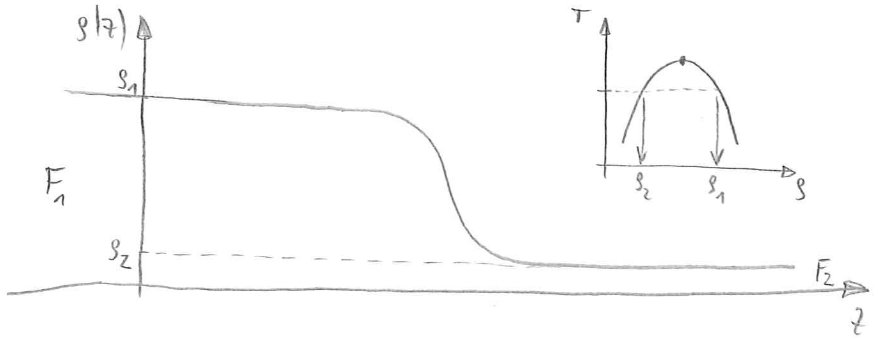
7. Inhomogene Flüssigkeiten

7.1 Grenzflächen zwischen Fluiden

§1. Gesucht ist die Struktur, d.h. das Einteilchendichte-Profil $\varrho(\vec{r})$, einer Grenzfläche zwischen zwei koexistierenden Fluiden F_1 und F_2. Ohne externes Potential wird die Grenzfläche eben sein, d.h. $\varrho(\vec{r})$ hängt nur von der Koordinate z in Normalenrichtung ab:



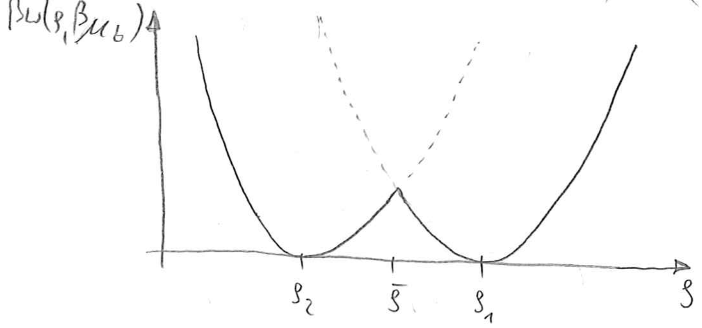
§2. Beispiel: Cahn-Hilliard-Näherung (SGA mit $\beta f_2^{ex} = \text{const}$, s. Gl. (4.1.19))

$$\beta\Omega[\varrho] = A \int dz \left(\beta\omega(\varrho(z), \beta\mu) + \frac{b}{2}\varrho'(z)^2\right), \quad b>0 \qquad (1)$$

- Beispielsweise liefert die Doppelparabel-Näherung Gl. (5.1.18) für $\beta W_b := 0$, $a_g \overset{!}{=} a_f =: a$, $\beta\mu = \beta\mu_b$

$$\beta\omega(\varrho, \beta\mu_b) = \frac{a}{2}\min\left((\varrho-\varrho_1)^2, (\varrho-\varrho_2)^2\right) = \frac{a}{2}\left(\Theta(\varrho-\bar{\varrho})(\varrho-\varrho_1)^2 + \Theta(\bar{\varrho}-\varrho)(\varrho-\varrho_2)^2\right) \qquad (2)$$

$a>0$, $\bar{\varrho} := \frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}$



- $$\delta\beta\Omega[\varrho] = A\int dz \left(\delta\varrho(z)\,\beta\omega'(\varrho(z), \beta\mu_{coex}) + \underbrace{b\,\varrho'(z)\underbrace{\delta\varrho'(z)}_{=(\delta\varrho(z))'}}_{= b\left((\varrho'(z)\delta\varrho(z))' - \varrho''(z)\delta\varrho(z)\right)}\right)$$

$$\delta\beta\Omega[\rho] = A\left(\int dz\ \delta\rho(z)\left(\beta w'(\rho(z),\beta\mu_b) - b\rho''(z)\right) + b\rho'(z)\delta\rho(z)\Big|_{z=-\infty}^{\infty}\right.$$

$$\overset{\rho'(\pm\infty)=0}{=} A\int dz\ \delta\rho(z)\left(\beta w'(\rho(z),\beta\mu_b) - b\rho''(z)\right)$$

$$\overset{!}{=} 0 \qquad (3)$$

$\Rightarrow$ <u>ELG</u> $\quad \beta w'(\rho(z),\beta\mu_b) - b\rho''(z) \overset{!}{=} 0 \qquad (4)$

$$\Leftrightarrow \rho''(z) = \frac{1}{b}\beta w'(\rho(z),\beta\mu_b)$$

$$= \begin{cases} \frac{a}{b}(\rho(z)-\rho_1) & , z<\bar{z} \\ \frac{a}{b}(\rho(z)-\rho_2) & , z>\bar{z} \end{cases} \qquad (5)$$

mit $\bar{z}\in\mathbb{R}$ definiert durch $\rho(\bar{z}) \overset{!}{=} \bar{\rho}$

- Die Lösung der Gl. (5) mit den <u>Randbedingungen</u>

$$\rho(-\infty) \overset{!}{=} \rho_1 \quad , \quad \rho(+\infty) \overset{!}{=} \rho_2 \qquad (6)$$

lautet

$$\rho(z) = \begin{cases} \rho_1 + (\bar{\rho}-\rho_1)\exp\left(\sqrt{\frac{a}{b}}(z-\bar{z})\right) & , z<\bar{z} \\ \rho_2 + (\bar{\rho}-\rho_2)\exp\left(-\sqrt{\frac{a}{b}}(z-\bar{z})\right) & , z>\bar{z} \end{cases}$$

$$= \begin{cases} \rho_1 - \frac{\rho_1-\rho_2}{2}\exp\left(\sqrt{\frac{a}{b}}(z-\bar{z})\right) & , z<\bar{z} \\ \rho_2 + \frac{\rho_1-\rho_2}{2}\exp\left(-\sqrt{\frac{a}{b}}(z-\bar{z})\right) & , z>\bar{z} \end{cases} \qquad (7)$$

Vergleich von Gl. (1) mit Gl. (4.1.19) zeigt

$$\beta w(\rho,\beta\mu) = \rho\left(\ln(\rho\Lambda^d) - 1 - \beta\mu\right) + \beta f_0^{ex}(\rho) \qquad (8)$$

$$\frac{b}{2} = \beta f_2^{ex}(\rho) \qquad (9)$$

Aus Gl. (8) folgt mit Gl. (2)

$$\frac{1}{\rho} + \beta f_0^{ex\,''}(\rho) = \beta w''(\rho,\beta\mu_b) = a \qquad (10)$$

Nach Gl. (4.1.26) ist die Korrelationslänge

$$\xi = \sqrt{\frac{2\beta f_2^{ex}(\varrho)}{\frac{1}{\varrho} + \beta f_0^{ex\,''}(\varrho)}} = \sqrt{\frac{b}{a}} \tag{11}$$

und daher das Dichteprofil Gl. (7)

$$\varrho(z \lessgtr \bar{z}) = \varrho_{1,2} \mp \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{2} \exp\left(\pm \frac{z - \bar{z}}{\xi}\right). \tag{12}$$

Demnach wird die Breite der Grenzfläche durch die Korrelationslänge ξ bestimmt.

Die Position der Grenzfläche, z.B. ausgedrückt durch $\bar{z}$, ist nicht festgelegt; man spricht deshalb von einer freien Grenzfläche.

§3. Die Inhomogenität einer Grenzfläche führt zu einem Wert $\beta\Omega_0$ des großkanonischen Potentials, der größer ist als der eines gleichgroßen homogenen Systems mit dem selben Druck, $-\beta p|V|$.

Die Differenz $\beta\Omega_0 - (-\beta p |V|)$ skaliert proportional zur Größe A der Grenzfläche.

Der Quotient

$$\beta\gamma := \frac{\beta\Omega_0 + \beta p |V|}{A} \tag{13}$$

definiert die Grenzflächenspannung γ.

§4. Für das Beispiel in §2 ist

$$\beta\gamma = \int dz \left(\beta\omega(\varrho(z), \beta\mu_b) + \frac{b}{2} \varrho'(z)^2 + \beta p \right). \tag{14}$$

Für das Gleichgewichtsprofil $\varrho(z)$ gilt die ELG Gl. (14), die nach Multiplikation mit $\varrho'(z)$ die Form

$$0 = \varrho'(z)\left(\beta\omega'(\varrho(z), \beta\mu_b) - b\varrho''(z)\right)$$

$$= \left(\beta\omega(\varrho(z), \beta\mu_b) - \frac{b}{2}\varrho'(z)^2\right)' \qquad (15)$$

annimmt.

Also folgt mit $\beta\omega(\varrho_1, \beta\mu_b) = -\beta p$ und $\varrho'(-\infty) = 0$

$$\beta\omega(\varrho(z), \beta\mu_b) - \frac{b}{2}\varrho'(z)^2 = -\beta p \qquad (16)$$

$$\Leftrightarrow \quad \beta\omega(\varrho(z), \beta\mu_b) + \beta p = \frac{b}{2}\varrho'(z)^2 \qquad (17)$$

und daher

$$\beta\gamma = b\int dz\, \varrho'(z)^2$$

$$\overset{\text{Gl. (12)}}{=} b\left(\frac{\varrho_1-\varrho_2}{2\xi}\right)^2 \int dz\, \exp\left(-2\frac{|z-\bar{z}|}{\xi}\right)$$

$$= \frac{b}{4\xi}(\varrho_1-\varrho_2)^2. \qquad (18)$$

Die Grenzflächenspannung wird durch die Dichtedifferenz $\varrho_1 - \varrho_2$ in den beiden koexistierenden Fluiden und durch die Korrelationslänge ξ bestimmt.

§5. Bei Annäherung an den kritischen Punkt $\left(\tau := \frac{T-T_c}{T_c} \to 0^-\right)$ gilt (siehe Abschnitt 5.3)

$$\xi \sim |\tau|^{-\bar{\nu}} \qquad (19)$$

$$\varrho_1 - \varrho_2 \sim |\tau|^{\bar{\beta}} \qquad (20)$$

$$S(0) = \frac{\xi^2}{\varrho_{1,2} b} \sim \kappa_T \sim |\tau|^{-\bar{\gamma}} \Rightarrow \frac{b}{\xi^2} \sim |\tau|^{\bar{\gamma}}. \qquad (21)$$

woraus mit Gl. (18) folgt

$$\gamma \sim |\tau|^{2\bar{\beta}+\bar{\gamma}-\bar{\nu}} \qquad (22)$$

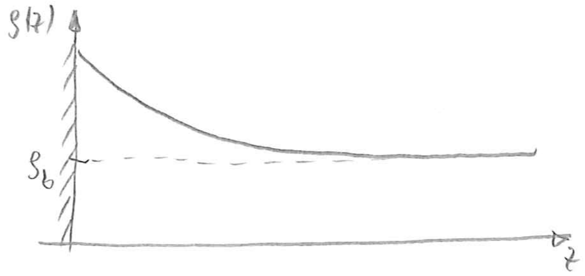
Für die mean-field-Exponenten $\bar\beta = \frac{1}{2}$, $\bar\gamma = 1$, $\bar\nu = \frac{1}{2}$ führt das auf $\gamma \sim |t|^{3/2}$, d.h. die Grenzflächenspannung verschwindet am kritischen Punkt.

Gleichung (22) gilt in dieser Form auch jenseits der mean-field-Näherung.

7.2 Fluid-Wand-Grenzflächen

§1. Ein Fluid stehe im Kontakt mit einer Wand, die auf das Fluid ein externes Potential ausübt und es dadurch räumlich beschränkt.

Gesucht ist die Struktur des Fluids unter diesen Bedingungen.



§2. Beispiel: Cahn-Hilliard-Näherung Gl. (7.1.1) mit lokalem Wandpotential $\beta V(z) = -h\,\delta(z)$:

$$\beta\Omega[\varrho] = A\left(\int_0^\infty dz \left(\beta\omega(\varrho(z), \beta\mu) + \frac{b}{2}\varrho'(z)^2\right) - h\,\varrho(0)\right). \qquad (1)$$

- Weit weg von Phasenübergängen sei

$$\beta\omega(\varrho, \beta\mu) = \beta\omega(\varrho_b, \beta\mu) + \frac{a}{2}(\varrho - \varrho_b)^2, \quad a > 0 \qquad (2)$$

- $$\delta\beta\Omega[\varrho] = A\left(\int_0^\infty dz \left(\delta\varrho(z)\,\beta\omega'(\varrho(z), \beta\mu) + \underbrace{b\,\varrho'(z)\,\underbrace{\delta\varrho'(z)}_{=(\delta\varrho(z))'}}_{=b((\varrho'(z)\delta\varrho(z))' - \varrho''(z)\delta\varrho(z))}\right) - h\,\delta\varrho(0)\right)$$

$$\delta\beta\Omega[\rho] = A\left(\int_0^\infty dz\, \delta\rho(z)\left(\beta w'(\rho(z),\beta\mu) - b\rho''(z)\right) + b\,\rho'(z)\delta\rho(z)\Big|_{z=0}^{\infty} - h\,\delta\rho(0)\right)$$

$$\overset{\rho'(\infty)=0}{=} A\left(\int_0^\infty dz\, \delta\rho(z)\left(\beta w'(\rho(z),\beta\mu) - b\rho''(z)\right) - \left(b\rho'(0)+h\right)\delta\rho(0)\right)$$

$$\overset{!}{=} 0 \qquad (3)$$

$\Rightarrow$ ELG $\qquad \beta w'(\rho(z),\beta\mu) - b\rho''(z) \overset{!}{=} 0, \qquad b\rho'(0)+h \overset{!}{=} 0 \qquad (4)$

$$\Leftrightarrow \quad \rho''(z) = \frac{1}{b}\beta w'(\rho(z),\beta\mu) = \frac{a}{b}\left(\rho(z)-\rho_b\right)$$

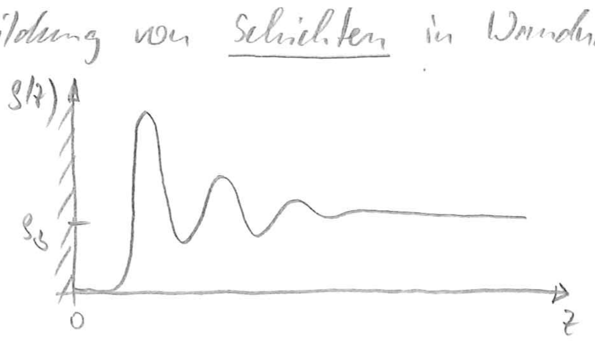
$$\rho'(0) = -\frac{h}{b} \qquad (5)$$

- Die Lösung von Gl. (5) mit $\rho(\infty)=0$ lautet mit Gl. (7.1.11)

$$\rho(z) = \rho_b + \frac{h\xi}{b}\exp\left(-\frac{z}{\xi}\right) \qquad (6)$$

Asymptotisch wird die Bulkdichte ρ_b erreicht.
Die Abweichung $\rho(0)-\rho_b = \frac{h\xi}{b}$ der Dichte an der Wand vom Wert im Bulk wird maßgeblich von der Stärke h des Wandpotentials bestimmt.
Der asymptotische Abfall findet auf der Skala der Korrelationslänge ξ statt.

§3. Experimente und realistischere Modelle als das in §2 zeigen i.A. die Ausbildung von Schichten in Wandnähe:



Dies tritt allgemein für Teilchen auf, die sich auf kurzen Abständen abstoßen und nicht in die Wand eindringen können.

§4. Wie in §7.1.3 für die freie Grenzfläche beeinflusst die Inhomogenität des Dichteprofils $\rho(z)$ in Wandnähe den Wert des großkanonischen Potentials $\beta\Omega_0$.

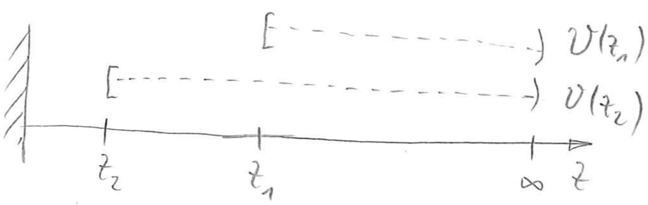
An Wänden tritt allerdings eine Komplikation beim Vergleich mit einem „gleichgroßen" homogenen System auf, da dieses willkürlich gewählt werden kann.

Die entsprechende Grenzflächenspannung $\gamma(z_0)$ hängt von der Wahl der Bezugsfläche ab (vgl. Gl. (7.1.13))

$$\beta\gamma(z_0) := \frac{\beta\Omega_0 + \beta p\,|V(z_0)|}{A} \tag{7}$$

Während $\beta\Omega_0$ und im Fall planarer Grenzflächen A nicht von z_0 abhängen unterscheiden sich die Volumina $|V(z_1)|$ und $|V(z_2)|$ des Fluids für zwei Bezugsflächen bei z_1 bzw. z_2 um

$$|V(z_1)| - |V(z_2)| = -A(z_1 - z_2)$$



Demnach unterscheiden sich die Grenzflächenspannungen $\beta\gamma(z_1)$ und $\beta\gamma(z_2)$ für die beiden Konventionen um

$$\beta\gamma(z_1) - \beta\gamma(z_2) = -\beta p(z_1 - z_2) \tag{8}$$

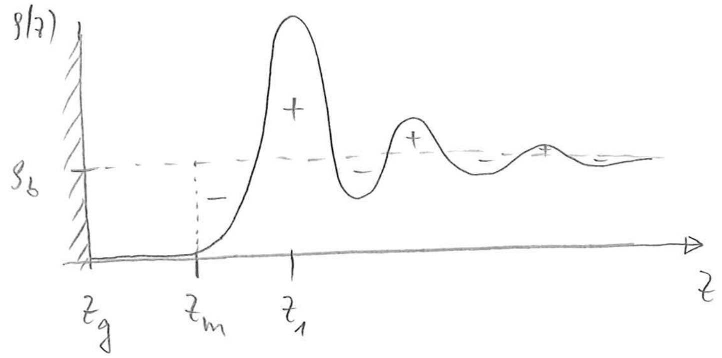
§5. Gängige Grenzflächenkonventionen sind

z_g: die geometrische Oberfläche der Wand

z_1: das Zentrum der ersten Schicht

z_m: die äquimolare Grenzfläche (Gibbs dividing interface) definiert durch

$$\int dz\,\left(\rho(z) - \rho_b\,\Theta(z - z_m)\right) \overset{!}{=} 0 \tag{9}$$



§6. Neben der Frage nach der Grenzflächenspannung interessiert im Zusammenhang mit Fluiden an Wänden die von der Wand adsorbierte Fluidmenge.
Sie wird üblicherweise ausgedrückt durch die sogenannte Bedeckung (coverage), auch als Excessadsorption bezeichnet:

$$\Gamma(z_0) := \int dz \left(\rho(z) - \rho_b \Theta(z - z_0)\right). \tag{10}$$

Sie gibt den Überschuss an Teilchen pro Wandfläche an.
Wie die Grenzflächenspannung $\beta\gamma(z_0)$ ist auch die Bedeckung $\Gamma(z_0)$ abhängig von der Bezugsflächenposition z_0.
Die äquimolare Grenzfläche z_m Gl. (9) ist offenbar durch $\Gamma(z_m) = 0$ definiert.

§7. Es gilt der als „Gibbssche Adsorptionsisotherme" bezeichnete Zusammenhang zwischen $\beta\gamma(z_0)$ und $\Gamma(z_0)$:

$$\frac{\partial \beta\gamma(z_0)}{\partial \beta\mu} = -\Gamma(z_0) \tag{11}$$

Beweis:
$$\frac{\partial \beta\gamma(z_0)}{\partial \beta\mu} \overset{Gl. (7)}{=} \frac{1}{A}\left(\frac{\partial \beta\Omega(\beta\mu, [\rho_0(\beta\mu)])}{\partial \beta\mu} + \frac{\partial \beta p}{\partial \beta\mu} |V(z_0)|\right)$$
$$= \int dz \left(-\rho_0(z) + \underbrace{\left.\frac{\delta \beta\Omega}{\delta \rho(z)}\right|_{\rho_0}}_{=0} \frac{\partial \rho_0(z)}{\partial \beta\mu} + \underbrace{\frac{\partial \beta p}{\partial \beta\mu}}_{=\rho_b} \Theta(z - z_0)\right)$$
$$\overset{Gl. (10)}{=} -\Gamma(z_0) \tag{12}$$

□

§8. • Im Beispiel von §2 kann die ELG Gl. (4) nach Multiplikation mit $\rho'(z)$ als

$$\left(\beta\omega(\rho(z),\beta\mu) - \frac{b}{2}\rho'(z)^2\right)' = 0 \qquad (13)$$

$$\Rightarrow \qquad \beta\omega(\rho(z),\beta\mu) - \frac{b}{2}\rho'(z)^2 = \beta\omega(\rho_b,\beta\mu) \qquad (14)$$

geschrieben werden.

Dann ist die <u>Grenzflächenspannung</u> bzgl. der geometrischen Wandoberfläche bei $z_g = 0$

$$\beta\gamma(z_g) = \int_0^\infty dz \left(\beta\omega(\rho(z),\beta\mu) + \frac{b}{2}\rho'(z)^2 - \beta\omega(\rho_b,\beta\mu)\right) - h\rho(0)$$

$$= b\int_0^\infty dz\, \rho'(z)^2 - h\rho(0)$$

$$\overset{\text{Gl. (6)}}{=} b\left(\frac{h\xi}{b}\right)^2 \underbrace{\int_0^\infty dz\, \exp\left(-\frac{2z}{\xi}\right)}_{=\frac{\xi}{2}} - h\left(\rho_b + \frac{h\xi}{b}\right)$$

$$= -h\left(\rho_b + \frac{h\xi}{2b}\right) \qquad (15)$$

• Mit $\beta\omega(\rho \gtrless \bar{\rho}, \beta\mu) = \frac{a}{2}(\rho - \rho_{1,2})^2 - \rho\,\Delta\beta\mu$ ist

$$0 = \left.\frac{\partial\beta\omega}{\partial\rho}\right|_{\rho_b} = a(\rho_b - \rho_{1,2}) - \Delta\beta\mu \qquad (16)$$

$$\Rightarrow \quad 0 = a\frac{\partial\rho_b}{\partial\beta\mu} - 1 \qquad (17)$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial\rho_b}{\partial\beta\mu} = \frac{1}{a} \qquad (18)$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial\beta\gamma(z_g)}{\partial\beta\mu} = -h\frac{\partial\rho_b}{\partial\beta\mu} = -\frac{h}{a} \overset{\text{Gl. (7.1.11)}}{=} -\frac{h\xi^2}{b} \qquad (19)$$

• Die <u>Bedeckung</u> ist

$$\Gamma(z_g) = \int_0^\infty dz\,(\rho(z) - \rho_b) \overset{\text{Gl. (6)}}{=} \frac{h\xi}{b}\underbrace{\int_0^\infty dz\, \exp\left(-\frac{z}{\xi}\right)}_{=\xi} = \frac{h\xi^2}{b} = -\frac{\partial\beta\gamma(z_g)}{\partial\beta\mu} \qquad (20)$$

Gleichung (20) zeigt, dass $\Gamma(z_0) \to \infty$ für $\xi \to \infty$, d.h. die Bedeckung divergiert bei Annäherung an einen kritischen Punkt.

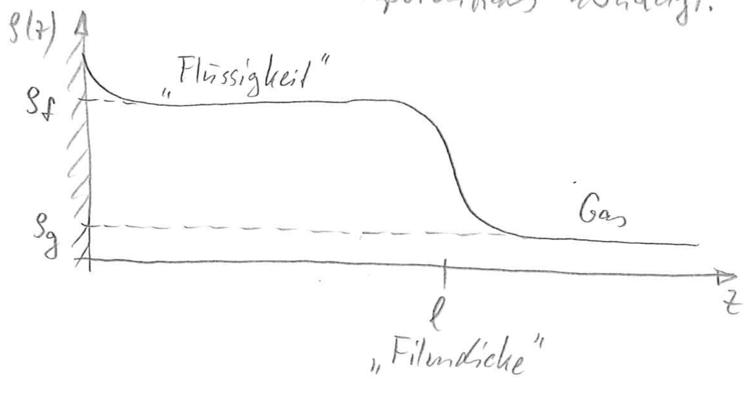
Dieses Phänomen nennt man kritische Adsorption.

7.3 Benetzungsphänomene

§1. Betrachtet wird nun die Situation eines Gases mit Dichte ρ_g in Kontakt mit einer attraktiven Wand.

Bei genügend starker Anziehung der Wand bildet sich im untersättigten Gas nahe der Binodalen ein Flüssigkeitsfilm endlicher Dicke.

Untersucht werden soll, wie dieser Flüssigkeitsfilm vom thermodynamischen Zustand der Bulkphase (Gas) und von der Stärke des Wandpotentials abhängt.



§2. Beispiel: Cahn-Hilliard-Näherung mit lokalem Wandpotential Gl. (7.2.1)

$$\beta\Omega[\rho] = A\left(\int_0^\infty dz\, \left(\beta\omega(\rho(z), \beta\mu) + \frac{b}{2}\rho'(z)^2\right) - h\rho(0)\right), \quad b>0,\ h\geq 0 \qquad (1)$$

und Doppelparabel-Näherung Gl. (5.1.18)

$$\beta\omega(\rho, \beta\mu) = \frac{a}{2}\left(\Theta(\rho-\bar{\rho})(\rho-\rho_1)^2 + \Theta(\bar{\rho}-\rho)(\rho-\rho_2)^2\right) - \rho\beta\Delta\mu \qquad (2)$$

$$a > 0, \quad \rho_1 > \rho_2, \quad \bar{\rho} = \frac{\rho_1+\rho_2}{2}, \quad \beta\Delta\mu = \beta\mu - \beta\mu_b \leq 0$$

- Nach Gl. (7.2.4) lautet die <u>ELG</u>

$$\beta\omega'(\varrho(z),\beta\mu) - b\varrho''(z) = 0, \quad b\varrho'(0)+h \overset{!}{=} 0 \qquad (3)$$

$$\Leftrightarrow \quad \varrho''(z) = \frac{1}{b}\beta\omega'(\varrho(z),\beta\mu) = \frac{a}{b}\begin{cases} \varrho(z)-\varrho_1-\frac{\beta\Delta\mu}{a}, & \varrho(z)>\bar\varrho \\ \varrho(z)-\varrho_2-\frac{\beta\Delta\mu}{a}, & \varrho(z)<\bar\varrho \end{cases} \qquad (4)$$

$$\varrho'(0) = -\frac{h}{b}$$

Mit den Dichten $\varrho_g := \varrho_2+\frac{\beta\Delta\mu}{a}$ des Gases (Bulk) und $\varrho_f := \varrho_1+\frac{\beta\Delta\mu}{a}$ der metastabilen Flüssigkeit (Film) und Gl. (7.1.11) lautet Gl. (4)

$$\varrho''(z) = \frac{1}{\xi^2}\begin{cases} \varrho(z)-\varrho_f, & \varrho(z)>\bar\varrho \\ \varrho(z)-\varrho_g, & \varrho(z)<\bar\varrho \end{cases}$$

$$\varrho'(0) = -\frac{h}{b} \qquad (5)$$

- Falls $\varrho_g+\frac{h\xi}{b} < \bar\varrho$, d.h. $h < \frac{b}{\xi}(\bar\varrho-\varrho_g) =: h^x$ ist nach Gl. (7.2.6) $\varrho(z)<\bar\varrho$ für alle z möglich, d.h. es gibt eine Lösung von Gl. (5) mit

$$\varrho(z) = \varrho_g + \frac{h\xi}{b}\exp\left(-\frac{z}{\xi}\right) \qquad (6)$$

und es bildet sich <u>kein Flüssigkeitsfilm</u>

- Falls $h>h^x$ gibt es eine Stelle $\bar z$ mit $\varrho(\bar z)=\bar\varrho$, sodass statt Gl. (5) das Problem

$$\varrho''(z<\bar z) = \frac{1}{\xi^2}(\varrho(z)-\varrho_f), \quad \varrho'(0) = -\frac{h}{b}, \quad \varrho(\bar z)=\bar\varrho$$

$$\varrho''(z>\bar z) = \frac{1}{\xi^2}(\varrho(z)-\varrho_g), \quad \varrho(\bar z)=\bar\varrho, \quad \varrho(\infty)=\varrho_g \qquad (7)$$

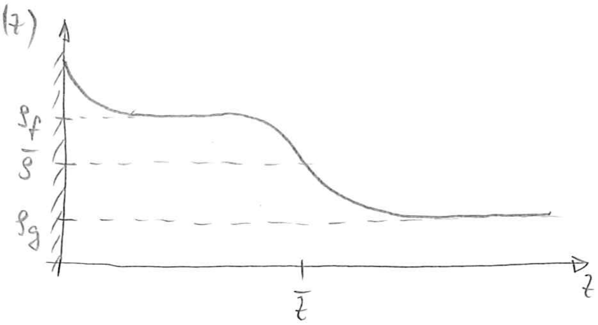
zu lösen ist.

Die Lösung von Gl. (7) lautet

$$\rho(z<\bar z) = \rho_f + \frac{1}{\cosh\left(\frac{\bar z}{\xi}\right)}\left(\frac{h\xi}{b}\sinh\left(\frac{\bar z - z}{\xi}\right) + (\bar\rho - \rho_f)\cosh\left(\frac{z}{\xi}\right)\right)$$

$$\rho(z>\bar z) = \rho_g + (\bar\rho - \rho_g)\exp\left(-\frac{z-\bar z}{\xi}\right), \qquad (8)$$

was als Flüssigkeitsfilm der Dicke $\bar z$ interpretiert werden kann



- Das Minimum des Oberflächenbeitrags zum großkanonischen Potential

$$\beta\Omega_s(\bar z) := \int_0^\infty dz\left(\beta\omega(\rho(z)) + \frac{b}{2}\rho'(z)^2 - \beta\omega(\rho_g)\right) - h\rho(0) \qquad (9)$$

bestimmt die Filmdicke $\bar z_0$ im Gleichgewicht.

Mit

$$\beta\omega(\rho<\bar\rho) = \frac{a}{2}(\rho-\rho_2)^2 - \rho\beta\Delta\mu = \frac{a}{2}\left((\rho-\rho_g)^2 + \rho_2^2 - \rho_g^2\right)$$

$$\beta\omega(\rho>\bar\rho) = \frac{a}{2}(\rho-\rho_1)^2 - \rho\beta\Delta\mu = \frac{a}{2}\left((\rho-\rho_f)^2 + \rho_1^2 - \rho_f^2\right)$$

und Gl. (5) ist

$$\beta\Omega_s(\bar z) = \int_0^{\bar z} dz\left(\frac{a}{2}(\rho(z)-\rho_f)^2 + \frac{b}{2}\rho'(z)^2\right) + \bar z\,\frac{a}{2}\Big(\underbrace{\rho_1^2-\rho_f^2-\rho_2^2+\rho_g^2}_{=-\frac{2}{a}(\rho_1-\rho_2)\beta\Delta\mu}\Big)$$

$$+ \int_{\bar z}^\infty dz\left(\frac{a}{2}(\rho(z)-\rho_g)^2 + \frac{b}{2}\rho'(z)^2\right) - h\rho(0)$$

$$= \frac{b}{2}\left(\int_0^{\bar z} dz\Big(\underbrace{\rho''(z)(\rho(z)-\rho_f)+\rho'(z)^2}_{=(\rho'(z)(\rho(z)-\rho_f))'}\Big) + \int_{\bar z}^\infty dz\Big(\underbrace{\rho''(z)(\rho(z)-\rho_g)+\rho'(z)^2}_{=(\rho'(z)(\rho(z)-\rho_g))'}\Big)\right)$$

$$- \bar z(\rho_1-\rho_2)\beta\Delta\mu - h\rho(0)$$

$$= \frac{b}{2}\left(\rho'(\bar z^-)(\bar\rho-\rho_f) - \rho'(0)(\rho(0)-\rho_f) - \rho'(\bar z^+)(\bar\rho-\rho_g)\right)$$

$$- \bar z(\rho_1-\rho_2)\beta\Delta\mu - h\rho(0) \qquad (10)$$

Aus Gl. (8) ergibt sich

$$\varrho'(z<\bar z) = \frac{1}{\cosh\left(\frac{\bar z}{\xi}\right)}\left(-\frac{h}{b}\cosh\left(\frac{\bar z - z}{\xi}\right) + \frac{\bar\varrho-\varrho_f}{\xi}\sinh\left(\frac{z}{\xi}\right)\right) \tag{11}$$

$$\varrho'(z>\bar z) = -\frac{\bar\varrho-\varrho_g}{\xi}\exp\left(-\frac{z-\bar z}{\xi}\right) \tag{12}$$

und daraus mit $\tanh(x) = 1 - \frac{\exp(-x)}{\cosh(x)}$

$$\frac{b}{2}\left(\varrho'(\bar z^-)(\bar\varrho-\varrho_f) - \varrho'(\bar z^+)(\bar\varrho-\varrho_g)\right)$$

$$= \frac{b}{2}\left(\underbrace{\frac{(\bar\varrho-\varrho_f)^2}{\xi} + \frac{(\bar\varrho-\varrho_g)^2}{\xi}}_{} - \frac{\bar\varrho-\varrho_f}{\cosh\left(\frac{\bar z}{\xi}\right)}\left(\frac{h}{b} + \frac{\bar\varrho-\varrho_f}{\xi}\exp\left(-\frac{\bar z}{\xi}\right)\right)\right)$$

$$= \frac{1}{\xi}\left(\frac{(\varrho_1-\varrho_2)^2}{2} + 2\left(\frac{\beta\Delta\mu}{a}\right)^2\right) \tag{13}$$

und

$$-\frac{b}{2}\underbrace{\varrho'(0)}_{=-\frac{h}{b}}(\varrho(0)-\varrho_f) - h\,\varrho(0) = -\frac{h}{2}(\varrho(0)+\varrho_f) \tag{14}$$

$$= -h\left(\varrho_f + \frac{h\xi}{2b}\right) - \frac{h}{2\cosh\left(\frac{\bar z}{\xi}\right)}\left(\bar\varrho-\varrho_f - \frac{h\xi}{b}\exp\left(-\frac{\bar z}{\xi}\right)\right).$$

Mit der Grenzflächenspannung zwischen koexistierender Flüssigkeit und Gas (siehe Gl. (7.1.18))

$$\beta\gamma_{fg} := \frac{b}{4\xi}(\varrho_1-\varrho_2)^2 \tag{15}$$

sowie zwischen Wand und der metastabilen Flüssigkeit, bezogen auf die geometrische Wandoberfläche, (siehe Gl. (7.2.15))

$$\beta\gamma_{wf} := -h\left(\varrho_f + \frac{h\xi}{2b}\right) \tag{16}$$

ist schließlich

$$\beta\Omega_s(\bar z) = \beta\gamma_{wf} + \beta\gamma_{fg} + \frac{\xi^3}{b}(\beta\Delta\mu)^2 - \bar z(\varrho_1-\varrho_2)\beta\Delta\mu + \beta\omega^*(\bar z) \tag{17}$$

mit dem effektiven Grenzflächenpotential

$$\beta\omega^*(\bar z) := \frac{1}{2\cosh\left(\frac{\bar z}{\xi}\right)}\left(2h(\varrho_f-\bar\varrho) + \left(\frac{h^2\xi}{b} - \frac{b}{\xi}(\varrho_f-\bar\varrho)^2\right)\exp\left(-\frac{\bar z}{\xi}\right)\right) \tag{18}$$

- Der <u>Oberflächenbeitrag</u> Gln. (17) und (18) ist von der <u>Form</u>

$$\beta\Omega_s(\bar z) = A + Bx + \frac{C + D\exp(-x)}{\cosh(x)} \qquad (19)$$

mit

$$x := \frac{\bar z}{\xi} \qquad (20)$$

$$A := -h\left(\varrho_f + \frac{h\xi}{2b}\right) + \frac{b}{4\xi}(\varrho_1-\varrho_2)^2 + \frac{\xi^3}{b}(\beta\Delta\mu)^2 \qquad (21)$$

$$B := -\xi(\varrho_1-\varrho_2)\beta\Delta\mu \geq 0 \qquad (22)$$

$$C := h(\varrho_f-\bar\varrho) > 0 \qquad (23)$$

$$D := \frac{1}{2}\left(\frac{h^2\xi}{b} - \frac{b}{\xi}(\varrho_f-\bar\varrho)^2\right) \qquad (24)$$

- Die Ableitung

$$\frac{\partial}{\partial x}\beta\Omega_s(\bar z) = B + \frac{-D\exp(-x)\cosh(x) - (C + D\exp(-x))\sinh(x)}{\cosh(x)^2}$$

$$= B - \frac{C\sinh(x) + D}{\cosh(x)^2}$$

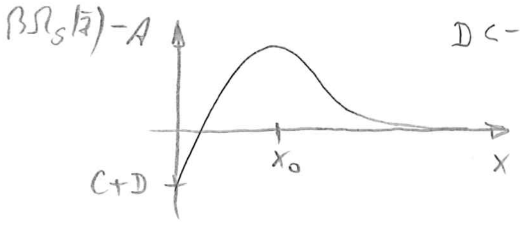
$$\gtrless 0 \qquad (25)$$

$$\Leftrightarrow \quad B(1+\sinh(x)^2) - C\sinh(x) - D \gtrless 0 \qquad (26)$$

zeigt, dass für $B=0$, d.h. $\beta\Delta\mu=0$ (Koexistenz), entweder ein lokales Maximum von $\beta\Omega_s(\bar z)$ bei

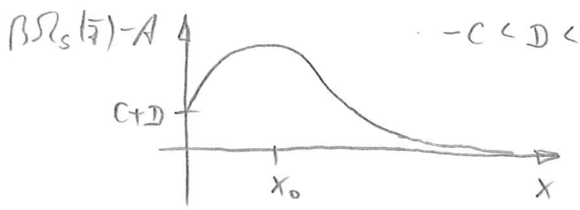
$$x_0 = \operatorname{arsinh}\left(-\frac{D}{C}\right), \quad \text{falls} \quad D<0, \qquad (27)$$

vorliegt, oder $\beta\Omega_s(\bar z)$ monoton fallend ist, falls $D \geq 0$:



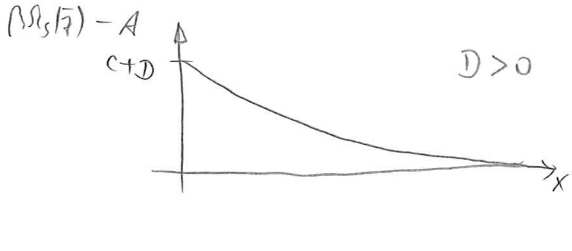
$D < -C < 0$

$\rightsquigarrow$ globales Minimum bei $\bar z_0 = 0$



$-C < D < 0$

$\rightsquigarrow$ globales Minimum bei $\bar z_0 = \infty$



$D > 0$

$\rightsquigarrow$ globales Minimum bei $\bar z_0 = \infty$

• Ein Vergleich mit der Grenzflächenspannung

$$\beta\gamma_{wg} = -h\left(\rho_g + \frac{h\xi}{2b}\right) \tag{28}$$

für $h < h^\times$ von Gl. (6) (siehe Gl. (7.2.15)) zeigt für $\beta\Delta\mu = 0$, d.h. $B=0$,

$$\begin{aligned}
\beta\Omega_s(\infty) - \beta\gamma_{wg} &= -h\left(\underbrace{\rho_f}_{=\rho_1} + \frac{h\xi}{2b}\right) + \frac{b}{4\xi}(\rho_1-\rho_2)^2 + h\left(\underbrace{\rho_g}_{=\rho_2} + \frac{h\xi}{2b}\right) \\
&= -h(\rho_1-\rho_2) + \frac{b}{4\xi}(\rho_1-\rho_2)^2 \\
&= -(\rho_1-\rho_2)\left(h - \frac{b}{4\xi}(\rho_1-\rho_2)\right) \\
&= -(\rho_1-\rho_2)\left(h - \frac{h^*}{2}\right) \lessgtr 0 \quad \text{für } h \gtrless \frac{h^*}{2}
\end{aligned} \tag{29}$$

und

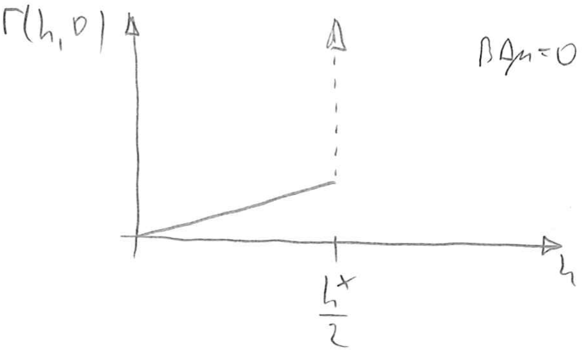
$$\begin{aligned}
\beta\Omega_s(0) - \beta\gamma_{wg} &= -h\left(\cancel{\rho_f} + \cancel{\frac{h\xi}{2b}}\right) + \frac{b}{4\xi}(\rho_1-\rho_2)^2 + h(\cancel{\rho_f} - \bar{\rho}) \\
&\quad + \frac{1}{2}\left(\frac{h^2\xi}{b} - \frac{b}{\xi}\Big(\underbrace{\rho_f - \bar{\rho}}_{=\frac{\rho_1-\rho_2}{2}}\Big)^2\right) + h\left(\underbrace{\rho_g}_{=\rho_2} + \cancel{\frac{h\xi}{2b}}\right) \\
&= \frac{1}{2}\left(\frac{h^2\xi}{b} + \frac{b}{4\xi}(\rho_1-\rho_2)^2 - h(\rho_1-\rho_2)\right) \\
&= \frac{\xi}{2b}\left(h^2 - 2h\frac{b}{2\xi}(\rho_1-\rho_2) + \left(\frac{b}{2\xi}(\rho_1-\rho_2)\right)^2\right) \\
&= \frac{\xi}{2b}(h-h^*)^2 > 0
\end{aligned} \tag{30}$$

sodass das Gleichgewichtsprofil $\rho_0(z)$ für $h > \frac{h^*}{2}$ durch Gl. (8) mit $\bar{z} = \infty$, d.h. mit einem makroskopisch dicken Film, und für $h < \frac{h^*}{2}$ durch Gl. (6) gegeben ist.

Daher ist die Bedeckung $\Gamma(h, \beta\Delta\mu)$ mit Gl. (7.2.20) für $\beta\Delta\mu = 0$ durch

$$\Gamma(h, 0) = \begin{cases} \infty &, \; h > \frac{h^*}{2} \\ \frac{h\xi^2}{b} &, \; h < \frac{h^*}{2} \end{cases} \tag{31}$$

gegeben:



Man nennt die Wand für $h > \frac{h^*}{2}$ vollständig benetzt und für $h < \frac{h^*}{2}$ teilbenetzt.

Der Übergang bei $h = \frac{h^*}{2}$ zwischen einem einer teilbenetzten und einer vollständig benetzten Wand nennt man einen Benetzungsübergang.

Da $\Gamma(h,0)$ bei $h = \frac{h^*}{2}$ einen endlichen linksseitigen Grenzwert $\Gamma(h \nearrow \frac{h^*}{2}, 0)$ besitzt und dann einen unendlichen Sprung zeigt spricht man von einem Benetzungsübergang erster Ordnung.

Divergierte dagegen $\Gamma(h \nearrow \frac{h^*}{2}, 0)$, so läge ein sogenannter kontinuierlicher Benetzungsübergang vor.

Benetzungsübergänge sind Oberflächenphasenübergänge.

- Mit Hilfe der Gln. (19) – (26) findet man mit ähnlichen Überlegungen im Fall $\beta\Delta\mu < 0$, d.h. $B > 0$, im Bereich $h > \frac{b}{4\xi}(\varrho_1 - \varrho_2) =: \frac{h_0^*}{2}$ die Gleichgewichtsfilmdicke

$$\bar{z}_0 \overset{\beta\Delta\mu \to 0^-}{\simeq} \xi \ln\left(\frac{h}{\xi|\beta\Delta\mu|}\right) \nearrow \infty \qquad (32)$$

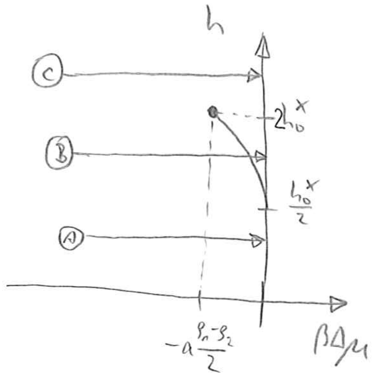
und die Bedeckung

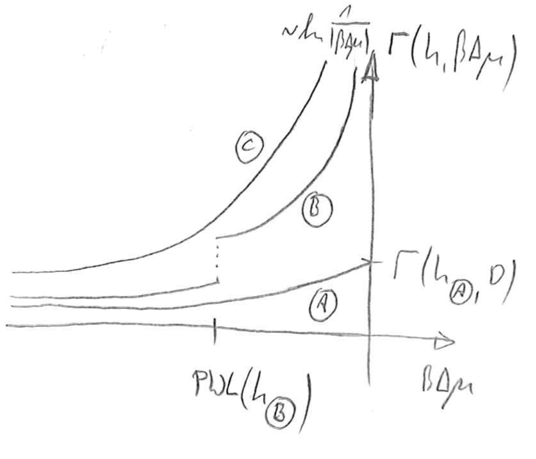
$$\Gamma\left(h > \frac{h_0^*}{2}, \beta\Delta\mu \to 0^-\right) \simeq (\varrho_1 - \varrho_2)\,\bar{z}_0, \qquad (33)$$

während $\Gamma(h < \frac{h_0^*}{2}, \beta\Delta\mu \to 0^-)$ gegen den endlichen Wert $\Gamma(h,0)$ konvergiert.

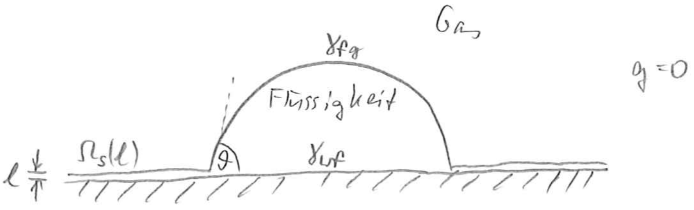
Zudem findet man im Bereich $h \in \left(\frac{h_0^*}{2}, 2h_0^*\right)$ einen Wert $\beta\Delta\mu = PWL(h)$ an dem $\Gamma(h, \beta\Delta\mu)$ als Funktion von $\beta\Delta\mu$ einen Sprung zeigt; dies entspricht einem sogenannten Prewetting-Übergang von einem dünnen zu einem dicken nicht-makroskopischen Flüssigkeitsfilm.

Der Prewetting-Übergang ist ein Oberflächenphasenübergang erster Ordnung und die Makrozustände im Phasendiagramm, bei denen der Prewetting-Übergang stattfindet, d.h. für die $\beta\Delta\mu = PWL(h)$ gilt, bilden die Prewetting-Linie, die in einem kritischen Punkt bei $\beta\Delta\mu_{PW,c} = -a\frac{\rho_1-\rho_2}{2}$, $h_{PW,c} = \frac{b}{3}(\rho_1-\rho_2) = 2h_0^*$ endet.





§3. Nun soll die Situation eines Flüssigkeitstropfens auf einem Substrat betrachtet werden:



Nach der Youngschen Gleichung ist der Kontaktwinkel ϑ mit den Grenzflächenspannungen γ_{fg} zwischen Flüssigkeit und Gas und γ_{wf} zwischen Wand und Flüssigkeit sowie dem Oberflächenanteil zum großkanonischen Potential $\Omega_s(l)$ bei Gleichgewichtsfilmdicke l verknüpft:

$$\Omega_s(\ell) = \gamma_{wf} + \gamma_{fg} \cos\vartheta . \tag{34}$$

Nach Definition (siehe Gl. (2.3.17)) zerfällt $\Omega_s(\ell)$ in die Grenzflächenspannungen γ_{wf} und γ_{fg} sowie das effektive Grenzflächenpotential $\omega^*(\ell)$:

$$\Omega_s(\ell) = \gamma_{wf} + \gamma_{fg} + \omega^*(\ell) \tag{35}$$

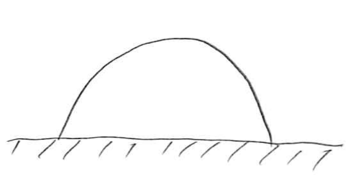
Daraus ergibt sich

$$\cos\vartheta = 1 + \frac{\omega^*(\ell)}{\gamma_{fg}} , \tag{36}$$

d.h. der Kontaktwinkel ϑ ergibt sich aus der Tiefe des effektiven Grenzflächenpotentials $\omega^*(\ell)$ bei der Gleichgewichts-filmdicke ℓ, d.h. aus dem globalen Minimum von $\omega^*(\ell)$.

Ist ℓ endlich, d.h. liegt Teilbenetzung vor, so muss $\omega^*(\ell) < 0$ sein, was zu $\cos\vartheta < 1$, d.h. $\vartheta > 0$ führt.

Ist dagegen $\ell = \infty$, d.h. liegt vollständige Benetzung vor, so ist $\omega^*(\ell) = 0$ und somit $\cos\vartheta = 1$, d.h. $\vartheta = 0$.



$\vartheta > 0$

Teilbenetzung

$\vartheta = 0$

vollständige Benetzung