



Auf einer schiefen Ebene sind die Kontaktwinkel eines Tropfens an Vorder- und Rückseite nicht gleich groß.

OBERFLÄCHENPHYSIK

Treffen sich drei Phasen...

Die Physik nahe einer Kontaktlinie ist der Schlüssel, um dynamische Benetzung zu verstehen.

Hans-Jürgen Butt und Rüdiger Berger

Benetzungsvorgänge begegnen uns ständig im täglichen Leben – zu den typischen Anwendungen gehören das Beschichten, Drucken, Verteilen von Herbiziden und Insektiziden sowie das Beschlagen von Glasscheiben. Bei der Anreicherung von Mineralien durch Flotation sowie beim Löten und Schmieren treten sie ebenso auf wie beim Benetzen von Textilien und Filtern. Dennoch ist die dynamische Benetzung sowohl qualitativ als auch quantitativ nur unzureichend verstanden. Um diese Prozesse besser zu verstehen, ist es notwendig, die Physik nahe der Kontaktlinie, an der Flüssigkeit, Festkörper und Gas aufeinandertreffen, zu betrachten.

Wolfgang Pauli soll gesagt haben: „Gott schuf das Volumen, der Teufel die Oberfläche.“ Denn an Grenzflächen ändert sich die Dichte eines bestimmten Stoffs über sehr kurze Abstände, und diese Diskontinuität erschwert ihre theoretische Beschreibung. Auch experimentell ist es eine Herausforderung, die Struktur und Dynamik von Molekülen an Grenzflächen zu bestimmen,

weil sich hier normalerweise viel weniger Moleküle befinden als im Volumen.

Bei Benetzungsphänomenen kommt erschwerend der Übergang auf eine Dimension hinzu. Tritt eine Flüssigkeit in Kontakt mit einer festen Oberfläche, treffen die drei Phasen Flüssigkeit, Festkörper und umgebendes Fluid in einer Linie zusammen. Das umgebende Fluid setzt sich normalerweise aus Gasen wie Stickstoff oder Sauerstoff und dem Dampf der Flüssigkeit zusammen. Insbesondere die Bewegung dieser Drei-Phasen-Kontaktlinie bestimmt viele Benetzungsphänomene. Aus geometrischen Gründen befinden sich in oder nahe der Kontaktlinie noch einmal Größenordnungen weniger Moleküle als nahe der jeweiligen Grenzflächen. Das Signal bei der Messung in oder nahe der Kontaktlinie fällt entsprechend geringer aus, sodass sich Struktur und Dynamik an der Kontaktlinie nur schwer messen lassen.

Der Kontaktwinkel ist der wichtigste Parameter, um Benetzung zu quantifizieren. Für reale Oberflächen lassen sich Kontaktwinkel bisher nicht quantitativ vorhersagen,

weder statisch noch dynamisch, wenn sich die Kontaktlinie bewegt. Dabei legte Thomas Young bereits 1805 die ersten Grundlagen zum quantitativen Verständnis [1]. Die nach ihm benannte Gleichung sagt aus, dass eine Flüssigkeit auf einem Festkörper im thermodynamischen Gleichgewicht einen Kontaktwinkel Θ_c ausbildet, den die Oberflächenspannung der Flüssigkeit γ_L , die Oberflächenenergie des Festkörpers γ_S und die Grenzflächenenergie von Festkörper und Flüssigkeit γ_{SL} bestimmen [2]:

$$\gamma_L \cos \Theta_c = \gamma_S - \gamma_{SL}. \quad (1)$$

Die Young-Gleichung bildet die Grundlage, um Benetzung zu charakterisieren und Oberflächen zu untersuchen. Ihr einfacher Aufbau lässt sich leicht begründen (**Infokasten**). Ein weiterer Vorteil der Young-Gleichung ist die Unabhängigkeit von der genauen Zusammensetzung und Struktur der festen Oberfläche. Allerdings setzt die Herleitung voraus, dass sich die Kontaktlinie frei verschieben lässt, was reale Systeme oft nicht erfüllen. Oft erreichen sie kein globales Gleichgewicht, sondern verharren in einem der vielen metastabilen Zustände. Daher ist der Gleichgewichtskontaktwinkel Θ_c praktisch nicht messbar.

Kontaktwinkelhysterese und Reibung

Schon früh zeigten Experimente, dass der gemessene Kontaktwinkel nicht nur von den Materialien abhängt, sondern auch von der Oberflächenstruktur, der Vorbehandlung der Oberflächen und ihrer Verschmutzung. Agnes Pockels beschrieb 1914 als Erste das Konzept eines vor- und rückläufigen Kontaktwinkels [4]. Sie stellte fest, dass der Kontaktwinkel einer fortschreitenden Flüssigkeit größer ist als derjenige einer Flüssigkeit, die sich von einer Oberfläche zurückzieht. Der Fortschrittkontaktwinkel Θ_a (advancing contact angle) bezeichnet den Kontaktwinkel einer Flüssigkeit, die gerade davor ist, sich vorwärts zu bewegen, also mehr Oberfläche zu benetzen. Entsprechend bezieht sich der Rückzugskontaktwinkel Θ_r (receding contact angle) auf eine Flüssigkeit, die gerade davor ist, sich zurückzuziehen, also Oberfläche freizugeben. Die Differenz heißt Kontaktwinkelhysterese: $\Delta\Theta = \Theta_a - \Theta_r$. Der Gleichgewichtskon-

taktwinkel Θ_c aus der Young-Gleichung liegt zwischen Θ_r und Θ_a . Setzt man einen Tropfen auf eine Oberfläche, ergibt sich ein Winkel zwischen Θ_r und Θ_a . Das Absetzen des Tropfens bestimmt seinen genauen Wert, der nur rein zufällig Θ_c entsprechen kann. Auf fast allen Festkörpern tritt Kontaktwinkelhysterese auf. Für Wasser lassen sich selbst auf vermeintlich homogenen, flachen und reaktionsträgen Oberflächen deutlich mehr als 10° beobachten. Da typische Kontaktwinkel zwischen 20° und 90° liegen, handelt es sich bei $\Delta\Theta$ um eine beachtenswerte Störung.

Um die Kontaktwinkelhysterese zu messen, setzt man einen Tropfen auf die betreffende Oberfläche (**Abb. 1**). Dann wird sein Volumen vorsichtig vergrößert, sodass die Kontaktlinie beginnt, sich auszubreiten. Dabei bleibt der Winkel gleich dem Fortschrittkontaktwinkel Θ_a . Nach dessen Messung stoppt der Zufluss, und das Volumen wird mit gleicher Rate verringert, wie es zuvor erhöht wurde. Dabei bleibt die Kontaktlinie stationär und der Winkel verkleinert sich, bis der Rückzugskontaktwinkel Θ_r erreicht ist. Ab diesem Punkt zieht sich die Kontaktlinie bei konstantem Kontaktwinkel zurück.

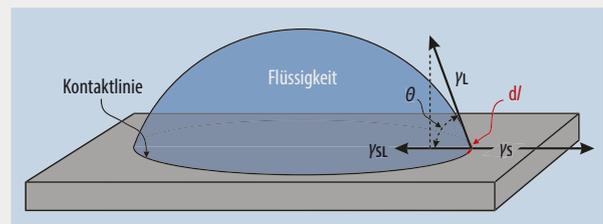
Die Kontaktwinkelhysterese sorgt auch dafür, dass Tropfen einen Widerstand verspüren, bevor sie über eine Oberfläche gleiten. Bereits Agnes Pockels bemerkte, dass Tropfen mit geringer Hysterese leicht über Oberflächen gleiten, während Tropfen mit großen Werten selbst dann nicht gleiten, wenn das Substrat gekippt wird. Die Kraft, um einen Tropfen in Bewegung zu setzen, beträgt [5 – 7]

$$F_c = kw\gamma_L (\cos \Theta_r - \cos \Theta_a). \quad (2)$$

Dabei hängt der Faktor $k \approx 1$ von der speziellen Geometrie des Tropfens ab [7, 8], und w ist die Breite der Kontaktfläche des Tropfens. In Analogie zu der Kraft, die zwei mit einer Flüssigkeitsbrücke verbundene Körper spüren, heißt F_c Kapillarkraft. Aufgrund dieses Zusammenhangs lässt sich die Kontaktwinkelhysterese auch mit dem vorderen und hinteren Kontaktwinkel eines Tropfens auf einer schiefen Ebene messen (**Abb. 2**): Sobald der Tropfen zu gleiten beginnt, sind an der Vorderseite der Fortschrittkontaktwinkel Θ_a über- und an der Rückseite der Rückzugskontaktwinkel Θ_r unterschritten.

Herleitung der Young-Gleichung

Ein Flüssigkeitstropfen (**Abb.**, blau) befindet sich auf einer horizontalen Oberfläche (grau). Ihn umgibt ein Gas, eine andere, nicht mischbare Flüssigkeit oder Vakuum. Die **Young-Gleichung** (1) und ihr Gültigkeitsbereich ergeben sich aus dem Kräftegleichgewicht an einem kleinen Ausschnitt der Kontaktlinie der Länge dl (rot). Der Ausschnitt ist so klein, dass die Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche vernachlässigbar ist und die feste Oberfläche als planar erscheint. Die horizontale Richtung ist die einzige freie Bewegungsrichtung. Daher sind nur Kräfte wichtig, die in diese Richtung auf die Kontaktlinie wirken: nach außen $\gamma_S dl$ aus der Oberflächenenergie des Festkörpers, nach innen $\gamma_{SL} dl$ aus der Grenzflächenenergie und als horizontale Komponente der Oberflächenspannung der freien Flüssigkeit $\gamma_L \cos \Theta dl$ mit dem Kontaktwinkel Θ . Im Gleichgewicht bewegt sich



die Kontaktlinie nicht, sodass die Summe dieser Kräfte verschwindet. Daraus ergibt sich direkt die Young-Gleichung, die von Kontinuums- und molekularen Simulationen bestätigt wurde [3].

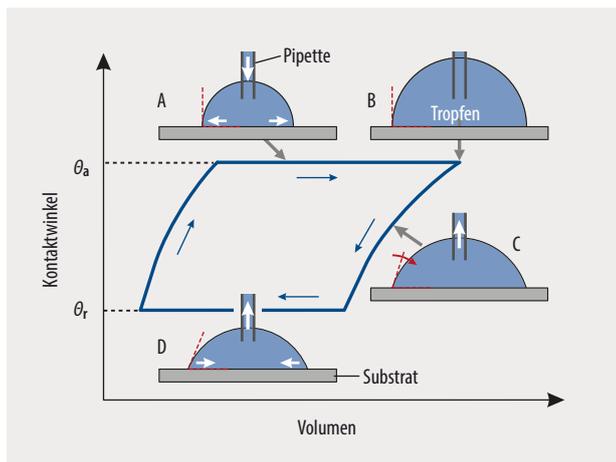
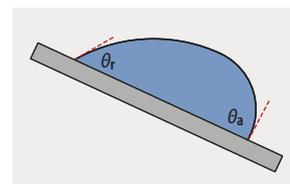


Abb. 1 Um die Kontaktwinkelhysterese zu bestimmen, gilt es, den Fortschrittkontaktwinkel θ_a und den Rückzugskontaktwinkel θ_r zu messen. Dazu wird ein Tropfen zunächst vergrößert (A), sodass er sich ausbreitet (B). Anschließend wird das Volumen verringert (C), bis sich der Tropfen zurückzieht (D).

Bei einer Kontaktwinkelhysterese nahe Null würden Tropfen von einer Oberfläche gleiten, sobald diese minimal aus der Horizontalen geneigt ist. Im Alltag wäre das einerseits praktisch: Kein Regentropfen würde auf Brillengläsern oder Autoscheiben haften; an Spiegeln oder Fenstern würden kondensierte Tröpfchen herunterlaufen, sodass diese nicht mehr beschlagen. Andererseits sind viele Anwendungen auf eine Hysterese angewiesen: So müssen applizierte Tropfen beim Bedrucken oder Beschichten von Oberflächen bis zum Trocknen oder Härten auf der Oberfläche haften. Das Phänomen der Kontaktwinkelhysterese bestimmt daher unser tägliches Leben maßgeblich mit.

Seit den 1950er-Jahren werden die Ursachen der Kontaktwinkelhysterese erforscht. Ziel war es zunächst, Oberflächen mit möglichst geringem $\Delta\theta$ herzustellen, unter anderem um fundamentale Fragen der Benetzung unter „idealen“ Bedingungen zu klären. Zwei Faktoren, die zu einer Kontaktwinkelhysterese führen können, sind die Rauigkeit der Oberfläche und eine Heterogenität der Oberflächenenergie. Auf rauen Oberflächen kann die Young-Gleichung mikroskopisch erfüllt sein, während bezogen auf die makroskopische Horizontale eine Hysterese auftritt (**Abb. 3a**). Schwankt die Oberflächenenergie, weil es flüssigkeitsabweisende und -liebende Bereiche gibt, entsteht eine Kontaktwinkelhysterese, sobald die vordere Kontaktlinie

Abb. 2 Auf einer schiefen Ebene zeigt sich die Kontaktwinkelhysterese $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$, bei dem Kippwinkel, für den der Tropfen zu gleiten beginnt.



vor flüssigkeitsabweisenden Bereichen hängenbleibt, während die hintere die flüssigkeitsliebenden Bereiche verzögert entnetzt (**Abb. 3b**). Insbesondere ist zu beachten, dass die Heterogenität erst beim Kontakt von Oberfläche und Flüssigkeit durch Adaption entstehen kann: Oberflächen-nahe Gruppen können reorientieren, Flüssigkeitsmoleküle in den Festkörper diffundieren (**Abb. 3c**). Bei Elastomeren sorgt die Deformation durch die vertikale Wirkung der Oberflächenspannung dafür, dass sich die Bewegung der Kontaktlinien verzögert (**Abb. 3d**). Selbst auf den glattesten und homogensten Oberflächen, die außerhalb des Ultrahochvakuums vorkommen (z. B. Siliziumwafer oder frisch gespaltener Glimmer), treten typische Kontaktwinkelhysteresen von 10° oder mehr auf. Daher muss es neben Rauigkeit und Inhomogenitäten noch weitere Faktoren geben.

Dynamische Benetzung

Um diese zu verstehen, ist es sinnvoll, bewegte Kontaktlinien zu betrachten. Für einen Tropfen wäre das der Übergang vom ruhenden, rotationssymmetrischen System zum fließenden Tropfen. Für den Kontaktwinkel als Funktion der Geschwindigkeit der Kontaktlinie entspricht der statische Fall einer Geschwindigkeit von Null (**Abb. 4**). Hier treten alle Winkel vom Rückzugs- bis zum Fortschrittkontaktwinkel auf, insbesondere der Gleichgewichtskontaktwinkel. Negative Geschwindigkeiten repräsentieren eine Rückzugsbewegung, positive ein Fortschreiten. Gleitet ein Tropfen eine schiefe Ebene hinunter, bewegt sich daher die hintere Kontaktlinie mit negativer Geschwindigkeit und die vordere mit positiver. Die zentrale Frage ist, wie sich für eine bestimmte Oberfläche und Flüssigkeit der Geschwindigkeitsverlauf der Kontaktwinkel $\theta_a(v)$ und $\theta_r(v)$ vorhersagen lässt.

Im Wesentlichen bestimmen Nichtgleichgewichtsprozesse auf Längenskalen unterhalb von hundert Nanometern die Dynamik einer Kontaktlinie, was eine Antwort

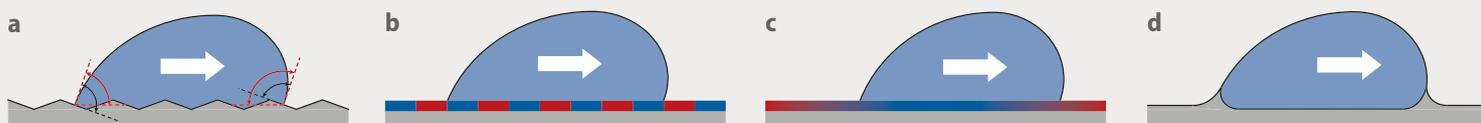


Abb. 3 Eine makroskopische Kontaktwinkelhysterese (a, rot) kann für raue Oberflächen auch auftreten, obwohl sie mikroskopisch betrachtet verschwindet (schwarz). Außerdem sorgt eine heterogene Oberflächenenergie für Hysterese. Die Heterogenität kann auf dem Wechsel flüssigkeitsabweisender Bereiche (b, rot) und flüssigkeitsliebender (blau) beruhen. Auch der Kontakt mit der Flüssigkeit kann die Oberflächenenergie verändern (c). Bei Elastomeren verzögert eine Deformation der Oberfläche die Bewegung der Kontaktlinie (d).

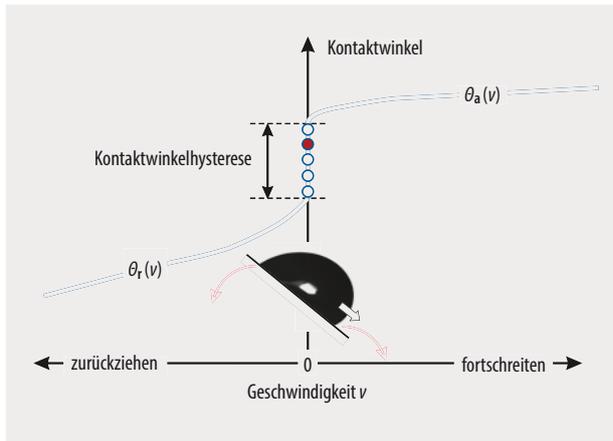


Abb. 4 Der Kontaktwinkel hängt im Allgemeinen von der Geschwindigkeit der Kontaktlinie ab (blau). Im statischen Fall bei $v = 0$ sind die Kontaktwinkelhysterese und der Gleichgewichtskontaktwinkel θ_e eingezeichnet. Dieser liegt irgendwo auf dem vertikalen Teil der Kurve, zum Beispiel beim roten Punkt.

erschwert. Um die relevanten Prozesse mit einem Mikroskop zu beobachten, wäre eine bessere räumliche Auflösung als hundert Nanometer nötig. Dieser Wert ist kleiner als die Lichtwellenlänge und damit schwer zugänglich für lichtmikroskopische Methoden. Bei einer typischen Geschwindigkeit von einigen 10 cm/s überstreichen Kontaktlinien hundert Nanometer in weniger als einer Mikrosekunde. Entsprechend sollte die zeitliche Auflösung im Bereich von einer Mikrosekunde liegen. Darüber hinaus ist das Volumen des Bereichs um die Kontaktlinie klein. Um die Anreicherung oder Verdrängung einzelner Komponenten zu bestimmen oder gar stoffliche Umwandlungen zu beobachten, stehen nur extrem wenige Moleküle zur Verfügung.

Daher ist es bisher noch nicht gelungen, die Kontaktlinie eines bewegten Tropfens mit der gewünschten räumlichen und zeitlichen Auflösung darzustellen. Dennoch gibt es beträchtliche Fortschritte, wie drei Beispiele verdeutlichen. So konnte Jung Ho Je mit seinem Team an der Pohang University of Science and Technology in Südkorea mittels Röntgenmikroskopie die Deformation einer Polydimethylsiloxan-Oberfläche am Rand eines Tropfens abbilden (**Abb. 5**) [9]: Die Oberflächenspannung deformiert das Elastomer. Praktisch lässt sich die Auflösung von etwa hundert Nanometern nur für statische Tropfen erzielen, da die Justage aufwändig ist.

Mithilfe konfokaler Mikroskopie gelang es Frank Schellenberger am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz, die Bewegung eines Wassertropfens auf einer superhydrophoben Oberfläche abzubilden (**Abb. 6**) [10]. Während sich die Kontaktlinie an der Vorderseite gleichmäßig bewegt, kommt es an der Rückseite zu Instabilitäten und einer ruckweisen Bewegung, bei der die Kontaktlinie von einer zur nächsten Mikrostruktur springt. Die Methode erlaubt es für transparente Substrate, dreidimensionale Bilder mit einer räumlichen Auflösung von einem halben Mikrometer aufzunehmen. Dagegen bleibt die zeitliche Auflösung mit einigen Bildern pro Sekunde gering.

Mit einem schnellen Totalreflexions-Mikroskop hat die Gruppe um Detlef Lohse von der University of Twente

im niederländischen Enschede den Aufprall von Hexadekan-Tropfen auf eine unterkühlte Oberfläche beobachtet (**Abb. 7**). Dabei erreichte sie hohe zeitliche und laterale Auflösungen: etwa fünf Mikrometer bei einer Bildrate von 14 kHz. Im Experiment prallt der Tropfen (20 °C) auf ein unterkühltes Saphir-Prisma, dessen Temperatur mit 7 °C deutlich unterhalb des Schmelzpunkts von Hexadekan bei 18 °C liegt. Die Kontaktfläche wird von unten aufgenommen, sodass sichtbar wird, wie sich die Flüssigkeit ausbreitet und wo sich Kristallite beim Gefrieren bilden: Diese entstehen zunächst im zentralen Bereich und werden dann konzentrisch nach außen getragen. Der Vorgang wiederholt sich dreimal, bevor sich über die ganze Kontaktfläche ein zusammenhängender Kristall bildet [11].

Theoretische Ansätze

Auch die theoretische Beschreibung von Kontaktlinienphänomenen ist herausfordernd [12]. Moderne Theorien [13 – 16] verbinden die Kontinuumshydrodynamik mit einem molekularkinetischen Ansatz. Diese Idee wird durch moderne molekulardynamische Simulationen bestätigt [17]. Allerdings gelingt es diesen Theorien nicht, die Bewegung von Wassertropfen mit Geschwindigkeiten von weniger als 1 m/s zufriedenstellend zu beschreiben. Hier dominieren offenbar andere Faktoren, beispielsweise die viskose Energiedissipation.

Inzwischen ist klar, dass je nach Flüssigkeit, Struktur und Beschaffenheit der Oberfläche sowie Geschwindigkeit ganz unterschiedliche Faktoren die Bewegung begrenzen. Die Kapillarkraft, welche die Oberflächenspannung auf einen Tropfen ausübt, der sich über eine Oberfläche bewegt, ist durch Gl. (2) gegeben, wobei die Kontaktwinkel von der Bewegungsgeschwindigkeit abhängen. Die Viskosität η der Flüssigkeit spielt eine Rolle, weil sie bei der Bewegung einen zusätzlichen hydrodynamischen Widerstand durch viskose Energiedissipation erzeugt. Diese hydrodynamische Kraft ist in erster Näherung proportional zur Geschwindigkeit. Für zähe Flüssigkeiten wie Glycerin ($\eta = 1,5$ Pa s) gibt die Kapillarkraft an, ab welchem Kippwinkel ein Tropfen beginnt, sich zu bewegen. Doch bereits nach kurzer Wegstrecke begrenzt der hydrodynamische Widerstand die Geschwindigkeit. In Experimenten mit Wasser ($\eta = 0,001$ Pa s) spielt dieser nur eine untergeordnete Rolle.

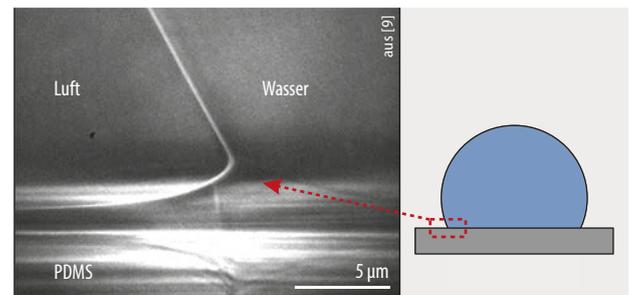


Abb. 5 Die Aufnahme mit einem Transmissions-Röntgenmikroskop zeigt den Rand eines Tropfens Wasser gemischt mit 40 Prozent Ethylenglykol auf einer leicht vernetzten Oberfläche aus Polydimethylsiloxan (PDMS).

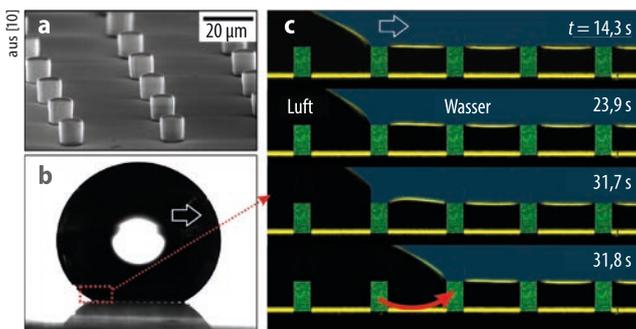


Abb. 6 Die Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigt eine mikrostrukturierte, superhydrophobe Modelloberfläche (a). Die Bewegung eines Wassertropfens auf solchen Oberflächen (b) lässt sich mit konfokaler Mikroskopie abbilden (c): Der vertikale Schnitt an der hinteren Seite des Tropfens zeigt, wie bei der Bewegung die Flüssigkeitsbrücke an einer Mikrosäule (grün) reißt und die Kontaktlinie zur nächsten springt (roter Pfeil).

Die dynamische Benetzung untersuchen auch DFG-geförderte Projekte. Dazu gehören das Schwerpunktprogramm 2171 „Dynamische Benetzung flexibler, adaptiver und schaltbarer Oberflächen“ (Koordination: Uwe Thiele, Universität Münster) und der Sonderforschungsbereich 1194 „Wechselseitige Beeinflussung von Transport- und Benetzungsvorgängen“. Dessen Koordinator Peter Stephan ist an der TU Darmstadt in einem ingenieurwissenschaftlichen Fachbereich beheimatet. Das verdeutlicht, dass es neben fundamentalen Fragen auch um ein praktisches Verständnis geht, zum Beispiel um Druckvorgänge zu verbessern oder Wärmetauscher effektiver zu machen.

Adaption

Insbesondere für Wasser ist bisher nicht verstanden, warum sich Fortschreit- und Rückzugskontaktwinkel selbst bei kleinen Geschwindigkeiten von weniger als 10 cm/s signifikant ändern. Möglicherweise erklärt eine Adaption der Grenzflächen dieses Verhalten. Adaption umfasst als Oberbegriff viele mögliche Prozesse. Bewegt sich ein Tropfen über eine Oberfläche, entsteht auf der Vorderseite ständig eine neue fest-flüssige Grenzschicht. Flüssigkeitsmoleküle, die sich zuvor an der freien Flüssigkeitsoberfläche befanden, sind plötzlich in Kontakt mit einer festen Oberfläche. Überdies hat beispielsweise Wasser eine andere Struktur an der Oberfläche als im Volumen, weil sich zur Luft hin keine Wasserstoffbrücken ausbilden. Diese Struk-

tur reicht typischerweise einige Moleküllagen in die Flüssigkeit hinein. Kommt die freie Flüssigkeitsoberfläche zum Beispiel in Kontakt mit einem Mineral oder einer Oxidoberfläche, orientieren sich die Wassermoleküle um und die Struktur der Wasserschicht ändert sich: Die Flüssigkeit adaptiert sich an die Gegenwart der neuen Grenzschicht.

Während die neue Wasserstruktur in 1 bis 10 Pikosekunden entsteht [18], dauern andere Prozesse deutlich länger. So bilden sich an fest-flüssigen Grenzschichten normalerweise Ladungen 1 bis 10 Mikrosekunden [19]: Entweder adsorbieren Ionen aus Lösung (z. B. OH^- , H_3O^+) oder Ionen dissoziieren von der Oberfläche, gehen in Lösung und hinterlassen die Gegenladung. Außerdem diffundiert Wasser in viele Polymeroberflächen, Seitengruppen reorientieren, und es kommt zu einer Rekonstruktion der Oberfläche. Verunreinigungen an der freien Festkörperoberfläche wie aus der Luft adsorbierte Kohlenwasserstoffe lösen sich möglicherweise in der Flüssigkeit.

Bewegt sich ein Tropfen über eine adaptierende Oberfläche, beginnen die Prozesse an der gerade frisch benetzten Oberfläche auf der Vorderseite. Bei geringer Geschwindigkeit adaptiert die Oberfläche bereits kurz nach der fortschreitenden Kontaktlinie. Langsame Prozesse erreichen aber erst weit hinter der Kontaktlinie das Gleichgewicht. Die Bewegung des Tropfens übersetzt also die Dynamik der Adaption in einen Abstand zur Kontaktlinie. Auf der Rückseite des Tropfens findet der inverse Prozess statt: Kontinuierlich entsteht eine freie feste Oberfläche. Adaptionprozesse können bei dynamischer Benetzung wesentlich zur Kontaktwinkelhysterese beitragen.

Ladungstrennung

An der Kontaktlinie tritt als weiteres bisher unverstandenes Phänomen die Ladungstrennung an bewegten Tropfen auf [20]. Bewegen sich Wassertropfen über eine hydrophobe, elektrisch nichtleitende Oberfläche, deponieren sie im Allgemeinen Ladungen. Oft ist die Oberfläche hinter einem Tropfen negativ geladen, während sich dieser positiv auflädt. Weil die deponierten Ladungen die zurückbleibenden Gegenionen im Tropfen anziehen, könnte der Effekt die Bewegung einschränken. Umgekehrt erlaubt es ein äußeres elektrisches Feld, den geladenen Tropfen zu bewegen [21]. Obwohl der Effekt schon länger bekannt ist, hat die Forschung gerade erst begonnen, den Prozess reproduzierbar zu messen und phänomenologisch zu beschreiben [22] – ein mikroskopisches Verständnis liegt in weiter Ferne.

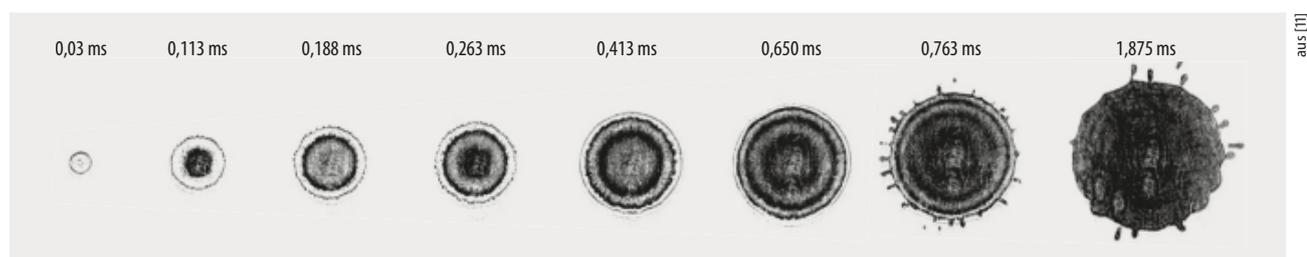


Abb. 7 Die Aufnahmen mit einem schnellen Totalreflexions-Mikroskop zeigen den Aufprall eines Hexadecan-Tropfens auf ein unterkühltes Saphir-Prisma. Die dunklen Bereiche entsprechen einer hohen Dichte, die gerade gebildete Kristallite besitzen.

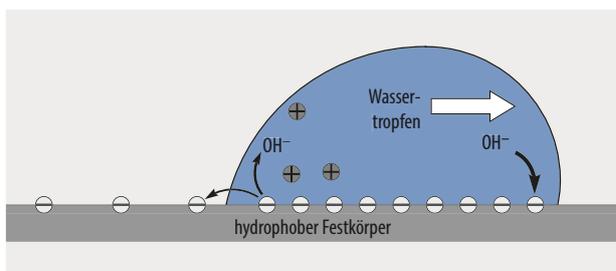


Abb. 8 Bewegt sich ein Wassertropfen über eine hydrophobe Oberfläche, entstehen an der Kontaktfläche negative Ladungen.

Denn der Prozess der Ladungstrennung ist äußerst unwahrscheinlich, wie ein Abschätzen der „Selbstladungsenergie“ einer Einheitsladung zeigt [23]. Um die Ladung einer Kugel mit dem typischen Ionenradius r von Null auf Q zu erhöhen, ist die Selbstladungsenergie $E = Q^2 / (8\pi\epsilon_r\epsilon_0 r)$ notwendig; je höher die Permittivität ϵ_r der Umgebung, desto kleiner die Energie E . Um eine Ladung aus Wasser an Luft zu bringen, gilt es, die Arbeit von mehreren $10 k_B T$ zu verrichten (k_B : Boltzmann-Konstante, T : Temperatur). Die kinetische Energie eines bewegten Tropfens reicht dazu aus. Wie diese allerdings in eine Ladungstrennung umgewandelt wird, ist nicht klar. Als allgemein favorisierte Hypothese binden negativ geladene Hydroxylionen (**Abb. 8**, OH^-) spontan an die Grenzschicht zum Festkörper [24]. Darüber entsteht eine diffuse Schicht positiver Hydroniumionen (H_3O^+). Die Doppelschicht wirkt bereits in einem Abstand von einigen Mikrometern neutral. Auf der Rückseite des bewegten Tropfens sollten die adsorbierten Hydroxylionen wieder in Lösung gehen, um Ladungsneutralität zu gewährleisten. Läuft dieser Prozess nicht vollständig ab, kommt es zur Ladungstrennung. Dabei gehen einige der oberflächen gebundenen Hydroxylionen nicht wieder in Lösung und verbleiben auf der festen Oberfläche. Ob Ladungstrennung tatsächlich das Resultat dieses Nichtgleichgewichts an der rückwärtigen Kontaktlinie ist, müssen zukünftige Untersuchungen zeigen. Offen ist auch, ob Ladungstrennung die Kontaktwinkel beeinflusst – und wenn ja, auf welcher Längenskala.

Fazit und offene Fragen

In den letzten 200 Jahren ist es gelungen, wesentliche Aspekte von Benetzungsphänomenen im Gleichgewicht zu verstehen und damit die Benetzung in vielen Fällen zu kontrollieren. Aber es liegt in weiter Ferne, dynamische Benetzung qualitativ zu verstehen oder sogar quantitativ vorherzusagen. Um beispielsweise die Bewegung eines Tropfens auf einer schiefen Ebene zu beschreiben, sind immer noch mehrere ad-hoc-Parameter notwendig. Es ist nicht geklärt, wie es zur Kontaktwinkelhysterese kommt und wie sich diese kontrollieren und vorhersagen lässt. Gleiches gilt für die Abhängigkeit der Rückzugs- und Fortschrittkontaktwinkel von der Geschwindigkeit. Zu den langfristigen methodischen Herausforderungen gehört es, die Bewegung einer Kontaktlinie mit der nötigen räumlichen und zeitlichen Auflösung zu messen. Dazu kommen die Fragen,

welche Oberflächen wie an eine Flüssigkeit adaptieren, ob sich temporäre chemische und physikalische Adaptionen hinter einer bewegten Kontaktlinie detektieren und theoretisch beschreiben lassen und warum Ladungstrennung an Tropfen auftritt, die über hydrophobe Oberflächen gleiten.

Literatur

- [1] T. Young, Phil. Trans. Roy. Soc. London **95**, 65 (1805)
- [2] J. W. Gibbs, The Collected Works of J. Willard Gibbs, Thermodynamics, Bd. 1, Yale University Press (1928)
- [3] N. Tretyakov et al., J. Chem. Phys. **138**, 064905 (2013)
- [4] A. Pockels, Physikalische Zeitschrift **15**, 39 (1914)
- [5] C. G. L. Furmidge, J. Colloid Sci. **17**, 309 (1962)
- [6] D. A. Olsen et al., J. Phys. Chem. **66**, 883 (1962)
- [7] E. Wolfram und R. Faust, in: J. F. Padday (Hrsg.), Wetting, Spreading and Adhesion, Academic Press, London (1978), S. 213
- [8] C. W. Extrand und A. N. Gent, J. Colloid Interface Sci. **138**, 431 (1990)
- [9] S. J. Park et al., Nat. Commun. **5**, 4369 (2014)
- [10] F. Schellenberger et al., Phys. Rev. Lett. **116**, 096101 (2016)
- [11] P. Kant et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA **117**, 2788 (2020)
- [12] J. H. Snoeijer und B. Andreotti, Ann. Rev. Fluid Mech. **45**, 269 (2013)
- [13] C. Huh und L. E. Scriven, J. Colloid Interface Sci. **35**, 85 (1971)
- [14] O. V. Voinov, Fluid Dynamics **11**, 714 (1976)
- [15] R. G. Cox, J. Fluid Mech. **357**, 249 (1998)
- [16] T. D. Blake, J. Colloid Interface Sci. **299**, 1 (2006)
- [17] J. C. Fernández-Toledano et al., J. Colloid Interface Sci. **587**, 311 (2021)
- [18] M. Bonn et al., Angew. Chem. Int. Ed. **54**, 5560 (2015)
- [19] L. Collins et al., Nat. Commun. **5**, 3871 (2014)
- [20] K. Yatsuzuka et al., J. Electrostatics **32**, 157 (1994)
- [21] Q. Sun et al., Nat. Mat. **18**, 936 (2019)
- [22] A. Z. Stetten et al., Soft Matter **15**, 8667 (2019)
- [23] M. Born, Zeitschrift für Physik **1**, 45 (1920)
- [24] D. J. Lacks und T. Shinbrot, Nat. Rev. Chem. **3**, 465 (2019)

Die Autoren



Rüdiger Berger (links, FV Chemische Physik und Polymerphysik) untersucht Oberflächen und Grenzflächeneigenschaften auf der Nanometerskala. Er studierte Physik in Erlangen, ging anschließend an das IBM Forschungslabor in Rüschlikon, Schweiz, und promovierte in Basel. Von 1998 bis 2002 arbeitete er bei der IBM Speichersysteme Deutschland GmbH und wechselte dann als Gruppenleiter an das Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz.

Hans-Jürgen Butt (rechts, FV Chemische Physik und Polymerphysik) studierte Physik in Hamburg und Göttingen. Nach Promotion und Habilitation mit Arbeiten am Max-Planck-Institut für Biophysik und einer Postdoc-Stelle in Santa Barbara, Kalifornien, wurde er 1996 als C3-Professor an die U Mainz und drei Jahre später als C4-Professor an die U Siegen berufen. Seit 2002 ist er Direktor am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz. Seine Forschungsschwerpunkte liegen in der Experimentalphysik von Grenzflächen.

Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt und **Dr. Rüdiger Berger**, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Ackermannweg 10, 55128 Mainz