip*-Fall und den *slip*-Fall. Der Energiegewinn pro Zeit durch die Oberflächenmimierung $2\pi R \dot{R} \gamma$ ist gleich dem Verlust durch Reibung. Dieser wird im *no-slip*-Fall durch die viskose Reibung in der Wulst $2\pi R \eta L H_W (\dot{R}/H_W)^2$ verursacht. Gleichsetzung von Gewinn und Verlust ergibt:

$$1 \sim \frac{L \dot{R}}{H_W}. \quad (7.52)$$

Im *slip*-Fall wird der Verlust $\sim 2\pi RL\dot{R}^2$ durch die Reibung der Flüssigkeit am Substrat verursacht. Dies ergibt an Stelle von Gl. (7.52):

$$1 \sim L\dot{R}. \quad (7.53)$$

Mit einem Potenzansatz für die Zeitabhängigkeiten von R , L und H_W :

$$R \sim t^\tau, \quad H_W \sim t^\alpha, \quad L \sim t^\beta, \quad (7.54)$$

geht man nun in entsprechende Auswahlen aus den Gln. (7.48) und (7.50) bis (7.53) ein. Nimmt man als Beispiel den Fall **B** im *no-slip*-Fall, erhält man aus den Gln. (7.50), (7.51) und (7.52) Gleichungen für α , β und τ :

$$\begin{aligned} \tau - 1 &= 3\alpha - 3\beta, \\ \tau &= \alpha + \beta, \\ 0 &= \beta - \alpha + \tau - 1. \end{aligned} \quad (7.55)$$

Dieses Gleichungssystem besitzt die Lösung:

$$\alpha = \frac{1}{2}, \quad \beta = \frac{1}{2}, \quad \text{und} \quad \tau = 1. \quad (7.56)$$

Oft wird die Abhängigkeit der geometrischen Größen vom Radius R anstatt von der Zeit t angegeben. Zur besseren Vergleichbarkeit werden deshalb weitere Skalengesetze eingeführt:

$$L \sim R^s, \quad \frac{L}{H_W} \sim R^l. \quad (7.57)$$

Die neu eingeführten Exponenten s und l lassen sich aus α , β und τ bestimmen:

$$s = \frac{\beta}{\tau}, \quad l = \frac{\beta - \alpha}{\tau}. \quad (7.58)$$

Behandelt man auch die anderen Fälle mit der gleichen Methode, erhält man die in Tabelle 7.7 aufgeführten Werte¹⁴.

Für späte Zeiten im *no-slip*-Fall stimmen die erhaltenen Exponenten (Fall B *no-slip*) mit denen von BROCHARD ET AL. [BMQ87] und den experimentellen Ergebnissen überein, die an Filmen mit einer Dicke $\gg 1 \mu\text{m}$ von REDON ET AL. [RBR91] erhalten wurden. Die Experimente von JACOBS an Polystyrolfilmen mit Dicken unter $0.5 \mu\text{m}$ [Jaco97] werden jedoch von keiner der Theorien erklärt¹⁵. Die Ergebnisse von BROCHARD ET AL. im

¹⁴Während für "slip" die hier diskutierte Version der Filmprofilgleichung verwendet wird, resultiert "slip₂", aus Gl. (7.22) unter der Bedingung $b \gg h$. Die Exponenten für große Zeiten stimmen mit denen von BROCHARD ET AL. für den *slip*-Fall berechneten [BRS92] überein.

¹⁵ Tab. 7.7 enthält zwei verschiedene Fits für die Daten aus [Jaco97]. Einerseits können alle verfügbaren Daten für verschiedene Versuchsbedingungen in eine Kurve aufgenommen werden [Jaco97]. Andererseits ist es günstig, die Profilserien einzeln auszuwerten, da die Abb. 7.1 a und Abb. 7.1 b zeigen, dass die Kurven nicht mit der Filmdicke skaliert werden können. Dies ist auf Grund der geringen Anzahl der Datenpunkte nur für eine Probe (PS(65k)-Film 69 nm) möglich.

| | α | β | τ | s | l |
|------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| Fall A , <i>no-slip</i> | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{5}{6}$ | $\frac{3}{5}$ | $\frac{1}{5}$ |
| Fall A , <i>slip</i> | $\frac{1}{5}$ | $\frac{2}{5}$ | $\frac{3}{5}$ | $\frac{2}{3}$ | $\frac{1}{3}$ |
| Fall A , <i>slip</i> ₂ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{3}{8}$ | $\frac{5}{8}$ | $\frac{3}{5}$ | $\frac{1}{5}$ |
| Fall B , <i>no-slip</i> | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 1 | $\frac{1}{2}$ | 0 |
| Fall B , <i>slip</i> | $\frac{1}{4}$ | $\frac{3}{8}$ | $\frac{5}{8}$ | $\frac{3}{5}$ | $\frac{1}{5}$ |
| Fall B , <i>slip</i> ₂ | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | $\frac{1}{2}$ | 0 |
| BROCHARD ET AL., <i>no-slip</i> | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 1 | $\frac{1}{2}$ | 0 |
| BROCHARD ET AL., <i>slip</i> | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | $\frac{1}{2}$ | 0 |
| JACOBS, alle Daten | $\frac{3}{8}$ | $\frac{3}{8}$ | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{2}$ | 0 |
| JACOBS, PS(65k) 69 nm | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{3}$ | $-\frac{1}{3}$ |
| REDON ET AL. | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 1 | $\frac{1}{2}$ | 0 |

Tab. 7.1: Überblick über mit verschiedenen Ansätzen erhaltenen Skalensexponenten. Vergleich mit experimentellen Werten.

slip-Fall [BRS92] treffen etwas besser als die hier entwickelten, gehen aber schon von der Annahme $L \sim H_W$ aus. In [Jaco97] werden die Daten mit einer Überlagerung von *no-slip*-Fall und *slip*-Fall erklärt und entsprechende Funktionen angefitet. Die Fitparameter zeigen keine systematische Entwicklung mit experimentellen Parametern wie Filmdicke oder Temperatur (Viskosität).

Da die Stokes-Gleichung für eine gerade Front benutzt wird, gelten die angestellten Betrachtungen strenggenommen nur für planare Geometrien. Im Falle kreisrunder Löcher gelten sie erst für sehr große Lochradien $R \gg L$. Für kleine Lochradien muss die Filmhöhengleichung in Zylinderkoordinaten benutzt werden, die dann an Stelle von Gl. (7.48) oder Gl. (7.50) auch andere Abhängigkeiten zulässt. Die sich ergebenden Skalensexponenten werden in Anhang B.2 bestimmt. Unter der Einschränkung, dass die Entnetzungsfront noch nicht als gerade Front betrachtet werden darf, konnten die Exponenten für das Lochwachstum im 69 nm dicken PS(65k)-Film erhalten werden.

Experimente mit geraden Entnetzungsfronten könnten helfen, mehr Klarheit in die Frage nach den Skalengesetzen zu bringen. Anbieten würden sich PS-Filme mit Dicken über 100 nm, um den Einfluss der Van-der-Waals-Kräfte möglichst gering zu halten.

7.8 Instabilität der Entnetzungsfront

Die hydrodynamischen Betrachtungen zum Lochwachstum werden mit einer ersten Untersuchung des Mechanismus der Instabilität der Entnetzungsfront abgeschlossen. Während die Entwicklung der Instabilität für Polystyrol auf Silizium (PS) *in situ* beobachtet werden

kann [Reit93a, Jaco97], sind für Kollagenfilme (KF) nur die Morphologien des eingetrockneten Endzustandes auswertbar. Abb. 7.7 zeigt Ausschnitte verschiedener Proben, die als Phasen der Entwicklung der Fingerinstabilität interpretiert werden. Abb. 7.7 a zeigt ein Loch, bei dem erste Wellungen des Randes sichtbar sind, während in Abb. 7.7 b und Abb. 7.7 c radialsymmetrische Fingerstrukturen verschieden starker Ausprägung zu sehen sind. Der Weg, auf dem die hydrodynamische Instabilität der Entnetzungsfront zu den verzweigten Strukturen führt, wurde in Abb. 3.7 skizziert.

Für Polystyrolfilme (Filmdicke $< 0.5 \mu\text{m}$) wird die zeitliche Entwicklung der Instabilität wie folgt beschrieben [Jaco97]. Es bilden sich lokale Verdickungen der sich bewegenden Wulst. Diese werden langsamer als die anderen Teile der Wulst. Das Zurückbleiben führt zur Ausbildung von ruhenden Fingern, die senkrecht zur ungestörten Wulst ausgerichtet sind. Eine Rayleigh-ähnliche Instabilität verwandelt den Finger später in eine Reihe von Tropfen. Die entstehenden Strukturen mit ausgeprägter radialer Symmetrie (Titelbild [Jaco97]) ermöglichen es, die sich durchsetzende Wellenlänge zu bestimmen. Zur Abhängigkeit der Instabilität von Kontaktwinkel, Oberflächenspannung, Viskosität und Kapillardahl stehen noch nicht genügend Daten zur Verfügung. Qualitativ findet man kleinere Wellenlängen für größere Kontaktwinkel [Reit93a].

Experimente mit Silikonölen und Alkanen auf Siliziumoxid zeigen ebenfalls eine dynamische Instabilität [BrRe92]. Sie führt zu Verdickungen und Verdünnungen der Wulst. Die Verdickungen bleiben jedoch nicht hinter der Entnetzungsfront zurück. Die Daten aus

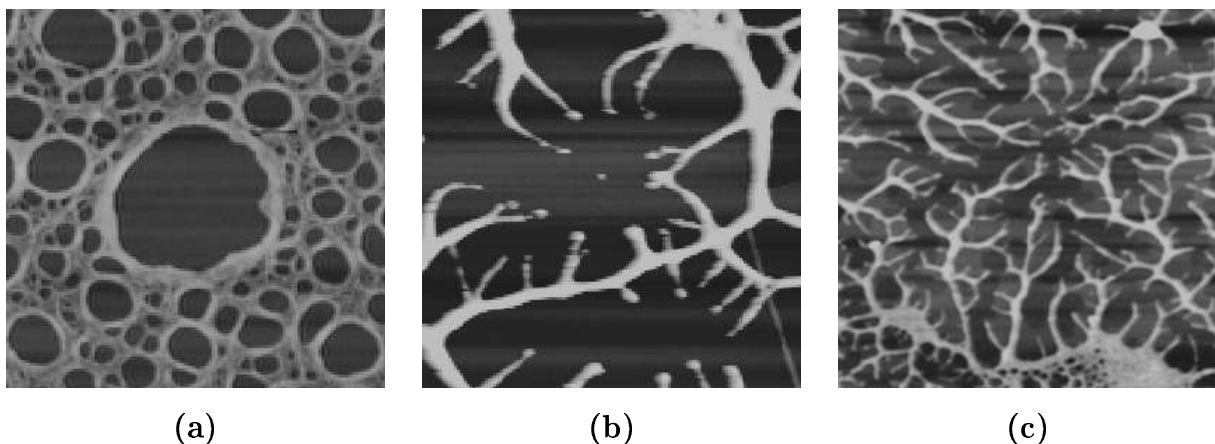


Abb. 7.7: Strukturen, die verschiedene Stufen der Instabilität der Entnetzungsfront für Kollagen auf HOPG widerspiegeln. (a) $C = 0.5 \text{ mg/ml}$, Raumluftfeuchtigkeit, $1.25 \times 1.25 \mu\text{m}^2$. (b) $C = 0.5 \text{ mg/ml}$, $H = 97.2\%$, $1.25 \times 1.25 \mu\text{m}^2$. (c) $C = 0.2 \text{ mg/ml}$, erhöhte Raumluftfeuchtigkeit, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

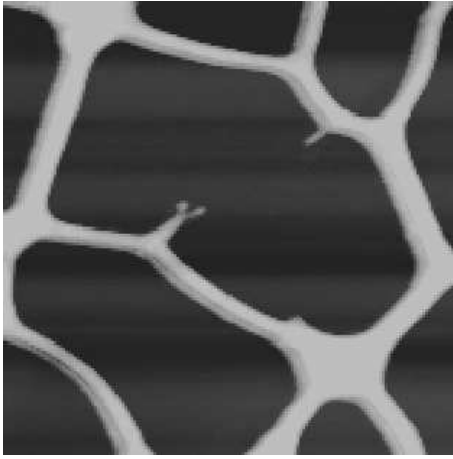


Abb. 7.8: *Kollagen auf HOPG: Ein Beispiel für einen aufgerissenen Steg.* ($H = 91.6\%$, $C = 0.1 \text{ mg/ml}$, $3 \times 3 \mu\text{m}^2$)

[BrRe92] erlauben keine detaillierte Analyse¹⁶.

Für Kollagenfilme tritt die Instabilität verstärkt bei höherer Luftfeuchtigkeit H und bei geringerer Kollagenkonzentration C auf (vgl. Abbildungen in Kap. 3.1). Auf Silizium sind die typischen Abstände zwischen den Verzweigungen kleiner als auf HOPG. Auch hier führt der größere Kontaktwinkel zu einer kleineren Wellenlänge. Für $C < 0.1 \text{ mg/ml}$ wird die Instabilität möglicherweise vom Aufreißen von Kollagenstegen überlagert, da das gelöste Kollagen nicht mehr ausreicht, um alle Entnetzungsstrukturen zu stabilisieren (Abb. 7.8). Die Tendenz zu Verzweigungen ist für denaturiertes Kollagen weniger ausgeprägt.

Der grundlegende Mechanismus ähnlicher dynamischer Instabilitäten ist für die volumen-kraftgetriebene Benetzung gut verstanden [THSJ89, SpHo96]. Gebremst durch die Kontaktlinie und die Oberflächenspannung, bildet sich durch die Volumenkraft (z.B. Gravitation) an der Benetzungsfront eine Wulst, wie sie auch bei der Entnetzung beobachtet wird. Diese ist instabil gegen Schwankungen ihres Volumens: Dickere und damit massigere Abschnitte werden stärker durch die Volumenkraft getrieben, während die bremsende Wirkung der viskosen Reibung für sie geringer ist. Gegen diese destabilisierenden Einflüsse steht die rücktreibende Kraft der Oberflächenspannung. SPAID und HOMSÝ haben in einer Energieanalyse gezeigt, dass dieser Mechanismus bei Weitem die ebenfalls aktive Rayleigh-ähnliche Instabilität überwiegt [SpHo96].

Durch das Fehlen einer treibenden Volumenkraft bei der Entnetzung ist die obige Analyse nicht auf sie übertragbar. Bisherige Erklärungsansätze für die Instabilität der Entnetzungsfront beruhen auf der Annahme, dass dynamische Effekte, die aus der Bewegung der Wulst resultieren, ausgeschlossen werden können. Die Instabilität wird als Rayleigh-ähnliche Instabilität eines unbewegten Zylinderabschnittes auf einem Substrat angesehen [BrRe92]. Dieser Ansatz kann das Entstehen von Verdickungen der Wulst, aber nicht

¹⁶Trotz der Feststellung des "fundamentalen Einflusses der Filmdicke h auf die Instabilität", wird h nur mit $\approx 30 \mu\text{m}$ angegeben.

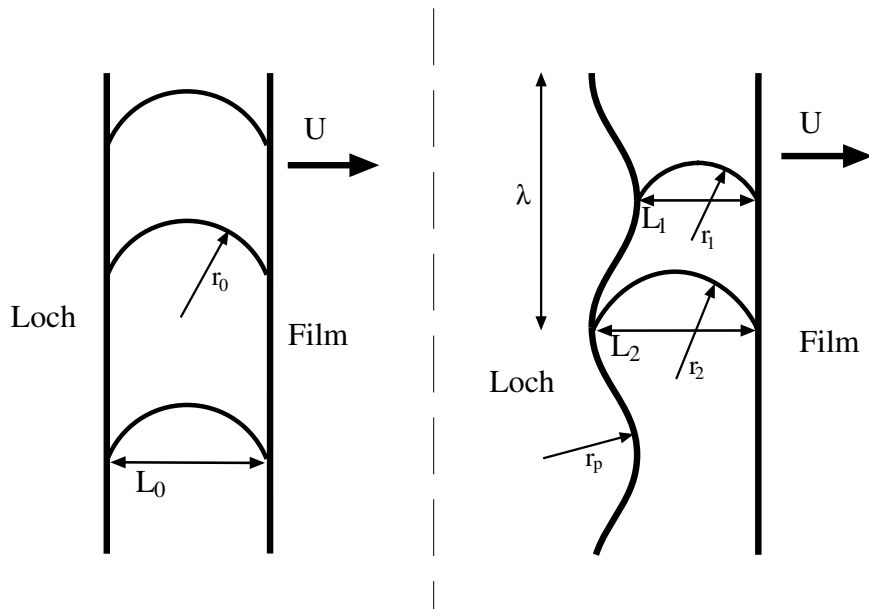


Abb. 7.9: Skizze der dynamischen Instabilität der Wulst.

deren Zurückbleiben erklären.

Hier wird ein dynamischer Mechanismus vorgeschlagen, der zum Auftreten zurückbleibender Flüssigkeitsfinger führt, wenn die durch Schlupf am Substrat verursachte Reibung die viskose Reibung in der Wulst überwiegt. Die bei der Wulstbewegung gegen die unkompenzierte Youngs-Kraft (Gl. (2.7)) wirkende Reibungskraft F_r setzt sich zusammen aus der über das Wulstprofil summierten Kraft der viskosen Reibung in der Flüssigkeit F_v und der Reibung der Flüssigkeit am Substrat F_s . Unter der Annahme $F_s \gg F_v$ ergibt sich pro Länge der Kontaktlinie (Gl. (7.18)):

$$F_r \approx F_s \approx kLU. \quad (7.59)$$

L ist die Wulstbreite, U die Geschwindigkeit der Wulst und k der Reibungskoeffizient. Wenn sich das Volumen der Wulst durch eine Fluktuation lokal etwas vergrößert, dann wird die Breite der Wulst L und damit die bremsende Kraft F_s erhöht. Angenommen wird dabei, dass die Wulst ihre Proportionen beibehält. Bei gleichbleibender Triebkraft bleibt die Kontaktlinie an der Verdickung gegenüber der an der ungestörten Wulst zurück. Das führt zu einer Verringerung der über das Wulstprofil gemittelten Krümmung. Der damit entstehende Gradient des Laplacedruckes induziert einen Fluss von Material aus anderen Wulstabschnitten in den zurückbleibenden dickeren Teil und vergrößert somit die Verdickung.

Die Krümmung, die durch diesen Prozess entlang der Kontaktlinie hervorgerufen wird, behindert das Entstehen der Verdickung. Im entgegengesetzten Grenzfall $F_r \approx F_v$ tritt bei einer Fluktuation des Volumens der Wulst aufgrund der Proportionalität von F_v und L/H_W (H_W Wulsthöhe) keine Veränderung der bremsenden Kraft ein. Die Wulst kann

durch die Rayleigh-ähnliche Instabilität Verdickungen ausbilden, es bleiben aber keine Finger zurück.

Ist es möglich, eine Abschätzung der Wellenlängen der instabilen Moden zu erhalten, ohne das dreidimensionale hydrodynamische Problem zu lösen? Der quasistationäre Zustand der Wulst mit der Breite L , die sich mit der Geschwindigkeit U bewegt, wird als Grundzustand betrachtet. Dann kann man die Kräfte abschätzen, die bei einer lokalen Volumenvergrößerung zusätzlich auf die Wulst einwirken und den Grundzustand stören. Einerseits bremst an einer Verdickung die zusätzliche Reibung am Substrat $\Delta F_s = -a kU$, wobei $a = (L_2 - L_1)/2$ die Auslenkung der Kontaktlinie ist (siehe Abb. 7.9). Dieser Störung wirkt die Oberflächenspannung entgegen. Die Kraft, die durch die Krümmung parallel zur Kontaktlinie (laterale Krümmung) hervorgerufen wird, ist $F_\gamma \approx H_W p_L = -H_W \gamma \Gamma$. p_L ist der Laplacedruck und Γ die Krümmung. Die Wulsthöhe H_W steht für eine typische Länge der Wulstoberfläche, über die die laterale Krümmung sich ausbreitet.

Nimmt man an, dass die Fluktuationen des Volumens zu einer Auslenkung der Kontaktlinie der Form $x = a \cos(2\pi y/\lambda)$ führen, ist die der Auslenkung entgegengewirkende Kraft F_γ an einer Verdickung ($y = 0$):

$$F_\gamma \approx \frac{4\pi^2 a}{\lambda^2} \gamma H_W. \quad (7.60)$$

Die Bewegung der Wulst ist für $|\Delta F_s| > |F_\gamma|$ instabil. Die instabilen Moden haben Wellenlängen $\lambda > \lambda_c$, mit:

$$\lambda_c = 2\pi \sqrt{\frac{\gamma H_W}{kU}}. \quad (7.61)$$

Die am schnellsten wachsende instabile Mode ist ohne eine Einbeziehung der Dynamik der Instabilität nicht bestimmbar. Diese wird in der vorgestellten Abschätzung nicht betrachtet.

Wird an einem experimentellen System nur der Kontaktwinkel vergrößert, bleiben γ , H_W und k konstant, während die Geschwindigkeit U anwächst. Damit sinkt nach Gl. (7.61) die kritische Wellenlänge λ_c , wie für Polystyrol auf Silizium mit verschiedenem Oberflächenzustand [Reit93a] und für Kollagenfilme beim Übergang vom HOPG- zum Siliziumsubstrat beobachtet. Eine größere Geschwindigkeit U ist bei Kollagenfilmen auch verantwortlich, für das vermehrte Auftretens von Verzweigungen mit steigender Luftfeuchtigkeit und mit sinkender Kollagenkonzentration. Die geringere Tendenz zu Verzweigungen bei denaturiertem Kollagen resultiert wahrscheinlich daraus, dass der Reibungskoeffizient von denaturiertem Kollagen aufgrund seiner geringeren Molekülgröße kleiner ist als der des Kollagens. Dies führt nach Gl. 7.61 zu einem größeren λ_c für denaturiertes Kollagen und damit zu einem späteren Einsetzen der Instabilität beim Wachstum der Löcher.

Das vorliegende Datenmaterial genügt nicht, um die Abhängigkeiten der kritischen Wellenlänge von allen Parametern und damit den vorgeschlagenen Mechanismus zu über-

prüfen. Dazu sind weitere Versuche erforderlich. Untersuchungen zur Entnetzung von Polystyrolfilmen mit vorgegebenen geraden Entnetzungsfronten wären dazu geeignet, die kritische Wellenlänge der Instabilität eindeutig zu bestimmen.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit analysiert die einzelnen Phasen der Entnetzung dünner Filme verdunstender, wässriger Lösung von Kollagen und denaturiertem Kollagen auf hochorientiertem Pyrographit (HOPG) und beschreibt sie durch theoretische Modelle. Untersucht wurden die resultierenden Strukturen für Molekülkonzentrationen in der Lösung zwischen 0.002 mg/ml und 1.0 mg/ml bei Luftfeuchtigkeiten von 0% bis 98%.

Der Entnetzungsprozess führt nach dem Aufschleudern der Lösung auf hydrophobe Substrate zu reich strukturierten Filmen von eingetrocknetem Kollagen. Die Hauptphasen der Strukturierung sind Lochbildung, Lochwachstum und Ausformung von Stegen zwischen sich berührenden Löchern. Diese Stege können für denaturiertes Kollagen über eine Rayleigh-ähnliche Instabilität in Reihen von Tropfen zerfallen.

Eine hydrodynamische Instabilität der Entnetzungsfront in der Phase des Lochwachstums bewirkt bei Luftfeuchtigkeiten über 90% und Kollagenkonzentrationen unter 0.1 mg/ml einen morphologischen Übergang der finalen Struktur von polygonalen Netzwerken zu verzweigten Strukturen. Es wurde gezeigt, dass die Strukturen weder durch Aggregation von Molekülen aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen noch durch Filminstabilitäten, die unmittelbar durch die Verdunstung ausgelöst werden, entstehen. Die Verdunstung verändert lediglich die Filmdicke und damit die Viskosität der Lösung in der Zeit.

Die Parameterabhängigkeit der Eigenschaften der polygonalen Netzwerke wurde mit Mitteln der stochastischen Geometrie polygonaler Netzwerke und der Analyse ebener Punktprozesse untersucht. Dabei wurde gefunden, dass die unimodale Größenverteilung der Löcher mit abnehmender Luftfeuchtigkeit zu einer bimodalen übergeht. Ein bimodales Netzwerk besteht aus wenigen großen Löchern mit einem Durchmesser von ≈ 400 nm, die in eine große Anzahl von Löchern mit einem Durchmesser von 50 nm eingebettet sind. Die Paarkorrelationsfunktion der Lochzentren zeigt für die unimodalen Netzwerke eine Zufallsverteilung und für die kleinen Löcher der bimodalen Netzwerke eine Nahordnung. Das weist auf das Wirken zweier Lochbildungsmechanismen hin. Dies sind heterogene Keimbildung an Defekten sowie eine Oberflächeninstabilität dünner Filme unter dem Einfluss des kurzreichweitigen polaren Anteils der molekularen Wechselwirkungen. Für Filmdicken über 10 nm ist die heterogene Keimbildung der dominierende Mechanismus, während dünnere Filme durch die Oberflächeninstabilität destabilisiert und aufgerissen

werden. Mit steigender Luftfeuchtigkeit wächst deshalb der Flächenanteil von Löchern, die durch heterogene Keimbildung an Defekten gebildet werden. Für Luftfeuchtigkeiten über 80% nehmen derart gebildete Löcher schließlich die gesamte Fläche ein, was zu unimodalen Netzwerken führt. Defekte, die die Lochbildung initiieren, sind die topographischen Eigenschaften des Substrats und die Kollagenmoleküle in der Lösung. Die lineare Stabilitätsanalyse des Flüssigkeitsfilmes unter dem Einfluss von stabilisierender, langreichweitiger apolarer Wechselwirkung und destabilisierender, kurzreichweitiger polarer Wechselwirkung ergibt eine Wellenlänge von 20 nm bis 80 nm für die am schnellsten wachsenden Mode der Instabilität. Diese stimmt mit der beobachteten Wellenlänge von 50 nm überein. In die Analyse geht eine Abschätzung für die Viskosität der Lösung ein. Die Koaleszenz von Löchern ist für die Evolution der Kollagenfilme bedeutungslos. Dies zeigt der Vergleich unimodaler Kollagennetzwerke mit Netzwerken, die aus der Entnetzung von Polystyrolfilmen resultieren. Das bedeutet, dass ein Kollagennetzwerk, im Unterschied zu Polystyrolfilmen, die räumliche Verteilung der Orte der Lochbildung widerspiegelt. Die Entstehung der unimodalen Netzwerke kann somit durch ein Nukleations-Wachstums-Modell beschrieben werden. Bereits mit einer Einlochnäherung zum Johnson-Mehl-Modell lassen sich die Veränderungen der Lochgrößenverteilungen mit Änderung der Kollagenkonzentration und der Luftfeuchtigkeit erklären.

Neben der Modellierung der kollektiven Struktur eines Ensembles von Löchern, die von der Analyse der Netzwerke ausgeht, wurde die Evolution einzelner Löcher untersucht. Während sich die Netzwerkanalyse im Wesentlichen auf die Entnetzung von Kollagenfilmen bezieht, orientieren sich die hydrodynamischen Betrachtungen an Wulstprofilen um die wachsenden Löcher bei der Entnetzung von Polystyrol auf Silizium. Die in [Jaco97] vorliegenden Daten wurden analysiert. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Untersuchung der Abhängigkeit der Asymmetrie der Wulst von der Filmdicke. Für Kollagenfilme sind diese Betrachtungen nur gültig, wenn die Verdunstungsrate klein gegen die Geschwindigkeit des Lochwachstums ist.

Aus den Stokes-Gleichungen in Schmiermittelnäherung, welche nur konvektive Terme und die Kapillarität einschließen, wurde die Filmprofilgleichung abgeleitet. Sie kann die Abhängigkeit der Wulstasymmetrie von der Filmdicke nicht erklären und muss daher weitere physikalische Effekte einbeziehen. Für Filme von Makromolekülen mit Filmdicken $< 0.5 \mu\text{m}$ müssen der Schlupf am Substrat und die langreichweitigen molekularen Wechselwirkungen diskutiert werden.

Es wurde gezeigt, dass die Asymmetrie nicht, wie in der Literatur angegeben, aus dem Schlupf am Substrat resultiert. Löst man die Gleichungen mit und ohne Schlupf mit identischen numerischen Verfahren, führen beide Ansätze zu Wulstprofilen mit einer schwachen Asymmetrie, die nicht den experimentellen Befunden entspricht. Bezieht man hin-

gegen eine repulsive Van-der-Waals-Wechselwirkung ein, lassen sich die experimentellen Profile modellieren. In der Literatur wird aber zumeist von einer attraktiven Van-der-Waals-Wechselwirkung für Polystyrolfilme auf Silizium ausgegangen. Die Auflösung dieses Widerspruchs erfordert eine genauere Berechnung der Hamaker-Konstanten für die Konstellation der in der Literatur beschriebenen Experimente als bisher.

Des Weiteren wurden Skalengesetze für das Wachstum der Löcher mit und ohne Schlupf am Substrat bestimmt, die die Energieerhaltung, die Masseerhaltung und die Filmprofilgleichung einbeziehen. Für gerade Entnetzungsfronten stimmen die erhaltenen Exponenten mit Ergebnissen aus der Literatur und Experimenten an Flüssigkeitsfilmen mit einer Dicke $\gg 1 \mu\text{m}$ überein. Für Polystyrolfilme mit Dicken $< 0.5 \mu\text{m}$ wurden andere Exponenten gemessen. Diese ergeben sich für kreisförmige Fronten unter der Einschränkung, dass das System noch weit von der Annäherung an eine gerade Front entfernt ist. Weitere Experimente sind notwendig, um den Ansatz für die Skalengesetze zu überprüfen und die wirkenden Mechanismen genau zu identifizieren. Vorteilhaft sind Experimente mit geraden Entnetzungsfronten, die die zusätzliche Schwierigkeit kreisförmiger Fronten vermeiden.

Die Instabilität der Entnetzungsfront, die bei Kollagenfilmen zum morphologischen Übergang von polygonalen Netzwerken zu verzweigten Strukturen führt und ebenfalls bei der Entnetzung von Polystyrolfilmen beobachtet wird, wurde erklärt. Sie tritt auf, wenn die Reibung des Schlupfes am Substrat die viskose Reibung in der Flüssigkeit überwiegt. Die kritische Wellenlänge dieser Instabilität ist der Wurzel aus der charakteristischen Länge für die Wulst, der Oberflächenspannung der Flüssigkeit, dem Reziproken des Reibungskoeffizienten und dem Reziproken der Wulstgeschwindigkeit proportional. Auch hier sind Experimente an geraden Entnetzungsfronten für die Verifizierung des vorgeschlagenen Mechanismus nötig.

Die Rolle der Kollagenmoleküle im Entnetzungsprozess lässt sich wie folgt zusammenfassen. Sie lassen den prinzipiellen Ablauf unbeeinflusst, sind aber für die Details bedeutsam. Wahrscheinlich wirken sie als Defekte, die die Lochbildung im Wasserfilm durch heterogene Keimbildung initiieren. Weiterhin stabilisieren sie die wachsenden Löcher, indem sie ihre Koaleszenz verhindern. Damit widerspiegelt die finale Entnetzungsstruktur, die durch das eingetrocknete Kollagen abgebildet wird, die räumliche Verteilung der Orte der Lochbildung und lässt Aussagen über deren Mechanismen zu. Die Oberflächeninstabilität für Filmdicken unter 10 nm existiert auch ohne Makromoleküle in der Lösung, kann jedoch mit den bekannten Methoden nicht beobachtet werden. Zum tieferen Verständnis der kurzreichweitigen molekularen Wechselwirkungen sind weitere Versuche auf anderen Substraten notwendig. Die Verwendung von Lösungen anderer Makromoleküle in ähnlichen Versuchen kann die Rolle der Moleküle klarer herausstellen. Für solche Versuche

eignen sich beispielsweise Huminsäuren oder DNA, die sich von Kollagen in Molekülgröße, Steifigkeit und den chemischen Eigenschaften unterscheiden.

Anhang A

Experimente und Parameter

A.1 Experimente

A.1.1 Kollagenlösung

An dieser Stelle werden ausgewählte Details der Kollagenexperimente vorgestellt¹. Das Protein Kollagen I ist der organische Hauptbestandteil der Knochen. Ein Monomer besteht aus drei Peptidketten, die eine Tripelhelix bilden. Das Molekül ist stäbchenartig, besitzt eine Länge von 300 nm und einen Durchmesser von 1.5 nm. Das Molekulargewicht beträgt ungefähr 300 kDa.

Die Lösungen von monomerischem Kollagen werden prepariert, indem lösliches Kollagen I aus Kalbshaut (Fluka, Buchs, Schweiz) in 0.1 M Essigsäure ($\text{pH} \approx 3$) unter ständigem Rühren bei 4° C mindestens 2 Stunden aufgelöst wurde. Es werden Lösungen mit Konzentrationen zwischen 0.002 mg/ml und 1.0 mg/ml verwendet. Das denaturierte Kollagen wird aus Kollagenmonomeren durch dreißigminütiges Erwärmen der Probe auf 50° C erzeugt.

Die dünnen Kollagenfilme werden durch Aufschleudern bei Zimmertemperatur hergestellt. Ein 30 ml Tropfen Kollagenlösung wird auf das Substrat aufgebracht. Nach 60 s wird die Rotation des Substrat gestartet (5000 U/min) Die Rotationsdauer ist ≈ 60 s. Bei Zimmertemperatur und bei Raumluftfeuchtigkeit trocknet der Film üblicherweise in ≈ 10 s. In bestimmten Experimenten wurde die Verdunstungsgeschwindigkeit reduziert. Dies geschah durch Nachtropfen von 0.1 M Essigsäure während der halben Rotationszeit oder durch Durchführung des Versuches bei einer relativen Luftfeuchtigkeit nahe 100% (im Hauptteil der Arbeit mit "erhöhte Raumluftfeuchtigkeit" bezeichnet). Diese Versuche zeigten den großen Einfluss der relativen Umgebungsluftfeuchtigkeit auf die Morphologie des trockenen Filmes. Deshalb wurde der nachfolgende, überwiegende Teil der Versuche bei kontrollierter relativer Luftfeuchtigkeit (zwischen 0% und 98%) durchgeführt. Als Substratmaterial werden hoch orientiertes Pyrographit (HOPG), Glimmer, Silizium (Si) und Siliziumoxid (SiO_x) genutzt. Die Substrate haben eine Fläche von $\approx 1 \text{ cm}^2$. Glimmer und HOPG werden unmittelbar vor dem Aufschleudern frisch gespalten.

Die Benetzungseigenschaften der Substrate werden durch Kontaktwinkelmessungen quan-

¹siehe auch [BMWTP96, Mert97, Mert97a, TMPW97, TMP97]

| Substrat | Kontaktwinkel |
|----------|---------------|
| Glimmer | 0° |
| HOPG | 75±2° |
| Si | 80±2° |

Tab. A.1: *Kontaktwinkel der verwendeten Substrate.*

tifiziert. Die Winkel werden am stehenden Tropfen Kollagenlösung auf den entsprechenden Substraten gemessen und sind in Tab. A.1 aufgeführt. Für HOPG wurden die Winkel für Konzentrationen der Ausgangslösung von $C = 0.002$ mg/ml bis $C = 0.5$ mg/ml gemessen. Der Kontaktwinkel ist in diesem Bereich von der Kollagenkonzentration unabhängig. Für diese Konzentrationen ist die Lösung auf Glimmer immer benetzend. Der Wert für Silizium wurde sofort nach dem Ätzen der Siliziumoberfläche bestimmt. Die getrockneten Kollagenfilme werden mit einem Rasterkraftmikroskop (*Scanning Force Microscop*, SFM) im Tapping-mode untersucht (NanoScope IIIa, Digital Instruments, Santa Barbara).

A.1.2 Polystyrol auf Si/SiO

Die Untersuchungen zum Entnetzung von Polystyrol auf Silizium wird oft vergleichend angesprochen. Deshalb wird das Experiment kurz vorgestellt².

Ein Lösung von Polystyrol in Toluol wird auf das Substrat (Si-Wafer, auch silanisiertes Si) aufgeschleudert. Das Toluol verdunstet und hinterlässt einen dünnen homogenen Polystyrolfilm (Dicke 15 nm bis 300 nm, Rauigkeit 1 nm). Dieser dünne feste Film wird bis über die Glasübergangstemperatur T_g von Polystyrol erwärmt. Das nunmehr flüssige Polymer benetzt das Substrat nicht. Der Entnetzungsprozess beginnt mit einer geringen Zeitverzögerung nach Überschreiten von T_g . Das Entnetzen wird durch Lichtmikroskopie *in situ* beobachtet. Wulstprofile können durch SFM gemessen werden, indem die Probe durch Abkühlen unter T_g zum Erstarren gebracht wird [Jaco97].

A.2 Bildverarbeitung und -analyse

Um die geometrischen Eigenschaften der beobachteten Strukturen zu quantifizieren, werden die Bilder mit dem Programm QUANTIMET 570 (Leica, Bensheim) bearbeitet und analysiert (Paarkorrelationen, Lochgrößenverteilungen, Netzwerkanalyse). Für die Netzwerkanalyse wird eine Kombination aus Makros für das QUANTIMET Programm [Wend96] und einem selbstgeschriebenen Analyseprogramm genutzt. Das SFM-Bild (gewandelt in 512 x 512 x 8 Bit Format) wird in eine computerinterne Repräsentation der

²siehe [Reit92, Reit93, Jaco97]

Netzstruktur transformiert. Sie enthält die Koordinaten aller Vertices und ihre Konnektivität. Daraus werden die Eigenschaften der einzelnen Zellen — wie z.B. Zellfläche, Zellumfang, Kantenzahl oder Kantenlängen — und Korrelationen zwischen verschiedenen Zellen berechnet. Bei der Bestimmung der Verteilungen werden Randzellen, d.h. Zellen die durch den Bildrand geschnitten werden, nicht berücksichtigt. Alle analysierten Netzwerke bestanden aus mindestens 500 Zellen auf einem oder mehreren Bildern.

Um den Einfluss der endlichen Zellanzahl auf statistische Kenngrößen zu quantifizieren, werden die für unendliche Netzwerke streng gültigen Gln. (4.6) und (4.7) genutzt, um berechnete und gemessene Werte zu vergleichen. Deren Differenz ist ein Maß für den Einfluss der endlichen Größe des Systems. Zum Beispiel ist die mittlere Kantenzahl $\langle n \rangle$ exakt 6 für ein Netzwerk, das ausschließlich dreifache Vertices enthält. Die Abweichungen des gemessenen Wertes für $\langle n \rangle$ von 6 waren immer kleiner als 5%. Damit sind die von der Netzwerkauswertung verursachten Fehler im Vergleich vernachlässigbar.

A.3 Parameter des Kollagenexperiments

A.3.1 Ausgangsfilmdicke

Bestimmt man die Flächenbedeckung der Oberfläche mit Kollagen aus den SFM-Aufnahmen, ergeben sich für die Anzahl von Schichten gleichmäßig dicht liegender Kollagenmoleküle (Monolagen) Werte zwischen 0.03 und 1.8 bei Kollagenkonzentrationen in der Ausgangslösung zwischen 0.002 mg/ml und 0.2 mg/ml. Aus Dichte und Volumen der Kollagenmoleküle wurde die Ausgangsfilmdicke zum Spin-off abgeschätzt. Sie beträgt $\approx 10 \mu\text{m}$.

A.3.2 Die Viskosität der Kollagenlösung

Die Viskosität einer Lösung wird durch die spezifische Viskosität η_{sp} ausgedrückt:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{sol} - \eta_0}{\eta_0}. \quad (\text{A.1})$$

η_{sol} und η_0 sind die Viskositäten der Lösung bzw. des Lösungsmittels. Die Viskosität der Kollagenlösung wird neben der Kollagenkonzentration C durch die Scherrate bestimmt [RonZ87]. RONZON spricht von einer starken Abhängigkeit, während NESTLER ET AL. nur einen schwachen Einfluss feststellen (1% bis 2% bei Scherraten von 1 s^{-1} bis 10 s^{-1}) [NHFV83]. Der Einfluss der Scherrate wird hier vernachlässigt. Weitere Einflussfaktoren sind pH-Wert, ionic strength und Temperatur. In der Literatur sind dazu keine Daten verfügbar. Messungen existieren lediglich für Kollagenkonzentrationen zwischen 0.02 mg/ml und 0.8 mg/ml [RonZ87].

Es wird eine quadratische oder kubische Abhängigkeit für η_{sp} von C angenommen:

$$\eta_{sp} = \{\eta\}C + A_1 \{\eta\}^2 C^2 \quad (\text{A.2})$$

$$\eta_{sp} = \{\eta\}C + A'_1 \{\eta\}^2 C^2 + A'_2 \{\eta\}^3 C^3. \quad (\text{A.3})$$

RONZON bestimmte bei Messungen für C zwischen 0.02 und 0.75 mg/ml bei pH 3.8 und 25° C die Werte $\{\eta\} = 1.68$ ml/mg, $A_1 = 0.56$, $A'_1 = 0.53$ und $A'_2 = 0.14$ [Ronz87].

Für Konzentrationen von 2 mg/ml bis 3 mg/ml dominiert der quadratische Term von Gl. (A.3). Man erhält zum Beispiel $\eta_{sp}(0.2 \text{ mg/ml}) \approx 0.4$. Für höhere Konzentrationen überwiegt der kubische Term, während der quadratische Term vernachlässigt werden kann. Gl.A.1 führt zu:

$$\eta_{sol} = \eta_0 (\eta_{sp} + 1), \quad (\text{A.4})$$

und damit für $\eta_{sp} \gg 1$

$$\eta_{sol} \approx A'_2 \eta_0 \{\eta\}^3 C^3. \quad (\text{A.5})$$

Für einen verdunstenden Film wässriger Lösung ist die Ausgangskonzentration um Größenordnungen geringer als die Konzentration in den letzten Stadien der Verdunstung. Für die Viskosität der letzten Phase, in der die polare Oberflächeninstabilität wirksam wird, kann man damit nur eine sehr grobe Abschätzung erhalten. Die Lösung kann aber noch als Flüssigkeit betrachtet werden, da bei einer Filmdicke von 10 nm der Volumenanteil des Kollagens bei $\approx 20\%$ liegt.

Bei einer Ausgangsfilmdicke von 10 μm und einer Ausgangskonzentration von 0.1 mg/ml ist bei Filmdicken um 10 nm die Viskosität der Lösung 10^6 -fach größer als die des Wassers. Dies ergibt als untere Abschätzung der Viskosität $\eta(h = 10 \text{ nm}) \approx 1000 \text{ kg/ms}$.

A.3.3 Verdunstung

Der Einfluss der Verdunstung auf die Strukturbildung besteht in der parametrischen Veränderung der Filmdicke und der effektiven Viskosität der Kollagenlösung. Damit verändert sie die Lochbildungswahrscheinlichkeit und die Lochwachstumsgeschwindigkeit. Der Verdunstungsprozess selbst kann auch zu Instabilitäten eines dünnen Filmes führen [BBD88, ODB97]. Die zwei bekannten Mechanismen werden vorgestellt und ihre Relevanz für die Kollagenfilme wird untersucht.

(a) Instabilität durch Dampfdruckstoß [ODB97]:

Der Massestrom durch die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gas ist:

$$j = \rho_g v_g = \rho_f v_f, \quad (\text{A.6})$$

wobei ρ_g und ρ_f die Dichten des Gases und der Flüssigkeit sind. Die Geschwindigkeiten v_f und v_g sind die Komponenten senkrecht zur Grenzfläche. Die Geschwindigkeit der Grenzfläche wurde vernachlässigt. Aus $\rho_f \gg \rho_g$ folgt, dass $v_f \ll v_g$ ist. Der Phasenübergang

ruft große Beschleunigungen der Moleküle an der Grenzfläche hervor. Auf die Oberfläche der Flüssigkeit wirken also Rückstoßkräfte ein. Diese Kräfte können den verdunstenden Film destabilisieren und zu seinem Aufreißen führen.

(b) Instabilität durch Masseverlust [ODB97]:

Dieser Effekt kann bei der Verdunstung von einem geheizten Substrat auftreten. Zwischen Substrat (Temperatur T_s) und der glatten Filmoberfläche (Temperatur T_o) bildet sich ein Temperaturgradient aus. Die Verdunstungsrate ist der lokalen Oberflächentemperatur proportional. Wenn sich eine Vertiefung der Filmoberfläche bildet, dann ist ihr tiefster Punkt wärmer als der Rest der Oberfläche. Damit ist die Verdunstung aus der Vertiefung stärker als vom ungestörten Film. Wenn die Vertiefung durch diesen Effekt schneller wächst als der Ausgleich durch konvektive Strömung erfolgen kann, dann ist der Film instabil und reißt auf.

Obwohl beide Mechanismen nur für Verdunstung vom geheizten Substrat als wichtig angesehen werden [ODB97], können sie auch bei der Verdunstung in ungesättigten Dampf auftreten. Der Dampfdruckstoß ist nicht an eine Flüssigkeitsschicht mit Temperaturgradienten gebunden. Fall (b) kann auftreten da der Flüssigkeit an der Oberfläche Verdampfungswärme entzogen wird. Dies führt im Flüssigkeitsfilm zum Aufbau eines Temperaturgradienten senkrecht zum Substrat.

Die Relevanz beider Effekte für die Untersuchungen an verdunstenden wässrigen Lösungen kann durch Vergleich der Verdunstungszahl E mit dem Reziproken der Kapillarzahl Ca^{-1} abgeschätzt werden. E ist das Verhältnis der viskosen Zeitskala $t_v = h^2/\eta\rho$ und der Zeitskala für die Verdunstung $t_e = \rho h^2 L/k_{th}\Delta T$. E^2 gibt die Größenordnung des Effekts des Rückstoßes an, E die des Mechanismus nach (b) und Ca^{-1} ist die Größenordnung der stabilisierenden Kapillarität [ODB97]. Das Verhältnis E/Ca^{-1} ist:

$$\frac{E}{\text{Ca}^{-1}} = \left[\frac{k_{th}\Delta T}{\eta L_v} \right] / \left[\frac{\gamma}{U_0\eta} \right] = \frac{k_{th}\Delta T U_0}{\gamma L_v}. \quad (\text{A.7})$$

ΔT ist $T_o - T_s$, k_{th} die Wärmeleitfähigkeit, L_v die latente Verdunstungswärme und U_0 eine typische Geschwindigkeit des Systems. Mit den Größenordnungen der Parameter für Wasser bei $T = 20^\circ\text{C}$: $\gamma \approx 0.1 \text{ N/m}$, $L_v \approx 10^6 \text{ Nm/kg}$ und $k_{th} \approx 1 \text{ N/K s}$ und der Geschwindigkeit des Lochwachstums $U_0 \approx 10^{-6} \text{ m/s}$ erhält man:

$$\frac{E}{\text{Ca}^{-1}} \approx 10^{-11} \Delta T \quad \frac{1}{\text{K}}. \quad (\text{A.8})$$

Diese Abschätzung zeigt, dass unabhängig von den Details der Bestimmung des hier relevanten ΔT die verdunstungsverursachten Instabilitäten in verdunstenden Wasserfilmen keinen Einfluss auf die Strukturbildung haben.

Die Auswirkung der molekularen Kräfte auf die Verdunstung und damit auf die Verdunstungsinstabilitäten wurde bisher nicht diskutiert. NEOGI und BERRYMAN wiesen nach, dass eine Instabilität für Wasser erst unterhalb von Filmdicken $h \approx 0.02$ nm auftreten kann, also unterhalb der molekularen Längenskala [NeBe82]. Dies wird damit begründet, dass die molekularen Kräfte zwei einander entgegenwirkende Einflüsse ausüben: Attraktive Kräfte senken die destabilisierende Verdunstungsrate *und* die stabilisierende Oberflächenspannung so, dass sich die Effekte für weite Filmdickenbereiche aufheben. Repulsive Kräfte wirken entgegengesetzt.

Anhang B

Details zur Hydrodynamik

B.1 Die Schmiermittelnäherung

Die Stokes-Gleichung (Gl. (4.21)):

$$\frac{\partial}{\partial x_i} p - \eta \Delta v_i = 0 \quad (\text{B.1})$$

soll für den Fall einer dünnen Flüssigkeitsschicht auf einem festen Substrat genähert werden. Die Randbedingungen an der freien Oberfläche lauten ((4.16) und (4.18)):

$$z = h : \quad \frac{\partial h}{\partial t} = v_z - v_x \frac{\partial h}{\partial x} - v_y \frac{\partial h}{\partial y} \quad (\text{B.2})$$

$$n_i \sigma_{ij} n_j = \gamma \Gamma \quad (\text{B.3})$$

$$t_i \sigma_{ij} n_j = 0 \quad (\text{B.4})$$

mit:

$$\sigma_{ij} = -p \delta_{ij} + \eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right). \quad (\text{B.5})$$

Die Krümmung Γ ist:

$$\Gamma(x, y) = \frac{\partial_{xx} h + \partial_{yy} h}{(1 + (\partial_x h)^2 + (\partial_y h)^2)^{3/2}}. \quad (\text{B.6})$$

Die beiden Tangenten- und der Normalenvektor der Filmoberfläche sind definiert als:

$$\vec{t}_1 = \frac{1}{\sqrt{1 + (\partial_x h)^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \partial_x h \end{pmatrix}, \quad \vec{t}_2 = \frac{1}{\sqrt{1 + (\partial_y h)^2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \partial_y h \end{pmatrix}, \quad (\text{B.7})$$

$$\vec{n} = \frac{1}{\sqrt{1 + (\partial_x h)^2 + (\partial_y h)^2}} \begin{pmatrix} -\partial_x h \\ -\partial_y h \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.8})$$

Im Falle einer dünnen zähen Flüssigkeitsschicht, die auf einem Substrat fließt und deren Oberfläche fast eben ist, kann die Geschwindigkeitskomponente senkrecht zum Substrat gegen die Komponenten parallel zum Substrat vernachlässigt werden:

$$v_x, \quad v_y \gg v_z. \quad (\text{B.9})$$

Die viskose Reibung im dünnen Film bewirkt, dass der Geschwindigkeitsgradient senkrecht zum Substrat viel größer ist, als die parallel zum Substrat. Dies gilt auch für höhere Ableitungen der Geschwindigkeiten nach dem Ort:

$$\partial_z v_i \gg \partial_x v_i, \quad \partial_y v_i \quad (\text{B.10})$$

$$\partial_{zz} v_i \gg \partial_{xx} v_i, \quad \partial_{yy} v_i. \quad (\text{B.11})$$

Die fast flache Oberfläche des Filmes lässt zu, dass man die Ortsableitungen der Filmdicke gegen Eins vernachlässigt:

$$\partial_x h, \quad \partial_y h \ll 1. \quad (\text{B.12})$$

Mit Gl. (B.12) lassen sich Krümmung, Tangenten- und Normalenvektoren stark vereinfachen:

$$\Gamma(x, y) \approx \partial_{xx} h + \partial_{yy} h \quad (\text{B.13})$$

und

$$\vec{t}_1 \approx \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \partial_x h \end{pmatrix}, \quad \vec{t}_2 \approx \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \partial_y h \end{pmatrix}, \quad \vec{n} \approx \begin{pmatrix} -\partial_x h \\ -\partial_y h \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.14})$$

Der Laplaceoperator in Gl. (B.1) vereinfacht sich mit Gl. (B.11) zu $\Delta \approx \partial_{zz}$. Damit kann die Gleichung für die z -Komponente der Geschwindigkeit einmal integriert werden:

$$p - \eta \partial_{zz} v_z = f(x, y). \quad (\text{B.15})$$

$f(x, y)$ wird aus den Randbedingungen an der freien Oberfläche bestimmt. Doch zuvor müssen diese entsprechend den geltenden Näherungen vereinfacht werden. RB (B.2) bleibt unverändert, doch RB (B.3) und (B.4) vereinfachen sich erheblich. Begonnen wird mit der Betrachtung der zwei Bedingungen (B.4) $t_i \sigma_{ij} n_j = 0$ (zwei Tangentenvektoren) mit σ nach Gl. (B.5) und den Vektoren nach (B.14). Da $\vec{n} \cdot \vec{t} = 0$, entfällt der Druckterm. Es verbleiben für $\vec{t} = \vec{t}_1$:

$$\begin{aligned} & -2(\partial_x v_x)(\partial_x h) - (\partial_x v_x)(\partial_y h) + \partial_z v_x - (\partial_x h)^2(\partial_x v_z) - (\partial_x h)(\partial_y h)(\partial_y v_z) + \\ & 2(\partial_x h)(\partial_z v_z) - (\partial_x v_y)(\partial_y h) + \partial_x v_z - (\partial_x h)^2(\partial_z v_x) - (\partial_x h)(\partial_y h)(\partial_z v_y) = 0. \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

Der vierte Term kann aufgrund von (B.12) gegen den achten vernachlässigt werden. Dieser wiederum entfällt beim Vergleich mit Term drei durch (B.9) und (B.10). Alle übrigen sind ebenfalls gegen den dritten zu vernachlässigen, wenn man (B.10) und (B.12) anwendet. Gl. (B.16) vereinfacht sich zu:

$$z = h : \quad \partial_z v_x = 0. \quad (\text{B.17})$$

Die analoge Betrachtung für den zweiten Tangentenvektor t_2 (B.14) liefert:

$$z = h : \quad \partial_z v_y = 0. \quad (\text{B.18})$$

Die Vereinfachung der Randbedingungen wird an (B.3) fortgesetzt. Der Übersichtlichkeit halber wird der Spannungstensor σ_{ij} aufgeteilt in den Druckterm $-p\delta_{ij}$ und den Reibungstensor σ'_{ij} . Man erhält:

$$-p n_i \delta_{ij} n_j = -p \left((\partial_x h)^2 + (\partial_y h)^2 + 1 \right) \approx -p. \quad (\text{B.19})$$

Im letzten Schritt wurde wiederum (B.12) verwendet. Der zweite Term in (B.3) reduziert sich aufgrund der Symmetrie von σ' auf

$$n_i \sigma'_{ij} n_j = 2\eta n_i (\partial_i v_j) n_j. \quad (\text{B.20})$$

Nach Ausführung des inneren Produktes von links erhält man:

$$n_i (\partial_i v_j) n_j = [(\partial_x h) (\partial_x v_j) - (\partial_y h) (\partial_y v_j) + \partial_z v_j] n_j. \quad (\text{B.21})$$

Berücksichtigt man (B.10) und (B.12) können die ersten zwei Terme in der Klammer gegen den dritten vernachlässigt werden. Dies führt zu

$$n_i (\partial_i v_j) n_j \approx -(\partial_x h) (\partial_z v_x) - (\partial_y h) (\partial_z v_y) + \partial_z v_z. \quad (\text{B.22})$$

Nach (B.17) und (B.18) sind die ersten zwei Terme an der freien Oberfläche identisch Null. Damit lautet RB (B.3):

$$z = h : \quad -p + 2\eta \partial_z v_z \approx \gamma \Gamma \quad (\text{B.23})$$

mit $\Gamma(x, y) \approx \partial_{xx} h + \partial_{yy} h$. Betrachtet man nun Gl. (B.15) für $z = h$, kann man für $p(x, h)$ Gl. (B.23) einsetzen und erhält für die unbekannte Funktion $f(x, y)$:

$$f(x, y) = \eta \partial_z v_z|_{z=h} - \gamma \Gamma \quad (\text{B.24})$$

und damit für $p(x, y, z)$:

$$p(x, y) = \eta (\partial_z v_z + \partial_z v_z|_{z=h}) - \gamma \Gamma. \quad (\text{B.25})$$

Geht man mit diesem Ausdruck in die Gleichungen für die x - und die y -Komponente der Geschwindigkeit (aus Gl. (B.1)) ein, gelangt man zu:

$$\frac{\partial}{\partial x_k} \left[\eta \left(\frac{\partial v_z}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \Big|_{z=h} \right) - \gamma \Gamma \right] - \eta \frac{\partial^2 v_k}{\partial z^2} = 0. \quad (\text{B.26})$$

k steht für x oder y . Die v_z enthaltenden Terme können nach (B.9) und (B.10) gegenüber dem letzten Term vernachlässigt werden. Die Navier-Stokes-Gleichung für die schleichende Bewegung (Stokes-Gleichung) in Schmiermittelnäherung lauten damit:

$$\eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} = -\gamma \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right) \quad (\text{B.27})$$

$$\eta \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} = -\gamma \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right) \quad (\text{B.28})$$

mit den Randbedingungen

$$z = 0 : \quad v_x = 0 \quad v_y = 0, \quad (\text{B.29})$$

$$z = h : \quad \partial_z v_x = 0 \quad \partial_z v_y = 0 \quad (\text{B.30})$$

und

$$z = h : \quad \frac{\partial h}{\partial t} = v_z - v_x \frac{\partial h}{\partial x} - v_y \frac{\partial h}{\partial y}. \quad (\text{B.31})$$

Nimmt man den letzten Näherungsschritt im Geiste vorweg, kann man sagen, dass der Druck nicht von z abhängt und damit die Gln. (4.26) benutzen. Zu diesen Gleichungen gelangt man unter Beachtung der Kontinuitätsgleichung direkt, setzt man wie SOMMERFELD die z -Komponente der Geschwindigkeit identisch Null ([Somm54], S.246).

B.2 Die hydrodynamischen Gleichungen in Zylinderkoordinaten

Für radialsymmetrische Probleme, benötigt man die Navier-Stokes-Gleichung in Zylinderkoordinaten. Beispiele für solche Probleme sind die Spreitung eines Tropfens oder die Öffnung eines kreisrunden Loches in einem dünnen Film. Die Navier-Stokes-Gleichungen für die schleichende Bewegung lauten:

$$-\eta \left(\Delta v_r - \frac{v_r}{r^2} - 2 \frac{1}{r} \partial_\phi v_\phi \right) + \partial_r p = 0, \quad (\text{B.32})$$

$$-\eta \left(\Delta v_\phi - \frac{v_\phi}{r^2} + 2 \frac{1}{r} \partial_\phi v_r \right) + \frac{1}{r} \partial_\phi p = 0, \quad (\text{B.33})$$

$$-\eta \Delta v_z + \partial_z p = 0 \quad (\text{B.34})$$

mit:

$$\Delta = \partial_{rr} + \frac{1}{r} \partial_r + \frac{1}{r^2} \partial_{\phi\phi} + \partial_{zz}. \quad (\text{B.35})$$

Zusätzlich benötigt man die Inkompressibilitätsbedingung:

$$\frac{1}{r} \partial_r (r v_r) + \frac{1}{r} \partial_\phi v_\phi + \partial_z v_z = 0 \quad (\text{B.36})$$

und die Komponenten des Spannungstensors σ :

$$\begin{aligned}
\sigma_{rr} &= -p + 2\eta \partial_r v_r, & \sigma_{r\phi} &= \eta \left(\frac{1}{r} \partial_\phi v_r + \partial_r v_\phi - \frac{v_\phi}{r} \right), \\
\sigma_{\phi\phi} &= -p + 2\eta \left(\frac{1}{r} \partial_\phi v_\phi + \frac{v_r}{r} \right), & \sigma_{\phi z} &= \eta \left(\partial_z v_\phi + \frac{1}{r} \partial_\phi v_z \right), \\
\sigma_{zz} &= -p + 2\eta \partial_z v_z, & \sigma_{zr} &= \eta (\partial_r v_z + \partial_z v_r).
\end{aligned} \tag{B.37}$$

Folgt man dann der Prozedur wie im Falle der kartesischen Koordinaten erhält man für die Stokes-Gleichung in Schmiermittelnäherung:

$$\frac{\partial h}{\partial t} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{h^3}{3\eta} r \frac{dp}{dr} \right) = 0, \tag{B.38}$$

mit dem Laplacedruck p_L :

$$p_L = -\gamma \left(\frac{1}{r} \frac{\partial h}{\partial r} + \frac{\partial^2 h}{\partial r^2} \right). \tag{B.39}$$

Nach Übergang in das mit der Kontaktlinie mitbewegte Bezugssystem $\bar{r} = r - Ut$ für die Ableitungen und für $h(r)$, jedoch nicht bei den Vorfaktoren r^n , erhält man

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left[\frac{\gamma h^3}{3\eta} r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial h}{\partial \bar{r}} + \frac{\partial^2 h}{\partial \bar{r}^2} \right) \right] - U \frac{\partial h}{\partial \bar{r}} = 0, \tag{B.40}$$

Bei Vernachlässigung der direkten Zeitabhängigkeit findet man für die ausführlich beschriebene Gleichung:

$$\begin{aligned}
& - \frac{h^2}{r^2} (\partial_{\bar{r}} h)^2 + \frac{h^2}{r} (\partial_{\bar{r}} h) (\partial_{\bar{r}\bar{r}} h) + h^2 (\partial_{\bar{r}} h) (\partial_{\bar{r}\bar{r}\bar{r}} h) + \frac{1}{3} \frac{h^3}{r^3} \partial_{\bar{r}} h \\
& - \frac{1}{3} \frac{h^3}{r^2} \partial_{\bar{r}\bar{r}} h + \frac{2}{3} \frac{h^3}{r} \partial_{\bar{r}\bar{r}\bar{r}} h + \frac{1}{3} h^3 \partial_{\bar{r}\bar{r}\bar{r}\bar{r}} h = U \partial_{\bar{r}} h
\end{aligned} \tag{B.41}$$

Für späte Stadien des Lochwachstums ist der Radius r groß gegen alle anderen Längen wie Wulsthöhe und Filmstärke. Damit können alle Terme bis auf den dritten und den siebenten vernachlässigt werden, und Gl. (B.41) geht über in die Gleichung für eine gerade Entnetzungsfront (Gl. (7.49)). Bestimmt man die Größenordnung der Terme wie in Kap. 7.7 indem man Ableitungen nach \bar{r} durch eine Division mit der Wulstbreite L ersetzt, erhält man eine Kaskade von Termen der Form

$$\frac{H_W^4}{R^m L^n} \quad \text{mit} \quad m + n = 4, m, n \geq 0 \quad \text{und} \quad m \neq 4. \tag{B.42}$$

R ist der Lochradius. Die Wulsthöhe H_W wird als groß gegen die Filmstärke angenommen. Unter der Annahme, dass jeder dieser vier Terme zu einer bestimmten Zeit die anderen überwiegt, kann man bei Befolgen der Methode aus Kap. 7.7 ein Spektrum von Skalenexponenten für die Potenzansätze Gln. (7.54) und (7.57) erhalten.

Gleichsetzen eines Terms Gl. (B.42) mit dem Translationsterm (rechte Seite von Gl.(B.41)) $\dot{R}H_W/L$ ergibt mit den Gln. (7.54):

$$\alpha = \frac{1 - 4\beta}{m - 2} \quad \text{für} \quad m = 0, 1, 2, 3. \quad (\text{B.43})$$

Zusammen mit der Masseerhaltung Gl. (7.51) und mit der Energieerhaltung im *no-slip*-Fall Gl. (7.52) oder im *slip*-Fall Gl. (7.53) werden die in Tab. B.2 aufgeführten Exponenten bestimmt. Dass $m = 3$ in beiden Fällen zu sinnlosen Exponenten führt, lässt sich daraus

| | α | β | τ | s | l |
|---------------------|---------------|---------------|----------------|---------------|----------------|
| m=3, <i>no-slip</i> | -1 | $\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | -1 | -3 |
| m=2 | ∞ | $\frac{1}{2}$ | ∞ | 0 | unbest. |
| m=1 | 1 | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | $\frac{1}{3}$ | $-\frac{1}{3}$ |
| m=0 | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 1 | $\frac{1}{2}$ | 0 |
| m=3, <i>slip</i> | 1 | 0 | 1 | 0 | -1 |
| m=2 | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{3}$ | $-\frac{1}{3}$ |
| m=1 | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}$ | $\frac{1}{2}$ | 0 |
| m=0 | $\frac{1}{4}$ | $\frac{3}{8}$ | $\frac{5}{8}$ | $\frac{3}{5}$ | $\frac{1}{5}$ |

Tab. B.1: *Skalensexponenten bei Berücksichtigung der einzelnen Terme der radialsymmetrischen Gleichung.*

erklären, dass im Geltungsbereich des zugrundeliegenden Terms die direkte Zeitabhängigkeit noch nicht vernachlässigt werden darf. Im *no-slip*-Fall ergibt auch $m = 2$ nichts sinnvolles. Alle anderen Werte für m können reale Werte widerspiegeln. Für $m = 0$ werden die Werte für eine gerade Front gefunden (siehe Tab. 7.7). Bemerkenswert ist, dass für $m = 2$ im *slip*-Fall die experimentellen Exponenten für den Polystyrolfilm mit der Dicke 69 nm ($M = 65$ kMol) erhalten werden.

Literaturverzeichnis

- [Aboa72] D. A. Aboav. Foam and polycrystal. *Metallography*, 5:251–63, 1972.
- [Aboa85] D. A. Aboav. The arrangement of cells in a net. IV. *Metallography*, 18(2):129–47, 1985.
- [AlIg88] R. M. C. de Almeida und J. R. Iglesias. Towards statistical mechanics of a 2D random cellular structure. *J. Phys. A*, 21:3365–77, 1988.
- [AlIg89] R. M. C. de Almeida und J. R. Iglesias. Equilibrium states of 2D cellular structures. *Phys. Lett. A*, 138(6):253–7, 1989.
- [AMS93] R. V. Ambartzumjan, J. Mecke, und D. Stoyan. *Geometrische Wahrscheinlichkeiten und Stochastische Geometrie*. Akademie Verlag, Berlin, 1993.
- [AST96] T. Aste, K. Y. Szeto, und W. Y. Tam. Statistical properties and shell analysis in random cellular structures. *Phys. Rev. E*, 54(4):5482–92, 1996.
- [BBD88] Y. D. Shikhmurzaev. Nonlinear stability of evaporating/condensing liquid films. *J. Fluid Mech.*, 195:463–94, 1988.
- [BBR92] J. B. Brzoska, F. Brochard-Wyart, und F. Rondelez. Exponential growth of fingering instabilities of spreading films under horizontal thermal gradients. *Europhys. Lett.*, 19(2):97–102, 1992.
- [BeBr97] A. L. Bertozzi und M. P. Brenner. Linear stability and transient growth in driven contact line. *Phys. Fluids*, 9(3), 1997.
- [BGHR94] F. Brochard-Wyart, P.-G. de Gennes, H. Hervet, und C. Redon. Wetting and slippage of polymer melts on semi-ideal surfaces. *Langmuir*, 10:1566, 1994.
- [BMQ87] F. Brochard-Wyart, J.-M. de Meglio, und D. Quéré. 'Démouillage'. Étude du retrait d'un film de liquide non mouillant déposé sur un plan ou une fibre. *C. R. Acad. Sci.*, 304 II(11):553, 1987.
- [BMR93] F. Brochard-Wyart, Pascal Martin, und C. Redon. Liquid/liquid dewetting. *Langmuir*, 9:3682, 1993.
- [BMWTP96] J.-H. Bradt, M. Mertig, B. Winzer, U. Thiele, und W. Pompe. Collagen assembly from acid solution to networks on solid surfaces and to fibrils. *Proceedings SPIE 2779*, 78–82, Lyon (1996).
- [BOCMR96] S. F. Burlatsky, G. Oshanin, A. M. Cazabat, M. Moreau, und W. P. Reinhardt. Spreading of a thin wetting film: microscopic approach. *Phys. Rev. E*, 54(4):3832–45, 1996.
- [BrDa89] F. Brochard-Wyart und J. Dailant. Drying of solids wetted by thin liquid films. *Can. J. Phys.*, 68(9):1084–8, 1989.
- [Brde92] F. Brochard und P. G. de Gennes. Shear-dependent slippage at a polymer/solid interface. *Langmuir*, 8:3033, 1992.
- [BrGe93] F. Brochard-Wyart und P. G. de Gennes. Dewetting of a water film between a solid and a rubber. *J. Phys.: Cond. Mat.*, 6(23A):A9–12, 1993.

- [Broc94] F. Brochard-Wyart. Dewetting of a water film between a solid and a viscoelastic liquid. *J. Physique II*, 4(10):1727–35, 1994.
- [BrRe92] F. Brochard-Wyart und C. Redon. Dynamics of liquid rim instabilities. *Langmuir*, 8:2324, 1992.
- [BRS92] F. Brochard-Wyart, C. Redon, und C. Sykes. Dewetting of ultrathin liquid films. *C. R. Acad. Sci.*, 314 II(1):19–24, 1992.
- [BSHL96] J. Bischof, D. Scherer, S. Herminghaus, und P. Leiderer. Dewetting modes of thin metallic films: nucleation of holes and spinodal dewetting. *Phys. Rev. Lett.*, 77(8):1536–9, 1996.
- [Caza87] A. M. Cazabat. How does a droplet spread?. *Contemp. Phys.*, 28(4):347–64, 1987.
- [Chan61] S. Chandrasekhar. *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability*. Clarendon Press, Oxford, 1. Auflage, 1961.
- [Chen84] J.-D. Chen. Effects of London–Van der Waals and electric double layer forces on the thinning of a dimpled film between a small drop or bubble and a horizontal solid plane. *J. Colloid Interface Sci.*, 98(2):329, 1984.
- [Chiu95a] S. N. Chiu. Aboav–Weaire’s and Lewis’s laws – A review. preprint, 1995.
- [CHTC90] A. M. Cazabat, F. Heslot, S. M. Troian, und P. Carles. Fingering instability of thin spreading films driven by temperature gradients. *Nature*, 346(6287):824–6, 1990.
- [CJZ90] J. Charvolin, J. F. Joanny, und J. Zinn-Justin, (Hrsg.). *Les Houches: Liquids at Interfaces*. Elsevier Science Publishers, North–Holland, 1990.
- [ClGe92] D. R. Clarke und M. L. Gee. *Material Interfaces, Chap.8: Wetting of surfaces and grain boundaries*. London, 1992.
- [CRR96] P. Cerisier, S. Rahal, und N. Rivier. Topological correlations in benard-marangoni convective structures. *Phys. Rev. E*, 54(3):5086, 1996.
- [CTCH90] P. Carles, S. M. Troian, A. M. Cazabat, und F. Heslot. Hydrodynamic fingering instability of driven wetting films: hindrance by diffusion. *J. Phys.: Cond. Mat.*, 2:477–82, 1990.
- [deBr92] J. R. de Bruyn. Growth of fingers at a driven three–phase contact line. *Phys. Rev. A*, 46(8):R4500, 1992.
- [DeCh74] B. V. Deryagin und N. V. Churaev. Structural component of disjoining pressure. *J. Colloid Interf. Sci.*, 49(2):249, 1974.
- [deGe84b] P.-G. de Gennes. The dynamics of a spreading droplet. *C. R. Acad. Sci.*, 298 II(10):111, 1984.
- [deGe85] P. G. de Gennes. Wetting: statistics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 57(3):827–63, 1985.
- [deGe90] P. G. de Gennes. *Dynamics of wetting*, Seiten 273–91. In Charvolin et al. [CJZ90], 1990. in [CJZ90].
- [DeLa41] B. V. Deryagin und L. D. Landau. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochim.*, 14:633, 1941.

- [dHL90] P. G. de Gennes, X. Hua, und P. Levinson. Dynamics of wetting: local contact angles. *J. Fluid Mech.*, 212:55–63, 1990.
- [DLP60] I. E. Dzyaloshinskii, E. M. Lifshitz, und L. P. Pitaevskii. Van der waals forces in liquid films. *Sov. Phys. JETP*, 37:161, 1960.
- [Draz81] P. G. Drazin. *Hydrodynamic Stability*. Cambridge University Press, Cambridge, 1. Auflage, 1981.
- [EFBN97] F. Elias, C. Flament, J.-C. Bacri, und S. Neveu. Macro-organized patterns in ferrofluid layer: Experimental studies. *J. Phys. I France*, 7:711–28, 1997.
- [EhDa91] P. Ehrhard und S. H. Davis. Non-isothermal spreading of liquid drops on horizontal plates. *J. Fluid Mech.*, 229:365, 1991.
- [Ehrh93] P. Ehrhard. Experiments on isothermal and non-isothermal spreading. *J. Fluid Mech.*, 257:463, 1993.
- [ElLi94] M. Elbaum und S. G. Lipson. How does a thin wetted film dry up?. *Phys. Rev. Lett.*, 72(22):3562–5, 1994.
- [FCW95] A. Faldi, R. J. Composto, und K. I. Winey. Unstable polymer bilayers. 1. morphology of dewetting. *Langmuir*, 11:4855, 1995.
- [FoFe85] M.A. Fortes und A.C. Ferro. Topology and transformations in cellular structures. *Acta Met.*, 33(9):1697–708, 1985.
- [GAG90] J. A. Glazier, M. P. Anderson, und G. S. Grest. Coarsening in the two-dimensional soap froth and the large-q potts model: a detailed comparison. *Phil. Mag. B*, 62(6):615–45, 1990.
- [GGS87] J. A. Glazier, S. P. Gross, und J. Stavans. Dynamics of two-dimensional soap froths. *Phys. Rev. A*, 36(1):306–12, 1987.
- [GlSt89] J. A. Glazier und J. Stavans. Nonideal effects of the two-dimensional soap froth. *Phys. Rev. A*, 40(12):7398–401, 1989.
- [GlWe92] J. A. Glazier, S. P. Gross, und J. Stavans. Dynamics of two dimensional soap froths. *Nucl. Phys. B, Proc. Suppl.*, 2:570, 1987.
- [GrRy81] I. S. Gradstein und I. M. Ryshik. *Tables of Series, Products and Integrals, Vol.1/2*. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/M., 1981.
- [GuSh92] A. Gupta und M. M. Sharma. Stability of thin aqueous films on solid surfaces. I. Ellipsometric measurement of disjoining pressure isotherms for aqueous films bounded by glass and mercury. *J. Colloid Interface Sci.*, 149(2):392, 1992.
- [GuSh92a] A. Gupta und M. M. Sharma. Stability of thin aqueous films on solid surfaces. II. A model for aqueous films bounded by dissimilar charge regulating surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 149(2):407, 1992.
- [Hama37] H. C. Hamaker. The London–Van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4:1058, 1937.
- [Hede84] H. Hervet und P.-G. de Gennes. The dynamics of wetting: precursor films in the wetting of 'dry' solids. *C. R. Acad. Sci.*, 299 II(9):499–503, 1984.

- [Herm91] H. Hermann. *Stochastic Models of Heterogeneous Materials*. Trans Tech Publications Ltd, Zürich, 1991.
- [HeWi93] L. L. Hench und J. Wilson. An introduction to bioceramics. Band 1 der *Advanced Series in Ceramics*, Seite 1. World Scientific, Singapur, 1993.
- [Hock94] L. M. Hocking. The spreading of drops with intermolecular forces. *Phys. Fluids*, 6(10):3224–8, 1994.
- [Hock95a] L. M. Hocking. The wetting of a plane surface by a fluid. *Phys. Fluids*, 7(6):1214–20, 1995.
- [Hunt92] R. J. Hunter. *Foundation of Colloid Science*, Band 1. Clarendon Press, Oxford, 1992.
- [Hupp82] H. E. Huppert. Flow and instability of a viscous current down a slope. *Nature*, 300:427, 1982.
- [Hupp82a] H. E. Huppert. The propagation of two-dimensional and axisymmetric viscous gravity currents over a rigid horizontal surface. *J. Fluid Mech.*, 121:43, 1982.
- [HuSc71] C. Huh und L. E. Scriven. Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line. *J. Coll. Interface Sci.*, 35:85, 1971.
- [IgAl91] J. R. Iglesias und R. M. C. de Almeida. Statistical thermodynamics of a two-dimensional cellular system. *Phys. Rev. A*, 43(6):2763–70, 1991.
- [Isra92] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London, 1992.
- [Jaco97] K. Jacobs. *Stabilität und Dynamik flüssiger Polymerfilme*. Konstanz, 1997. Phd-thesis, ISBN 3-930803-10-0.
- [Jaco97a] K. Jacobs, Persönliche Mitteilung, 1997.
- [Jayn57] E. T. Jaynes. Information theory and statistical mechanics I. *Phys. Rev.*, 106(4):620, 1957.
- [Jayn57a] E. T. Jaynes. Information theory and statistical mechanics II. *Phys. Rev.*, 108(2):171, 1957.
- [JeBr92] J. M. Jerrett und J. R. de Bruyn. Fingering instability of a gravitationally driven contact line. *Phys. Fluids A*, 4(2):234–42, 1992.
- [JHM97] K. Jacobs, S. Herminghaus, und K. R. Mecke. Thin liquid polymer films rupture via defects. *Langmuir*, 1997. Submitted 8/97.
- [KhSc91] H. S. Khesghi und L. E. Scriven. Dewetting: Nucleation and growth of dry regions. *Chem. Eng. Sci.*, 46(2):519, 1991.
- [KJS96] R. Khanna, A. T. Jameel, und A. Sharma. Stability and breakup of thin polar films on coated substrates: Relationship to macroscopic parameters of wetting. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35:3081–92, 1996.
- [KrSt95] O. Krichevsky und J. Stavans. Ostwald ripening in a two-dimensional system Correlation effects. *Phys. Rev. E*, 52(2):1818–27, 1995.
- [LaLe42] L. Landau und B. Levich. Dragging of a liquid by a moving plane. *Acta Physicochim.*, 17(1–2), 1942. reprint in [Pelc88].

- [Land6] L. D. Landau und E. M. Lifshitz. *Lehrbuch der Theoretischen Physik VI, Hydrodynamik*. 1991.
- [LBM96] P. G Lopez, S. G. Bankoff, und M. J. Miksis. Non-isothermal spreading of a thin liquid film on an inclined plane. *J. Fluid Mech.*, 324:261, 1996.
- [LeDo95] B. Levitan und E. Domany. Topological model of soap froth evolution with deterministic T2 processes. *Europhys. Lett.*, 32(7):543–8, 1995.
- [Lewi31] F. T. Lewis. A comparison between the mosaic of polygons in a film of artificial emulsion and the pattern of simple epithelium in surface view (Cucumber) epidermis and human amnion. *The Anatomical Record*, 50(3):235–65, 1931.
- [Lewi44] F. T. Lewis. The geometry of growth and cell division in columnar parenchyma. *Am. J. Bot.*, 31:619–29, 1944.
- [Lifs56] E. M. Lifshitz. The theory of molecular attractiv forces between solids. *Sov. Phys. JETP*, 2:73, 1956.
- [Lips96] S. G. Lipson. Pattern formation in drying water films. *Phys. Scripta*, T67:63, 1996.
- [Liu94] Y. Liu et al. Wetting behavior of homopolymer films on chemically similar block copolymer surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 73(3):440–3, 1994.
- [LMR76] J. Lopez, C. A. Miller, und E. Ruckenstein. Spreading kinetics of liquid drops on solids. *J. Colloid Interface Sci.*, 53(3):460–8, 1976.
- [LSKSD94] B. Levitan, E. Slepyan, O. Krichevsky, J. Stavans, und E. Domany. Topological distribution of survivors in an evolving cellular structure. *Phys. Rev. Lett.*, 73(5):756, 1994.
- [MAI93] J. C. M. Mombach, R. M. C. de Almeida, und J. R. Iglesias. Two-cell correlations in biological tissues. *Phys. Rev. E*, 47(5):3712–6, 1993.
- [MaJa88] C. Maldarelli und R. K. Jain. *The hydrodynamic stability of thin films*, Seite 497. 1988.
- [Mard87] M. Marder. Soap-bubble growth. *Phys. Rev. A*, 36(1):438–40, 1987.
- [Meak83a] P. Meakin. Diffusion-controlled cluster formation in two, three and four dimensions. *Phys. Rev. A*, 27(1):604, 1983.
- [Meak92] P. Meakin. Simplified diffusion-limited aggregation models. *Physica A*, 187:1, 1992.
- [Mert97] M. Mertig, U. Thiele, J. Bradt, G. Leibiger, W. Pompe, und H. Wendrock. Scanning force microscopy and geometrical analysis of two-dimensional collagen network formation. *Surf. Interface Anal.*, 25:514–521, 1997.
- [Mert97a] M. Mertig, U. Thiele, J. Bradt, D. Klemm, und W. Pompe. Dewetting of thin collagenous precursor films. *Appl. Phys. A*, accepted, 1997.
- [MiBi97] A. Milchev und K. Binder. Dewetting of thin polymer films adsorbed on solid substrates: A Monte-Carlo simulation of the early stages. *J. Chem. Phys.*, 106(5):1978–89, 1997.
- [Mit193] Vladimir S. Mitlin. Dewetting of solid surface: Analogy with spinodal decomposition. *J. Colloid Interface Sci.*, 156:491, 1993.
- [MJIR80] C. Maldarelli, R. K. Jain, I. Ivanov, und E. Ruckenstein. Stability of symmetric and unsymmetric thin liquid films to short and long wavelength perturbations. *J. Colloid Interface Sci.*, 78(1):118, 1980.

- [MKV88] P. Meakin, J. Kertesz, und T. Vicsek. Noise-reduced diffusion-limited deposition. *J. Phys. A*, 21:1271, 1988.
- [Moel92] J. Møller. Random Johnson-Mehl tessellations. *Adv. Appl. Prob.*, 24:814, 1992.
- [Moel96] J. Møller. Topics in Voronoi and Johnson–Mehl tessellations. *Proc. Séminaire Européen de Statistique*, Toulouse, 1996.
- [MVA90] J. C. M. Mombach, M. A. Z. Vasconcellos, und R. M. C. de Almeida. Arrangement of cells in vegetable tissues. *J. Phys. D*, 23(5):600–6, 1990.
- [NeBe82] P. Neogi und J. B. Berryman. Stability of thin liquid films evaporating into saturated vapor. *J. Colloid Interface Sci.*, 88(1):100–10, 1982.
- [NHFV83] F. H. M. Nestler, S. Hvidt, J. D. Ferry, und A. Veis. Flexibility of Collagen determined from dilute solution viscoelastic measurements. *Biopolymers*, 22:1747–58, 1983.
- [Noev92] D. A. Noever. Statistics of emulsion lattices. *Colloids and Surfaces*, 62(2):243, 1992.
- [ODB97] A. Oron, S. H. Davis, und S. G. Bankoff. Long-scale evolution of thin liquid films. *Rev. Mod. Phys.*, 69(3):931–80, 1997.
- [Ohsh74] H. Ohshima. Diffusive double layer interaction between two parallel plates with constant surface charge density in an electrolyte solution. I. Interaction between similar plates. II. Dissimilar plates. *Colloid Polym. Sci.*, 252:158, 257, 1974.
- [Ossa92] P. Ossadnik. Branch order and ramification analysis of large diffusion – limited–aggregation clusters. *Phys. Rev. A*, 45(2):1058, 1992.
- [Pash80] R. M. Pasley. Multilayer adsorption of water on silica: An analysis of experimental results. *J. Colloid Interface Sci.*, 78:1197, 1980.
- [Pash81] R. M. Pasley. DLVO and hydration forces between mica surfaces in Li⁺, Na⁺, K⁺, and Cs⁺ electrolyte solutions: A correlation of double-layer and hydration forces with surface cation exchange properties. *J. Colloid Interface Sci.*, 84:531, 1981.
- [Pelc88] P. Pelce, (Hrsg.). *Dynamics of curved fronts*. Academic Press, London, 1. Auflage, 1988.
- [PrGa86] M. Prevost und D. Gallez. Nonlinear rupture of thin free liquid films. *J. Chem. Phys.*, 84(7):4043–8, 1986.
- [PWHC97] Qi Pan, K. I. Winey, H. H. Hu, und R. J. Composto. Unstable polymer bilayers. 2. The effect of film thickness. *Langmuir*, 13:1758–66, 1997.
- [Rayl26] Lord Rayleigh. *Proc. London Math. Soc.*, 10:4, 1826.
- [RBHR92] C. Redon, F. Brochard-Wyart, H. Hervet, und F. Rondelez. Spreading of "heavy" droplets. II. Experiments. *J. Colloid Interface Sci.*, 149(2):580–91, 1992.
- [RBR91] C. Redon, F. Brochard-Wyart, und F. Rondelez. Dynamics of dewetting. *Phys. Rev. Lett.*, 66(6):715–18, 1991.
- [Reit92] G. Reiter. Dewetting of thin polymer films. *Phys. Rev. Lett.*, 68(1):75–8, 1992.
- [Reit93] G. Reiter. Mobility of polymers in films thinner than their unperturbed size. *Europhys. Lett.*, 23(8):579–84, 1993.

- [Reit93a] G. Reiter. Unstable thin polymer films: Rupture and dewetting. *Langmuir*, 9:1344, 1993.
- [Rivi83] N. Rivier. On the structure of random tissues or froths, and their evolution. 47(5):L45, 1983.
- [Rivi85] N. Rivier. Statistical crystallography Structure of random cellular networks. 52(3):795, 1985.
- [Ronz87] J.-C. Ronzon. Characterization of acid-soluble type I Collagen in solution by viscosity measurements. 1. Some evidence about adsorption on the glass material and about electrostatic and ionic bondings in the molecular self assembly process. *Collagen Rel. Res.*, 7:201, 1987.
- [RSAA96] G. Reiter, J. Schultz, P. Auroy, and L. Auvray. Improving adhesion via connector polymers to stabilize non-wetting liquid films. *Europhys. Lett.*, 33(1):29–34, 1996.
- [RuJa73] E. Ruckenstein und R. K. Jain. Spontaneous rupture of thin liquid films. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 70:132–47, 1974.
- [SaKl93] S. A. Safran und J. Klein. Surface instability of viscoelastic thin films. *J. Physique II*, 3(5):749–57, 1993.
- [SaNa92] A. N. Sathyagal und G. Narsimhan. On rupture of a thinning film of non-Newtonian power law liquid. *Chem. Eng. Comm.*, 111:161, 1992.
- [SASG84] D. J. Srolovitz, M. P. Anderson, P. S. Sahni, und G. S. Grest. Computer simulation of grain growth. II. Grain size distribution, topology, and local dynamics. *Acta Met.*, 32(5):793–802, 1984.
- [Schi90] M. Schick. *Introduction to wetting phenomena*, S. 415. In Charvolin et al. [CJZ90], 1990.
- [Schw89] L. W. Schwarz. Viscous flows down an inclined plane: Instability and finger formation. *Phys. Fluids A*, 1(3), 1989.
- [SEH97] T. G. Stange, D. F. Evans, und W. A. Hendrickson. Nucleation and growth of defects leading to dewetting of thin polymer films. *Langmuir*, 13:4459–65, 1997.
- [Shar93] A. Sharma. Relationship of thin film stability and morphology to macroscopic parameters of wetting in the apolar and polar systems. *Langmuir*, 9:861, 1993.
- [Shar93a] A. Sharma. Equilibrium contact angles and film thicknesses in the apolar and polar systems: Role of intermolecular interactions in coexistence of drops with thin films. *Langmuir*, 9:3580, 1993.
- [Shik97] Y. D. Shikhmurzaev. Moving contact lines in liquid/liquid/solid systems. *J. Fluid Mech.*, 334:211, 1997.
- [ShJa93] A. Sharma und A. T. Jammel. Nonlinear stability, rupture and morphological phase separation of thin fluid films on apolar and polar substrates. *J. Colloid Interface Sci.*, 161:190, 1993.
- [ShRe96] A. Sharma und G. Reiter. Instability of thin polymer films on coated substrates: Rupture, dewetting and drop formation. *J. Colloid Interface Sci.*, 178:383, 1996.
- [ShRu86] A. Sharma und E. Ruckenstein. An analytical nonlinear theory of thin film rupture and its application to wetting films. *J. Colloid Interface Sci.*, 113:456, 1986.

- [SKM87] D. Stoyan, W.S. Kendall, und J. Mecke. *Stochastic geometry and its applications*. Akademie Verlag/J. Wiley, Berlin/Chichester, 1987.
- [SLM96] E. Lermann S. Sheiko und M. Möller. Self-dewetting of Perfluoroalkyl Methacrylate films on glass. *Langmuir*, 12:4015–24, 1996.
- [Smit52] C. S. Smith. *Metal Interfaces*, Seite 65. American Society for Metals, Cleveland, Ohio, 1952.
- [Smor94] V. E. Smorodin. Hydrodynamic instability of the wetting film (boundary layers). *Langmuir*, 10(6):2419, 1994.
- [SOK87] K. Sekimoto, R. Oguma, und K. Kawasaki. Morphological stability analysis of partial wetting. *Annals of Physics*, 176(2):359–92, 1987.
- [Somm54] Arnold Sommerfeld. *Mechanik der deformierbaren Medien*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig, 3. Auflage, 1954.
- [Somm66] Arnold Sommerfeld. *Partielle Differentialgleichungen der Physik*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig, 6. Auflage, 1966.
- [SpHo96] N. A. Spaid und G. M. Homsy. Stability of newtonian and viscoelastic dynamic contact lines. *Phys. Fluids*, 8(2):460–78, 1996.
- [Stav90] J. Stavans. Temporal evolution of two-dimensional drained soap froths. *Phys. Rev. A*, 42(8):5049–51, 1990.
- [Stav93] J. Stavans. Evolution of two-dimensional cellular structures: The soap froth. *Physica A*, 194(1-4):307–14, 1993.
- [Stav93a] J. Stavans. The evolution of cellular structures. *Rep. Prog. Phys.*, 56(6):733–89, 1993.
- [StGl89] J. Stavans. Soap froth revisited: dynamic scaling in the two-dimensional froth. *Phys. Rev. Lett.*, 62(11):1318–21, 1989.
- [StSt92] D. Stoyan und H. Stoyan. *Fraktale – Formen – Punktfelder*. Akademie Verlag, Berlin, 1992.
- [SzTa95a] K.Y. Szeto und W.Y. Tam. Lewis' law versus Feltham's law in soap froth. *Physica A*, 221(1-3):256–62, 1995.
- [Tann79] L.H. Tanner. The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces. *J. Phys. D*, 12(9):1473–84, 1979.
- [TDS88] G. F. Teletzke, H. T. Davis, und L. E. Scriven. Wetting hydrodynamics. *Revue Phys. Appl.*, 23:989, 1988.
- [ThEc97] U. Thiele und K. Eckert. Stochastic geometry of polygonal networks - an alternative approach to the hexagon-square-transition in Bénard convection. Submitted to *Phys. Rev. E*, 1997.
- [Thie96] Eigene Simulationen, unveröffentlicht.
- [THS90] S. M. Troian, E. Herbolzheimer, und S. A. Safran. Model for the fingering instability of spreading surfactant drops. *Phys. Rev. Lett.*, 65(3):333–6, 1990.
- [THSJ89] S. M. Troian, E. Herbolzheimer, S. A. Safran, und J. F. Joanny. Fingering instabilities of driven spreading films. *Europhys. Lett.*, 10(1):25–30, 1989.

- [TMP97] U. Thiele, M. Mertig, und W. Pompe. Dewetting of an evaporating thin liquid film: Heterogeneous nucleation and surface instability. submitted to *Phys. Rev. Lett.*, 1997.
- [TMPW97] U. Thiele, M. Mertig, W. Pompe, und H. Wendrock. Polygonal networks resulting from dewetting. In *Proceedings of the NATO school on foams, emulsions and cellular materials, Cargese (France)*, in press, 1997.
- [TuSc90] E. O. Tuck und L. W. Schwartz. A numerical and asymptotic study of some third-order ordinary differential equations relevant to draining and coating flows. *Siam Review*, 32:453, 1990.
- [TWS89] S. M. Troian, X. L. Wu, und S. A. Safran. Fingering instability in thin wetting films. *Phys. Rev. Lett.*, 62(13):1496–9, 1989.
- [VeOv48] E. J. W. Verwey und J. Th. G. Overbeck. *Theory of the Stability of Lyophilic Colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [Viss72] J. Visser. On Hamaker constants: A comparison between Hamaker constants and Lifshitz–Van der Waals constants. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 3:331, 1972.
- [Vrij66] A. Vrij. Possible mechanism for the spontaneous rupture of thin free liquid films. *Disc. Faraday Soc.*, 42:23, 1966.
- [Wayn80] P. C. Wayner. Interfacial profile in the contact line region of a finite contact angle system. *J. Colloid Interface Sci.*, 77:495, 1980.
- [Wayn82] P. C. Wayner. The interfacial profile in the contact line region and the Young–Dupre equation. *J. Colloid Interface Sci.*, 88:294, 1982.
- [Wend96] Programm von H. Wendrock, 1996.
- [WeRi84] D. Weaire und N. Rivier. Soap, cells and statistics – Random patterns in two dimensions. *Contemp. Phys.*, 25(1):59–99, 1984.
- [WiDa82] M. B. Williams und S. H. Davis. Nonlinear theory of film rupture. *J. Colloid Interface Sci.*, 90(1):220–8, 1982.
- [WiSa81] T. A. Witten und L. M. Sander. Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon. *Phys. Rev. Lett.*, 47(19):1400, 1981.
- [YKF94] R. Yerushalmi-Rozen, J. Klein, und L. J. Fetters. Suppression of rupture in thin, nonwetting liquid films. *Science*, 263(5148):793–5, 1994.
- [Zhao93] W. Zhao, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, L. J. Fetters, R. Plano, M. K. Sanyal, S. K. Sinha, und B. B. Sauer. Wetting properties of thin liquid polyethylene propylene films. *Phys. Rev. Lett.*, 70(10):1453–6, 1993.

Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

Häufig benutzte Symbole:

Symbole, die bei ihrem Auftreten stets erklärt werden, sind nicht aufgeführt.

| | |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| A, A_{ij} | Hamaker-Konstanten |
| $A_0(t)$ | Nukleations-Wachstums-Modell: Gesamtfläche |
| $A_c(t)$ | Nukleations-Wachstums-Modell: nicht aufgerissene Fläche |
| $A_L(t)$ | Nukleations-Wachstums-Modell: Fläche aller Löcher |
| a | Fläche eines Polygons |
| $a(t)$ | Koordinate der Kontaktlinie |
| b | hydrodynamische Schlupflänge |
| C | Kollagenkonzentration in der Ausgangslösung |
| Ca | Kapillarzahl (U/v^*) |
| d_0 | Bornscher Radius |
| E | Energie |
| F_s | Triebkraft an der Kontaktlinie (pro Länge der Kontaktlinie) |
| F_v | Reibungskraft (pro Länge der Kontaktlinie) |
| $\langle f \rangle$ | Mittelwert von f |
| f_i | Komponenten der Kraftdichte |
| g | Erdbeschleunigung |
| H | Umgebungsluftfeuchtigkeit |
| H_W | Wulsthöhe |
| h, h_0 | Filmdicke |
| h_A | Wechselwirkungslänge der Van-der-Waals-Wechselwirkung |
| h_{SO} | Filmdicke bei Spin-Off (Ausgangsfilmdicke) |
| k, k' | Proportionalitätsfaktoren |
| L | Breite der Wulst |
| l | Wechselwirkungslänge der polaren Wechselwirkung |
| M | Molekulargewicht |
| N | Zellanzahl eines polygonalen Netzwerkes |
| n | Kantenzahl eines Polygons |
| n_i | Komponenten des Normalenvektors |
| $n(t)$ | Nukleations-Wachstums-Modell: Lochbildungswahrscheinlichkeit pro Gesamtfläche |
| $p(t)$ | Nukleations-Wachstums-Modell: Lochbildungswahrscheinlichkeit pro intakte Filmfläche |
| p, p_0, p_L | Druck, Gasdruck, Laplacedruck |
| R | Lochradius |
| R_1, R_2 | Hauptkrümmungsradien |
| r_c | Kritischer Lochradius bei der heterogenen Nukleation |
| S, S_p, S_{ap} | Spreadingkoeffizient, polare und apolare Komponente |
| t | Zeit |
| t_i | Komponenten des Tangentenvektors |
| U | Geschwindigkeit der Kontaktlinie |
| \bar{U} | über die Filmdicke gemittelte, ortsabhängige Geschwindigkeit |
| v_x, v_y, v_z | Komponenten der Geschwindigkeit |
| v_w | Geschwindigkeit des Lochwachstums |
| v_v | Verdunstungsrate |

| | |
|--------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| v^* | typische Geschwindigkeit der Flüssigkeit (γ/η) |
| x, y | Ortskoordinaten parallel zum Substrat |
| \bar{x} | Ortskoordinate im mitbewegten Bezugssystem |
| z | Ortskoordinate senkrecht zum Substrat |
| δ_{ij} | Kroneckersymbol |
| $\partial_x, \partial_y, \partial_z$ | partielle Ableitungen |
| Γ | Krümmung |
| γ | Grenzflächenspannung Flüssigkeit-Gas |
| γ_{ij} | Grenzflächenspannung zwischen Stoff i und Stoff j |
| η | Viskosität |
| θ | Kontaktwinkel |
| θ_E | Gleichgewichtskontaktwinkel |
| κ^{-1} | Kapillarlänge ($= \sqrt{\gamma/\rho g}$) |
| λ | Wellenlänge |
| μ_2^f | zweites Moment von f |
| μ_2 | zweites Moment der Kantenzahlverteilung |
| ν | Koordination eines Vertex eines polygonalen Netzwerkes |
| Π | Trennungsdruck |
| ρ | Dichte |
| σ_{ij} | Komponenten des Spannungstensors |
| τ_r | typische Aufreißzeit |
| τ_v | Verdunstungszeit |
| χ | $3 \times$ Kapillarzahl ($3U/v^*$) |
| ω | Winkel zwischen zwei Kanten |

Im Text benutzte Abkürzungen:

| | |
|-----------|-----------------------------------------------------------|
| DK | Denaturiertes Kollagen |
| HK | Heterogene Nukleation |
| HOPG | Hochorientiertes Pyrographit |
| JM-Modell | Johnson-Mehl Modell |
| KF | Kollagenfilm |
| MF | Metallfilm |
| PCF | Paarkorrelationsfunktion |
| PS | Polystyrol auf Silizium |
| RB | Randbedingung(en) |
| SFM | Rasterkraftmikroskop (<i>Scanning Force Microscope</i>) |
| ZS | Zweidimensionale Seifenschäume |

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. W. Pompe und Frau Prof. Dr. U. Bahr für die Möglichkeit, diese Arbeit anfertigen zu können, sowie für die fachliche Anleitung und Unterstützung danken.

Besonderer Dank gilt Dr. M. Mertig, der wertvolle Hinweise gegeben hat und in vielen gemeinsamen Diskussionen zur Entstehung der vorliegenden Arbeit beigetragen hat.

Für die Unterstützung bei der Bildverarbeitung und -analyse und die Diskussionen über Netzwerke und Punktprozesse danke ich Dr. H. Wendrock. Hilfe bei der Programmierung erhielt ich von D. Weise.

Ich danke allen an den Experimenten Beteiligten, insbesondere J. Bradt, G. Leibiger und D. Klemm.

Für die mir zur Verfügung gestellten Daten und angeregte Diskussionen möchte ich mich bei Dr. K. Jacobs, Dr. G. Reiter, Prof. Dr. J. Glazier und Prof. Dr. N. Rivier bedanken.

Desweiteren danke ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für die ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre, außerdem im Speziellen Dr. A. Gerbatsch für Beistand bei Computerproblemen, Dr. H.-A. Bahr und Dr. M. Bobeth für zahlreiche Diskussionen über physikalische Problemstellungen im Zusammenhang mit meiner Arbeit.

Nicht zuletzt danke ich allen Menschen, die mich während der letzten drei Jahre in irgendeiner Weise unterstützt haben.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Diese Dissertation wurde in der Arbeitsgruppe Mechanik heterogener Festkörper der Max-Planck-Gesellschaft an der Technischen Universität Dresden¹ angefertigt und von Prof. Dr. W. Pompe und Prof. Dr. U. Bahr betreut.

Dresden, den 17. Dezember 1997

Uwe Thiele

¹jetzt Professur für Materialwissenschaft im Institut für Werkstoffwissenschaft an der Technischen Universität Dresden