Kapillarflächen

Erich Miersemann

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **2**

2 Anstieg von Flüssigkeiten **5**
2.1 Kapillarrohr 6
2.2 Kanten 8
2.3 Nadel oder Faden 10

3 Benetzungshindernisse **11**
3.1 Kanten 11
3.2 Kante und freie Ränder 12

4 Oberflächenstruktur und Kontaktwinkel **13**
4.1 Ein Modell 16
4.1.1 Stoffe, Siebe 18
4.1.2 Noppenstruktur 18

5 Tropfen auf einem Ring **19**
5.1 Ein Stabilitätskriterium 20
5.2 Ein äquivalentes Eigenwertkriterium 21

1 Einleitung

Angeregt durch die Weltraumtechnologie und die Mikromechanik hat man sich in den letzten Jahrzehnten Grenzsituationen für Flüssigkeiten wie geringe Schwerkraft, kleine Volumina oder enge Gefäße genauer angesehen und festgestellt, daß sich die Resultate erheblich von den erwarteten unterschieden. Die Ursache dafür ist die starke Nichtlinearität des Problems. Linearisierungen liefern gerade in diesen Grenzsituationen Resultate, die sich qualitativ von den beobachteten Erscheinungen unterscheiden.

Kapillarflächen sind Trennflächen zwischen zwei Flüssigkeiten oder einer Flüssigkeit und einem Gas, die sich nicht mischen. Moleküle, die sich auf diesen Trennflächen und solche, die sich im Innern der jeweiligen Materialien befinden, sind unterschiedlichen Kräften ausgesetzt. Dieser Unterschied erzeugt eine Oberflächenspannung der Trennfläche. Kapillarflächen kann man sich als eine Art Haut vorstellen.

Für den Zusammenhalt einer Flüssigkeit sind die zwischen den Molekülen ein und desselben Stoffes wirkende Kräfte verantwortlich (*Kohäsion*). Flüssigkeiten können an Gefäßwänden ansteigen (Kapillarattraktion) oder auch absinken (Kapillardepression). Der Grund dafür ist, daß unterschiedliche Stoffe aneinanderhaften können (*Adhäsion*).

Eine weitere wichtige Größe in der Theorie der Kapillarität ist der *Randkontaktwinkel* γ. Im Gleichgewicht stellt sich ein Winkel zwischen der Containerwand und der Kapillarfläche ein. Falls die Schwerkraft verschwindet, ist dieser Winkel nur von den Materialeigenschaften abhängig. Der Kontaktwinkel ist konstant, wenn die Containerwand aus einem homogenen Material besteht. Diese Annahmen über den Randkontaktwinkel treffen auch näherungsweise zu, wenn die Schwerkraft oder das Volumen der Flüssigkeit klein sind.

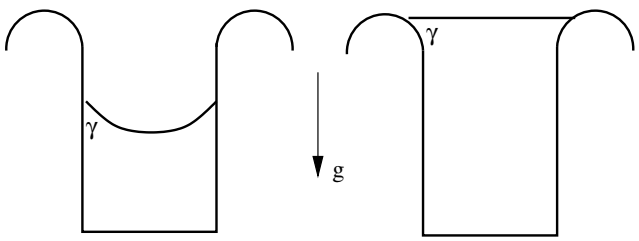

Abbildung 1: Wechselspiel zwischen Adhäsion und Oberflächenspannung

Das Wechselspiel zwischen Oberflächenspannung und Adhäsion zeigt ein Experiment mit einer Tasse mit gerundetem Rand, vgl. Abb. 1. Der

Pfeil nach unten gibt die Richtung der Schwerkraft an. Die Adhäsionskräfte ziehen die Kapillarfläche flach, wenn gerade soviel Flüssigkeit im Gefäß ist, daß ein ebenes Flächenstück den Kontaktwinkel erlaubt. Solche ebenen Flächenstücke kann man im Experiment beobachten aber auch theoretisch vorhersagen aufgrund der zugrundeliegenden Gleichungen (2) und (3).

Pierre Simon Laplace (1749-1827, frz. Mathematiker und Astronom) [14] hatte im Jahre 1806 die Gleichung

$$p_1 - p_2 = 2\sigma H \tag{1}$$

für die Kapillarfläche hergeleitet. Dabei ist p_1 der Druck innerhalb der Flüssigkeit, p_2 der Druck im zweiten Medium, σ ist die Oberflächenspannung und H die mittlere Krümmung der Kapillarfläche S. Befindet sich die Flüssigkeit in einem Behälter und wirkt die Schwerkraft g in die negative z-Achse, vgl. Abb. 2, dann ist die Kapillarfläche S durch das folgende

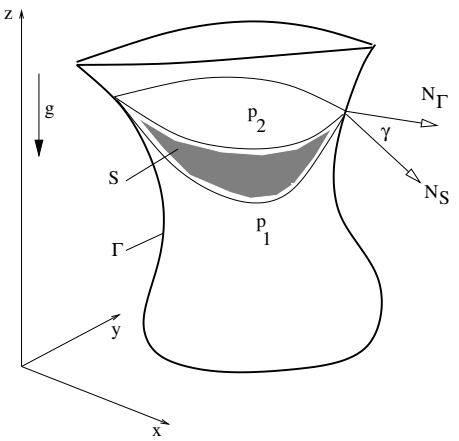

Abbildung 2: Kapillarfläche

Randwertproblem definiert:

$$2H = \kappa u + \lambda \qquad \text{auf der Kapillarfläche } S \tag{2}$$

$$N_\Gamma \cdot N_S = \cos\gamma \qquad \text{am Rand von } S. \tag{3}$$

Hier sind: $\kappa = \rho g/\sigma$ Kapillaritätskonstante (ρ Dichtesprung beim Übergang von einem zum anderen Medium, g Schwerkraft, σ Oberflächenspannung, $u = u(x, y)$ Höhe der Fläche über der (x, y)-Ebene, λ Konstante (Lagrangescher Multiplikator, kommt von der Volumenbeschränkung), γ Randkontaktwinkel, N_Γ und N_S sind die Einheitsnormalenvektoren auf den Flächen

Γ (Containerwand) und der Kapillarfläche S, jeweils am Rand der Kapillarfläche, vgl. Abb. 2.

Der Begriff der mittleren Krümmung wurde 1805 von Thomas Young (1773-1829, engl. Arzt und Naturforscher) [32] eingeführt. Zum Beispiel ist $1/R$ die mittlere Krümmung der Oberfläche einer Kugel mit dem Radius R. Laplace [14] hat 1806 einen analytischen Ausdruck für die mittlere Krümmung angegeben. Die zugehörige Randbedingung wurde von Carl Friedrich Gauß (1777-1855, dt. Mathematiker, Astronom und Physiker) [10] 1830 hergeleitet.

Die obigen Gleichungen (2) und (3) sind geometrischer Natur. Wenn die Schwerkraft von Null verschieden ist, kann man nach einer geeigneten Transformation annehmen, daß $\lambda = 0$ gilt. Dann besagt die obige Differentialgleichung (2), daß die mittlere Krümmung proportional zur Höhe der Kapillarfläche ist. Wenn man also eine Kugel mit den Radius r nach oben bewegt, dann muß r kleiner werden damit die Gleichung näherungsweise erfüllt werden kann. Diese Überlegung läßt sich zu einem numerischen Verfahren zur Berechnung von Kapillarflächen ausbauen, wenn man Stücke von Kugeloberflächen aneinanderhängt, vgl. [18]. Der Konvergenzbeweis für dieses numerische Verfahren steht noch aus.

Ein Gegenstand der mathematischen Theorie der Kapillarität ist die Kapillarflächen zu lokalisieren und qualitative Eigenschaften anzugeben. Von besonderem Interesse sind asymptotische Formeln, die die Kapillarflächen im Falle kleiner Schwerkraft oder bei kleinem Volumen beschreiben.

In den folgenden Abschnitten werden einige Resultate geschildert und offene Fragestellungen benannt. Der 2. Abschnitt behandelt Beispiele für den Anstieg oder Abstieg einer Flüssigkeit an Containerwänden. Im 3. Abschnitt wird das Problem von Benetzungshindernissen diskutiert. Benetzungshindernisse sind Kanten des Containers oder Kurven auf der zu benetzenden Fläche an denen unterschiedliche Materialien zusammenstoßen. An solchen Stellen kann eine Flüssigkeit „hängenbleiben“. Das ist die Ursache dafür, daß das Aufhäufen einer Flüssigkeit in einer Tasse über den Rand hinaus möglich ist. Ein weiteres Beispiel ist, daß in einem engen offenen Kapillarrohr ein Rest der Flüssigkeit am unteren Ende haften bleibt. Schließlich wird im letzten Abschnitt 4 der Zusammenhang zwischen Oberflächenstruktur und Randkontaktwinkel besprochen. In manchen Fällen ist man daran interessiert, daß der Randkontaktwinkel möglichst groß ist. In diesem Fall sehen kleine Tropfen auf der zu benetzenden Fläche wie Kugeln aus und sie können deshalb leicht abrollen, etwa auf einer Regenbekleidung. In anderen Fällen, wie etwa bei Beschichtungen von Oberflächen mit Flüssigkeiten, ist man wiederum an einem kleinen Randkontaktwinkel interessiert.

In einem Übersichtsartikel von Finn [8] werden noch eine Reihe anderer interessanter Probleme, u.a. Flüssigkeitsbrücken und hängende Tropfen, diskutiert.

2 Anstieg von Flüssigkeiten

Das obige Randwertproblem (2), (3) hat nur in wenigen Fällen eine Lösung, die man explizit angeben kann. Von besonderem Interesse sind asymptotische Formeln an denen man qualitative Eigenschaften der Lösung ablesen kann. Explizite Lösungen, d.h., Lösungen, die man als Formel hinschreiben kann, sind bekannt für den Anstieg einer Flüssigkeit an einer vertikalen Wand und zwischen zwei parallelen Platten, vgl. z.B. [13], s. 271 u. 272. Diese schon seit langem bekannten Lösungen sind auch eindeutig bestimmt. Das folgt aus einem Maximumprinzip für unbeschränkte Gebiete, vgl. Finn und Hwang [9].

Im Falle einer vertikalen Wand, vgl. Abb. 3, ist der Anstieg gegeben durch

$$h = \sqrt{\frac{2}{\kappa}}\sqrt{1-\sin\gamma}\ .$$

Diese und die folgende Abbildung zeigen den Fall, daß der Randkontakt-

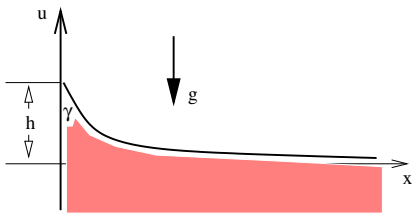

Abbildung 3: Anstieg an vertikaler Wand

winkel γ zwischen 0 und 90^0 liegt (Kapillarattraktion). Bei einem Randkontaktwinkel zwischen 90^0 und 180^0 hat man es mit einem Absinken der Flüssigkeit an den Plattenwänden zu tun (Kapillardepression).

Im Falle zweier Platten aus gleichem Material, vgl. Abb. 4, läßt sich lediglich eine asymptotische Formel für den Anstieg mittels der Lösungsformel für die Kapillarfläche herleiten:

$$u(d) = \frac{2\cos\gamma}{\kappa d} + O(d) \qquad \text{für } d \to 0\ .$$

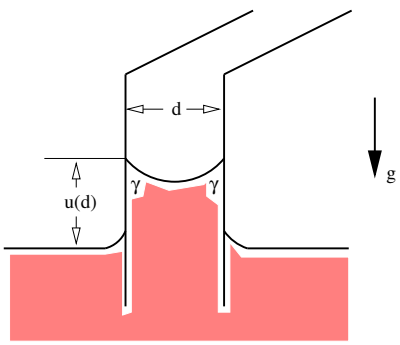

Abbildung 4: Anstieg zwischen zwei Platten

Hier ist $O(d)$ das sogenannte Landau-Symbol und ist per Definition eine Funktion von d mit der Eigenschaft $|O(d)| \leq Cd$ für $0 \leq d \leq d_0$, d_0 ist eine positive Konstante und C ist eine weitere Konstante, die nicht von d abhängt. In unserem Falle ist die Konstante C bei fester Kapillaritätskonstanten κ sogar von $\gamma \in [0, \pi]$ unabhängig. Diese Eigenschaft hat ihre Ursache in der starken Nichtlinearität des Problems. Das linearisierte Problem liefert Resultate, die von dem ursprünglichem Problem qualitativ verschieden sind, insbesondere, wenn γ nahe bei 0 oder π ist.

2.1 Kapillarrohr

Der wohl populärste Fall ist das Ansteigen einer Flüssigkeit in einem engen Kapillarrohr mit Kreisquerschnitt (Trinkhalm), vgl. Abb. 5. Bisher ist keine

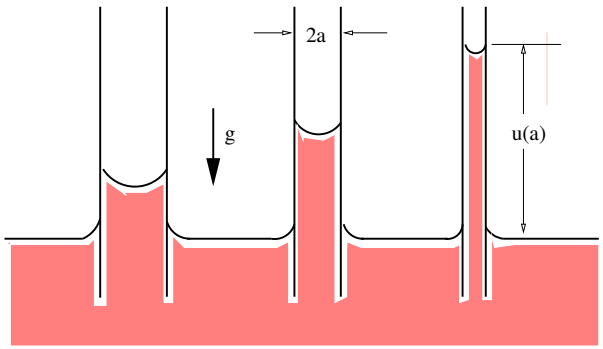

Abbildung 5: Anstieg im Kapillarrohr

explizite Lösungsformel gefunden worden. Im Jahre 1806 hat Laplace mittels

formaler Rechnung für u/a die Näherung

$$\mathcal{L}(\gamma, B) := \frac{2\cos\gamma}{B} - \frac{1}{\cos\gamma} + \frac{2}{3}\frac{1-\sin^3\gamma}{\cos^3\gamma}$$

angegeben. Hier ist $B := \kappa a^2$ die sogenannte Bondzahl. Erst 1980 konnte von Siegel [27] mittels eines von Concus und Finn [3] entdeckten Maximumprinzips gezeigt werden, daß diese Funktion auch tatsächlich eine Näherung ist im Sinne von

$$\left|\frac{u}{a} - \mathcal{L}(\gamma, B)\right| \le CB$$

mit einer von B unabhängigen Konstanten C. Hier ist wieder wichtig, daß diese Konstante C im Unterschied zum linearisierten Problem auch noch von γ, $0 \le \gamma \le \pi$, unabhängig ist. Man sagt dann auch, daß die obige Abschätzung *gleichmäßig* in γ gilt. Eine derartige Abschätzung erlaubt es dann bei genauer Kenntnis von C etwa den Randkontaktwinkel experimentell zu bestimmen.

Wesentlich verwickelter ist die Situation, wenn der Querschnitt des Kapillarrohres keine Kreisscheibe ist. In diesem Fall lassen sich asymptotische Formeln herleiten für den Fall, daß der Randkontaktwinkel von 0^0 oder 180^0 verschieden ist und es eine Lösung für das entsprechende Problem mit Schwerkraft Null gibt, vgl. [28], [16]. Zum Beispiel existiert eine Lösung bei Schwerkraft Null, wenn der Querschnitt ein reguläres $n-$Eck ist und der Randkontaktwinkel im Falle einer ansteigenden Flüssigkeit die Ungleichungen $\pi/n \le \gamma \le \pi/2$ erfüllt. Für ein nach oben begrenztes Kapillarrohr etwa mit quadratischem Querschnitt erwartet man dann im Falle $\gamma < \pi/4$, daß die Flüssigkeit oder das Gas an den Kanten entlang aus dem Gefäß nach oben ausläuft oder an der oberen Kante hängenbleibt. Der Anstieg einer Flüssigkeit längs Kanten wird im nächsten Abschnitt ausführlicher diskutiert.

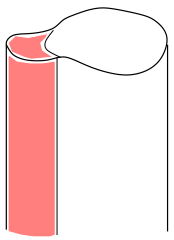

Abbildung 6: Kein Kreisquerschnitt, Schwerkraft Null

Für den Fall daß keine Lösung für das entsprechende Problem bei Schwerkraft Null existiert, konnte das asymptotische Verhalten für kleine Bondzahlen noch nicht befriedigend aufgeklärt werden.

Erweitert man den Lösungsbegriff geeignet, dann gibt es auch für diese Fälle eine Lösung, vgl. Finn [6], Chapter 6. Diese definieren Flüssigkeitssäulen, die nur einen Teil des Kapillarrohres benetzen, vgl. Abb. 6. Dabei wird angenommen, daß die Schwerkraft Null ist.

2.2 Kanten

Eine weniger bekannte Erscheinung, aber trotzdem von vielfachem Interesse, ist das Ansteigen einer Flüssigkeit in einer engen Kante. Es kann nämlich passieren, daß eine Flüssigkeit längs der Kante vollständig hochsteigen kann, vgl. Abb. 7. Es sei 2α der Öffnungswinkel der Kante und γ, $0 \leq \gamma < \pi/2$ (Ka-

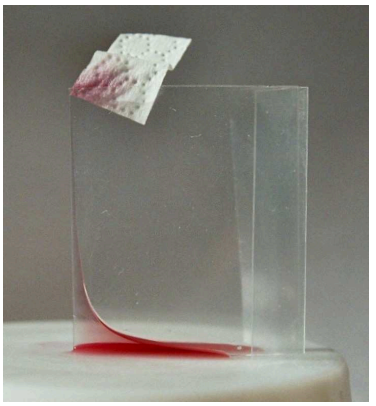

Abbildung 7: Enge Kante

pillarattraktion), der Randkontaktwinkel. Von Concus und Finn [3] wurde bewiesen, daß die Flüssigkeit längs der Kante unbegrenzt hochsteigt, wenn $\alpha + \gamma < \pi/2$ gilt. Dagegen bleibt der Anstieg der Flüssigkeit beschränkt, wenn $\alpha + \gamma \geq \pi/2$ zutrifft. Dieses unstetige Verhalten ist also nur von α und γ abhängig und die Kapillaritätskonstante spielt keine Rolle. Das starke Ansteigen einer Flüssigkeit wurde schon 1712 von Brooke Taylor (1685-1731, engl. Mathematiker) [29] beobachtet. Er vermutete, daß die Spur der Flüssigkeit auf der Containerwand asymptotisch einer Hyperbel nahe kommt. Diese Vermutung konnte erst in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts bestätigt werden. Genauer konnte im Falle $\alpha + \gamma < \pi/2$ gezeigt werden, daß für den

Anstieg gilt, vgl. Concus und Finn [4],

$$u = \frac{C}{r} + O(1) \qquad \text{für } r \to 0$$

und schließlich, vgl. [15],

$$u = \frac{C}{r} + O(r^3) \qquad \text{für } r \to 0 \ .$$

Hier ist $C = C(\alpha, \gamma)$ eine Konstante, die nur von α und γ abhängt, O ist das schon früher erklärte Landau-Symbol und die Polarkoordinate r ist der Abstand eines Punktes der Spur von der Kante. Insbesondere ist $O(1)$ eine Größe, die bei $r \to 0$ beschränkt bleibt. Der Anstieg u läßt sich sogar in eine asymptotische Potenzreihe in r entwickeln, vgl. [15], mit der Besonderheit, daß die Koeffizienten nur von α und γ abhängen, im Unterschied zu linearen Problemen, wo die Koeffizienten auch noch von der Lösung selbst abhängig sind.

Stellt man zwei Kreiszylinder aneinander, dann entsteht ein sogenannter „Nullwinkel“, siehe Abb. 8. Dabei ist also $\alpha = 0$. Im Falle zweier Kreis-

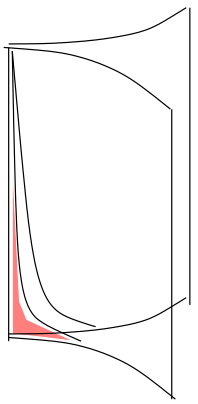

Abbildung 8: Anstieg in Kanten mit Nullwinkel

zylinder mit gleichem Querschnitt hat man die asymptotische Formel, vgl. Scholz [23],

$$u = \frac{C}{r^2} + O\left(\frac{1}{r}\right) \qquad \text{für } r \to 0 \ .$$

Hier ist $C = C(R, \gamma)$ eine Konstante, die nur vom Radius R des Kreiszylinders und vom Randkontaktwinkel γ abhängt.

Falls die Schwerkraft Null ist, dann sind die „verallgemeinerten“ Lösungen wieder Flüssigkeitssäulen, vgl. Scholz [24], wo insbesondere der Fall aneinanderstehender Röhren betrachtet wird.

2.3 Nadel oder Faden

Schließlich soll noch das Problem des Anstiegs einer Flüssigkeit an einer dünnen Nadel bzw. an einem Faden mit Kreisquerschnitt betrachtet werden, vgl. Abb. 9. Wenn a der Radius des Querschnittes ist, dann wurde von

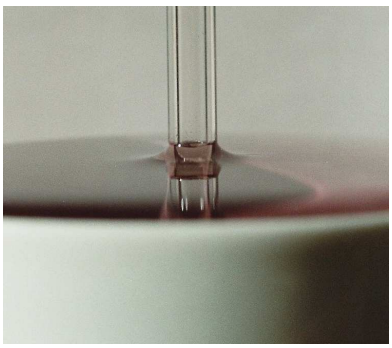

Abbildung 9: Anstieg am Kapillarrohr

Derjaguin [5] nach formaler Rechnung für den Fall vollständiger Benetzung (Randkontaktwinkel Null) für den Anstieg $u(a)$ die Näherungsformel

$$\frac{u(a)}{a} \approx -\frac{1}{2}\ln B + 2\ln 2 - \gamma$$

angegeben. Dabei ist wieder $B = \kappa a^2$ die Bondzahl, aber im Unterschied zu den anderen Formeln ist hier γ die *Eulersche Konstante* ($\gamma = 0.5772\ldots$) und nicht der Randkontaktwinkel, dieser ist hier θ. Diese Formel konnte kürzlich bestätigt werden, vgl. [20]. Genauer gilt

$$\frac{u(a)}{a} = -\left(\frac{1}{2}\ln B + \gamma - 2\ln 2 + \ln(1+\sin\theta)\right)\cos\theta + O\left(B^{1/5}\ln^2 B\right)$$

für $B \to 0$. Im Unterschied zu linearen Aufgaben braucht man keine Annahme für das Verhalten der Kapillarfläche im Unendlichen zu machen. Weiterhin gilt diese Formel, wieder im Gegensatz zu linearen Aufgaben, gleichmäßig für $\theta \in [0, \pi]$, d.h., der Restterm kann für feste B nicht unbeschränkt wachsen, wenn θ gegen 0 (vollständige Benetzung) oder gegen π (vollständige Nichtbenetzung) strebt. Wenn der Querschnitt der Nadel oder

des Fadens kein Kreisquerschnitt ist, dann ist das asymptotische Verhalten des Ansstieges der Flüssigkeit noch nicht geklärt.

3 Benetzungshindernisse

Falls die Containerwand aus unterschiedlichen Materialien gefertigt ist oder wenn Kanten am Gefäß sind, dann kann es vorkommen, daß die Flüssigkeit an diesen Linien hängenbleibt, auch wenn man mehr Flüssigkeit in das Gefäß füllt. Solche Linien heißen *Benetzungshindernisse*. Derartige Hindernisse wurden wohl erstmalig in Gyemant [12], S. 356, beschrieben. Die Ursache für ein derartiges Verhalten ist, daß die Energie dieser Konstellation niedriger ist als für den Fall daß die Flüssigkeit über das Benetzungshindernis hinweggeht, vgl. [19] für notwendige und hinreichende Bedingungen für ein derartiges Verhalten.

3.1 Kanten

Typische Beispiele für Benetzungshindernisse sind das Aufhäufen einer Flüssigkeit in einer Tasse, vgl. Abb. 10,

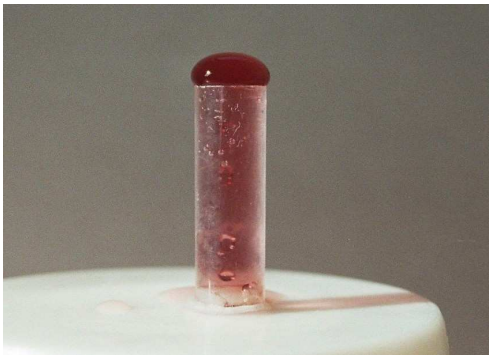

Abbildung 10: Überhang

oder das Verbleiben einer Restflüssigkeit am unteren Ende eines engen Kapillarrohres, vgl. Abb. 11 und Abb. 12 In den letzten Beispielen ist oft das Volumen der Restflüssigkeit von Interesse. Diese Restmenge läßt sich aus einem Stabilitätskriterium bestimmen, vgl. [19] wo Resultate aus [30] und [31] benutzt wurden. Einfacher zu handhaben sind asymptotische Formeln für enge Röhrchen mit Kreisquerschnitt mit konstantem Radius, die sich

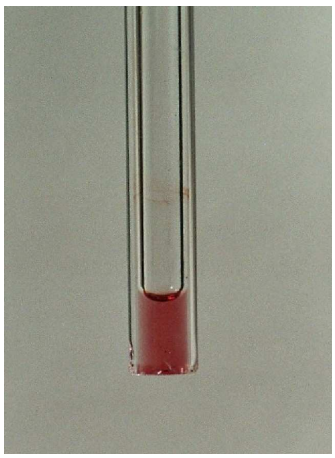

Abbildung 11: Restflüssigkeit im Kapillarrohr, konstanter Radius

auch hier angeben lassen. Die Abb. 12 zeigt den Fall eines Kapillarrohres mit Kreisquerschnitt und variablem Radius.

Abbildung 12: Restflüssigkeit im Kapillarrohr, variabler Radius

3.2 Kante und freie Ränder

Die Flüssigkeit kann aber auch nur teilweise an einem Hindernis hängenbleiben wie etwa beim Anstieg in einer engen Kante, die oben abgeschnitten wurde, vgl. Abb. 13. Eine genaue Untersuchung der Eigenschaften der Spur

der Flüssigkeit auf der Wand an der Übergangsstelle steht noch aus. Kapillaren dieses Typs wurden in [25] und [26] beschrieben und dort als „offene Kapillaren“ bezeichnet.

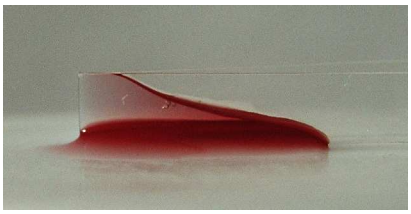

Abbildung 13: Flüssigkeit hängt zum Teil an der oberen Kante

Im Zusammenhang mit Beschichtungstechniken ist das folgende Problem von Interesse, vgl. Abb. 14. Hier ist der äußere Rand das Benetzungshindernis, an dem die Flüssigkeit hängen bleibt. Füllt man mehr und mehr Flüssigkeit in den Ring, dann schließt sich plötzlich das trockene Loch. Die Frage ist hier, wieviel Flüssigkeit man auftragen muß, damit keine trockenen Flecke vorkommen können.

Abbildung 14: Tropfen mit Loch

4 Oberflächenstruktur und Kontaktwinkel

Der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit auf den Randkontaktwinkel wird z. B. in Adamson and Gast [1], Chapter X-5.B, diskutiert, wo verschiedene Oberflächen betrachtet werden, vgl. auch Quéré [21].

Die Abb. 15 zeigt einen Tropfen auf einem Stück Stoff und auf einer Plastikfolie. Sowohl der Stoff als auch die Folie wurden mit ein und demselben Wachsspray besprüht. Der Randkontaktwinkel des Tropfens auf dem Stoff ist offensichtlich größer als der des Tropfens auf der Folie.

In diesem Abschnitt werden mathematische Probleme benannt, die es noch zu lösen gilt. Die anderen Ausführungen sind zum größten Teil „In-

Abbildung 15: Verschieden Strukturen mit gleicher Beschichtung

genieurmathematik“, allerdings mit expliziten Resultaten von praktischem Interesse.

Angeregt wurden die folgenden Bemerkungen durch eine Beobachtung von Gyemant [12], S. 356, daß nämlich Gebiete der Containerwand mit einer großen Krümmung den Kontaktwinkel beträchtlich beeinflussen können. Im Grenzfall sind das Kanten, die man als Benetzungsbarrieren ansehen kann. Entlang solcher Benetzungshindernisse ist der Kontaktwinkel unbestimmt. Er kann innerhalb bestimmter Schranken liegen, vgl. [19]. Dieser Effekt und die Tatsache, daß der Tropfen die Oberfläche nicht vollständig benetzen kann sind wohl Ursachen dafür, daß ein Tropfen auf einer Fläche mit Struktur einen größeren Randkontaktwinkel haben kann als ein Tropfen auf einer glatten Fläche. In der Abb. 16 bezeichnen γ den Randkontaktwinkel der Flüssigkeit mit dem Material und γ_s ist der „beobachtete“ Kontaktwinkel. In diesem Abschnitt wird angenommen, daß die Schwerkraft Null ist. Diese

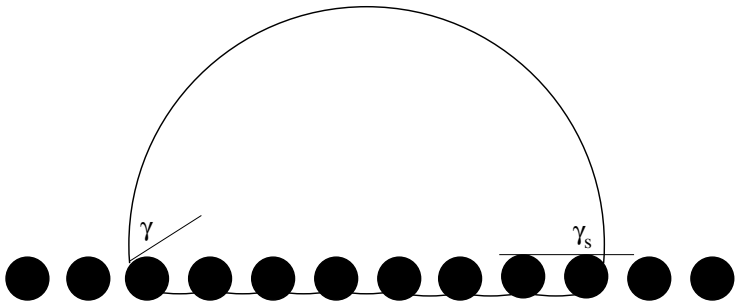

Abbildung 16: Tropfen auf einer strukturierten Oberfläche

Annahme ist eine zulässige Näherung im Falle kleiner Tropfen, da hier der Einfluß der Schwerkraft gering ist. Das folgt aus asymptotischen Formeln für Tropfen mit kleinem Volumen, vgl. [6], Chapter 3, und [17]. Die freien

Flächen des Tropfens haben alle dieselbe mittlere Krümmung H wegen der Laplace-Gleichung (1). Wichtig ist dabei, daß hier angenommen wird, daß der Druck unterhalb der Struktur der gleiche ist wie oberhalb. Das ist zum Beispiel nicht der Fall, wenn die Oberfläche eine nach unten geschlossen Fläche mit kleinen Vertiefungen ist. Für solche Strukturen sind die folgenden Betrachtungen zu modifizieren. Beim Studium von Tropfen auf Strukturen hat man es mit mindestens vier Problemen zu tun auf die die Mathematik zur Zeit noch keine befriedigenden Antworten gefunden hat:

1. Existenz eines Tropfens auf einer gegebenen Struktur.
2. Grenzkonfiguration des Tropfens, wenn sich die Oberflächenstruktur einer „Grenzstuktur“ nähert.
3. Flächeninhalte der benetzten und der nichtbenetzten Fläche der Grenzstruktur.
4. Ist der makroskopische Kontaktwinkel, vgl. die Definition weiter unten, eine gute Näherung für den beobachteten Kontaktwinkel?

Als das wohl einfachste Beispiel zu Problem 1 wird im letzten Abschnitt ein Tropfen auf einem Ring betrachtet.

Falls die Oberfläche aus ein und demselben Material besteht, dann ist die Energie des Tropfens, vgl. Finn [6], Chapter 1, gegeben durch

$$E = \sigma\left(|S| - \beta|S^*|\right) \ .$$

Hier ist σ die Oberflächenspannung, β, $-1 \le \beta \le 1$, der (lokale) Adhäsionskoeffizient, $|S|$ der Inhalt der freien Fläche und $|S^*|$ der Inhalt der von der Flüssigkeit benetzten Fläche. Wenn der Tropfen im Gleichgewicht ist, dann ist $\beta = \cos\gamma$, vgl. Finn [6], Chapter 1. Deshalb ist

$$E = \sigma\left(|S| - |S^*|\cos\gamma\right)$$

die Energie des sich im Gleichgewicht befindlichen Tropfens. Die folgende einfache Betrachtung zeigt, daß der makroskopische Kontaktwinkel größer als γ, $0 < \gamma < \pi$, sein kann, wenn der Teil der Oberfläche mit der der Tropfen im Kontakt ist nicht vollständig benetzt wurde. Nimmt man an, daß die Grenzkonfiguration des Tropfens eine Kugelkappe ist und daß die Grenzstruktur (vollständig) nicht benetzt wurde, dann hat diese Kugelkappe eine größere Energie als eine Kugel mit dem gleichen Volumen. Deshalb hat man einen Randkontaktwinkel von 180^0, wenn die Oberfläche für die betreffende Flüssigkeit vollständig nicht benetzend ist. Das bedeutet für diesen Fall, daß kleine Tropfen näherungsweise kleine Kugeln sind.

4.1 Ein Modell

Hier wird angenommen, daß die Grenzkonfiguration des Tropfens eine Kugelkappe ist, die auf einer ebenen makroskopischen Fläche (Grenzstruktur) sitzt., vgl. Abb. 17. Es sei wieder γ der Randkontaktwinkel, der durch die

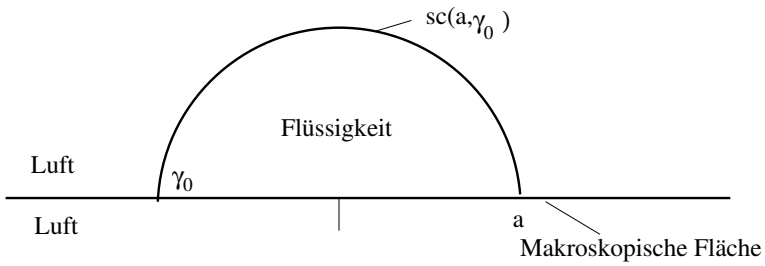

Abbildung 17: Tropfen (Kugelkappe) auf Grenzstruktur

Flüssigkeit und das Material der Oberflächenstruktur gegeben ist. Falls die Oberflächenstruktur ein Stoff ist, der aus ein und derselben Art von Fäden gewebt ist, dann ist der Kontaktwinkel γ der Randkontaktwinkel zwischen der Flüssigkeit und den Fäden. Weiterhin wird angenommen, daß auf der Grenzstruktur der Flächeninhalt n des nichtbenetzen Gebietes und der Inhalt w des benetzten Gebietes homogen und isotrop ist, dann gilt

$$n(\Omega, \gamma) = |\Omega| n_0(\gamma) \ , \quad w(\Omega, \gamma) = |\Omega| w_0(\gamma)$$

für alle (meßbaren) Gebiete $\Omega \subset \mathbb{R}^2$. Hier ist $|\Omega|$ der Flächeninhalt von Ω und n_0, w_0 sind nur von γ abhängige nichtnegative Funktionen.

Die Energie des sich im Gleichgewicht befindlichen Tropfens auf der Grenzstruktur ist

$$E = \sigma \left(|S| - |S^*| \cos \gamma \right)$$

mit

$$|S| = |sc(a, \gamma_0)| + a^2 \pi n_0(\gamma) \text{ und } |S^*| = a^2 \pi w_0(\gamma) \ .$$

Dabei ist $|sc(a, \gamma_0)|$ der Flächeninhalt der Oberfläche der Kugelkappe (ohne den ebenen Abschluß). Für a und γ_0 vgl. die obige Abb. 17.

Wenn die Grenzkonfiguration ein Tropfen $D \subset \mathbb{R}^3$ ist, der nicht notwendigerweise eine Kugelkappe ist, und auf einem Gebiet $\Omega \subset \mathbb{R}^2$ der Grenzstruktur sitzt, dann ist

$$|S| = |\partial D \setminus \Omega| + n(\Omega, \gamma) \text{ und } |S^*| = w(\Omega, \gamma) \ .$$

Dabei ist ∂D der Rand von D, n der Inhalt des nicht benetzten Teils von Ω und w ist der Inhalt des benetzten Teils. Im allgemeinen sind die Funktionen $n(\Omega, \gamma)$ und $w(\Omega, \gamma)$ nicht invariant gegenüber Drehungen von Ω. Vermutlich liefern aber die obigen Annahmen brauchbare Näherungen auch etwa für Stoffe. In diesem Fall werden Richtungen durch die Richtungen von Fäden festgelegt und die Funktionen n und w sind nicht invariant bezüglich beliebiger Drehungen.

Sei $|V|$ das gegebene Volumen des Tropfens $V(a, \gamma_0)$, $0 < a < \infty$, der nach Annahme eine Kugelkappe sein sollte und sei

$$f(a, \gamma_0, \gamma) := |sc(a, \gamma_0)| + a^2 \pi n_0(\gamma) - a^2 \pi w_0(\gamma) \cos\gamma \ .$$

Die Energie des Tropfens ist $\sigma f(a, \gamma_0, \gamma)$.

Definition. Der Winkel $\gamma_0 \in (0, \pi)$ heißt *makroskopischer Kontaktwinkel*, wenn es ein $\epsilon_0 > 0$ gibt, so daß gilt

$$f(a + \epsilon, \gamma_0 + \delta(\epsilon), \epsilon) \geq f(a, \gamma_0, \gamma) \tag{4}$$

für alle ϵ, $|\epsilon| < \epsilon_0$. Dabei ist $\delta = \delta(\epsilon)$ die Lösung der Gleichung

$$|V(a, \gamma_0)| = |V(a + \epsilon, \gamma_0 + \delta)| \ .$$

Die Ungleichung (4) bedeutet, daß die Energie des Tropfens mit dem makroskopischen Kontaktwinkel γ_0 ein lokales Minimum annimmt im Vergleich mit anderen Tropfen mit gleichem Volumen die ebenfalls Kugelkappen sind. Wegen eines Resultates von Gonzales [11] kann man sich beim Vergleich auf Kugelkappen beschränken.

Aus der Ungleichung (4) folgt die notwendige Bedingung

$$\cos\gamma_0 = w_0(\gamma) \cos\gamma - n_0(\gamma) \ . \tag{5}$$

Diese Bedingung ist für die Ungleichung (4) auch hinreichend, wenn gilt

$$-1 < w_0(\gamma) \cos\gamma - n_0(\gamma) < 1 \ .$$

In den folgenden zwei Beispielen sind die angegebenen Funktionen $n_0(\gamma)$ und $w_0(\gamma)$ vermutete Näherungen, die durch formale Rechnungen gestützt werden. Ebenso ist die Annahme der Isotropie höchstens näherungsweise erfüllt. Trotzdem scheinen die berechneten makroskopischen Kontaktwinkel brauchbare Näherungen für die beobachteten Kontaktwinkel zu sein.

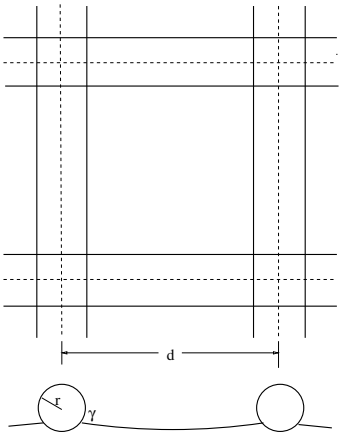

Abbildung 18: Siebstruktur

4.1.1 Stoffe, Siebe

Betrachtet wird ein Netz von Fäden mit Kreisquerschnitt und konstantem Radius r. Es wird angenommen, daß diese Fäden ein Netz von gleichen Quadraten bilden, vgl. Abb. 18. Dabei ist d der Abstand zwischen den Mittelpunkten zweier paralleler Fäden. Für eine feste Konstante q, $0 < q < 1$, sei $r = qd/2$. Eine elementare Rechnung stützt die Annahme, daß gilt

$$\begin{aligned} w_0(\gamma) &= 2(\pi - \gamma)q + O(q^2), \\ n_0(\gamma) &= (1 - q\sin\gamma)^2 + O(q^2) \\ &= 1 - 2q\sin\gamma + O(q^2)\ . \end{aligned}$$

Setzt man z. B. $d = 1,6$ mm und $r = 0,15$ mm, dann ist $q = 0,18$. Falls $\gamma = 80^0$, dann erhält man aus (5) für den makroskopischen Kontaktwinkel $\gamma_o \approx 123^0$, wenn die O-Terme vernachlässigt werden. In einfachen Experimenten mit einem Sieb kann man beobachten, daß der Randkontaktwinkel tatsächlich größer wird.

4.1.2 Noppenstruktur

Hier wird angenommen, daß die Noppen kleine Kugeln vom Radius r sind, deren Mittelpunkte alle in einer Ebene liegen und so angeordnet sind wie in Abb. 19 gezeigt. Es sei wieder $r = qd/2$ für eine feste Konstante q, $0 < q < 1$.

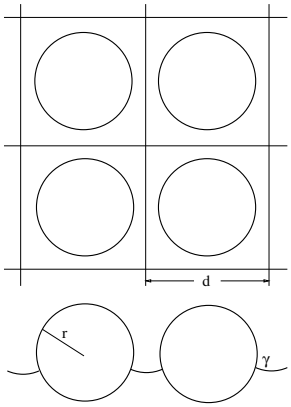

Abbildung 19: Noppenstruktur

Dann stützt eine elementare Rechnung die Vermutung, daß gilt

$$\begin{aligned} w_0(\gamma) &= \frac{1}{2}q^2\pi(1+\cos\gamma)+O(q^3), \\ n_0(\gamma) &= 1-\frac{1}{4}q^2\pi\sin^2\gamma+O(q^3)\ . \end{aligned}$$

Für den Fall $\gamma = 80^0$ und $q = 0,1$ erhält man den makroskopischen Kontaktwinkel $\gamma_0 \approx 166^0$, wenn die O-Reste wieder vernachlässigt werden.

5 Tropfen auf einem Ring

In diesem Abschnitt wird die Stabilität eines Tropfens auf einem Ring studiert. Es geht dabei um die Frage, ob sich der Tropfen auf dem Ring halten kann oder ob er möglicherweise durchrutscht. Dabei wird wieder angenommen, daß die Schwerkraft Null ist.

Der Tropfen sei ein Teil einer Kugel mit dem Radius R der auf einem Ring (Torus) sitzt. Mit r wird der Radius der Kreisscheibe bezeichnet, die den Torus erzeugt, vgl. Abb. 21.

Die Oberfläche S des Tropfens hat die konstante mittlere Krümmung $1/R$ und S trifft den Torus in dem konstanten Randkontaktwinkel γ. Es wird angenommen, daß $0 < \gamma < \pi$ gilt. Ein solcher Tropfen ist im Gleichgewicht, da S die Differentialgleichung (2) und die Randbedingung (3) mit $\kappa = 0$ erfüllt. Wir sagen der Tropfen ist *stabil*, wenn er ein lokales Minimum der zugeordneten Energie in einer Menge von zulässigen Variationen definiert. Damit hängt der Stabilitätsbegriff noch ab von der festgelegten Menge der

Abbildung 20: Tropfen auf einem Ring

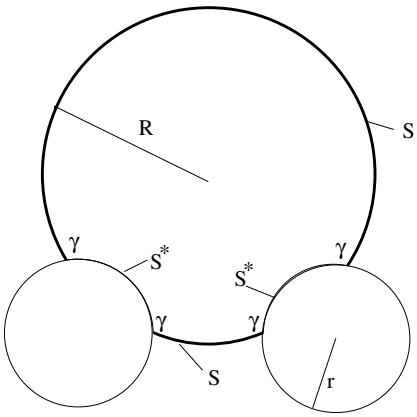

Abbildung 21: Bezeichnungen zu: Tropfen auf einem Ring

Vergleichsflächen. Zulässig bedeutet insbesondere, daß die zum Vergleich zugelassenen Tropfen alle dasselbe Volumen haben.

5.1 Ein Stabilitätskriterium

Notwendig für ein stabiles Verhalten ist, daß die zweite Variation des Energiefunktionals nicht negativ ist. In Anlehnung an die klassische Maxima-Minimarechnung in endlichdimensionalen Räumen definiert man oft Stabilität durch die Bedingung, daß die zweite Variation positiv ist für alle von Null verschiedenen zulässigen Variationen. In unendlichdimensionalen Räumen ist diese Bedingung im allgemeinen nicht hinreichend für lokale Minima wie in Gegenbeispielen gezeigt wurde, vgl. [22], [7]. Allerdings definiert der Tropfen ein sogenanntes schwaches lokales Minimum des Energiefunktionals in einer gewissen Klasse von zulässigen Variationen wenn $0 < \gamma < \pi$

gilt, vgl. [19], Theorem 3.2, S. 248.

Die zweite Variation wurde von Wente [30], [31] berechnet. Die „hinreichende“ Bedingung ist dann

$$\int_S \left(|\nabla\zeta|^2 - \frac{2}{R^2}\zeta^2\right)\, dA + \int_{\partial S} \left(-\frac{1}{R}\frac{\cos\gamma}{\sin\gamma} + \frac{1}{r}\frac{1}{\sin\gamma}\right)\zeta^2\, ds > 0 \qquad (6)$$

für alle $\zeta \in W^{1,2}(S)$, $\zeta \neq 0$ und $\int_S \zeta\, dA = 0$. Hier bezeichnet ∇ den Nabla-Differentialoperator auf der Fläche S und ∂S ist der Rand von S.

5.2 Ein äquivalentes Eigenwertkriterium

Die Ungleichung (6) ist äquivalent zu einer Ungleichung für einen Eigenwert eines zugeordneten Eigenwertproblems.

Es sei

$$\begin{aligned} a(\zeta,\phi) :&= \int_S \left(\nabla\zeta\nabla\phi + \frac{1}{R^2}\zeta\phi\right)\, dA \\ b(\zeta,\phi) :&= \frac{1}{R^2}\int_S 3\zeta\phi\, dA - h(r,\gamma)\int_{\partial S}\zeta\phi\, ds\ , \end{aligned}$$

mit

$$h(r,\gamma) := -\frac{1}{R}\frac{\cos\gamma}{\sin\gamma} + \frac{1}{r}\frac{1}{\sin\gamma}$$

und

$$V := \{\phi \in W^{1,2}(S);\ \int_S \phi\, dA = 0\}\ .$$

Aufgrund einer einfachen Überlegung, vgl. weiter unten, ist die Ungleichung (6) dann und nur dann erfüllt, wenn der kleinste positive Eigenwert λ_1^+ der Eigenwertaufgabe

$$\zeta \in V \setminus \{0\} :\ a(\zeta,\phi) = \lambda b(\zeta,\phi) \text{ für alle } \phi \in V \qquad (7)$$

die Ungleichung $\lambda_1^+ > 1$ erfüllt. Falls $\lambda_1^+ < 1$ gilt, dann läßt sich zeigen, daß es zulässige Variationen mit kleinerer Energie gibt. D.h., der Tropfen ist dann sicherlich nicht stabil. Damit wurde das Problem der Gültigkeit der Ungleichung (6) zurückgeführt auf die (numerische) Berechnung eines Eigenwertes.

Die Äquivalenz der Ungleichungen (6) und $\lambda_1^+ > 1$ überlegt man sich leicht folgendermaßen. Der Ausdruck $a(\phi,\phi)$ ist äquivalent zu einer Norm auf V und $b(\phi,\phi)$ ist vollstetig auf V. Folglich besteht das Spektrum der

Eigenwertaufgabe (7) aus einer abzählbaren Menge positiver und negativer Eigenwerte. Der kleinste positive Eigenwert λ_1^+ ist gegeben durch

$$\left(\lambda_1^+\right)^{-1} = \max_{\phi \in V \setminus \{0\}} \frac{b(\phi,\phi)}{a(\phi,\phi)} \ .$$

Aus der Definition von $b(\phi,\phi)$ sieht man, daß die rechte Seite dieser Gleichung tatsächlich positiv ist. Aus der Definition von λ_1^+ folgt

$$a(\phi,\phi) - b(\phi,\phi) \geq \left(1 - \left(\lambda_1^+\right)^{-1}\right)\ a(\phi,\phi)$$

für alle $\phi \in V$. Also gilt (6), wenn $\lambda_1^+ > 1$ erfüllt ist.

Sei andererseits die Ungleichung (6) erfüllt. Betrachtet man das Maximumproblem $\max_{\phi \in V} b(\phi,\phi)$ unter der Nebenbedingung $a(\phi,\phi) \leq 1$, dann existiert eine Lösung ϕ_0 da $a(\phi,\phi)$ äquivalent zu einer Norm und $b(\phi,\phi)$ vollstetig auf V ist. Die Lösung ϕ_0 erfüllt die Gleichung $a(\phi_0,\phi_0) = 1$, da die Annahme $a(\phi,\phi) < 1$ zu einem Widerspruch führt. Es gibt nämlich $\phi \in V$ mit $b(\phi,\phi) > 0$. Also gilt $b(\phi_0,\phi_0) > 0$ und es gibt ein $t > 1$, so daß $t\phi_0$ die Nebenbedingung in dem obigen Maximumproblem erfüllt. Wegen $b(t\phi_0, t\phi_0) = t^2 b(\phi_0,\phi_0) > b(\phi_0,\phi_0)$ hat man einen Widerspruch zur obigen Annahme. Also ist der kleinste positive Eigenwert λ_1^+ durch $(\lambda_1^+)^{-1} = b(\phi_0,\phi_0)$ definiert. Folglich gilt $\lambda_1^+ > 1$, da $a(\zeta,\zeta) - b(\zeta,\zeta)$ die linke Seite der Ungleichung (6) ist und $a(\phi_0,\phi_0) - b(\phi_0,\phi_0) = 1 - (\lambda_1^+)^{-1}$ gilt.

Die Idee das Variationsproblem zunächst in einer konvexen Menge zu lösen und anschließend zu zeigen, daß die Lösung auf dem Rand der konvexen Menge liegt findet man in Beckert [2].

Literatur

[1] A.W. Adamson and A.P. Gast: Physical Chemistry of Surfaces. John Wiley, 1997.

[2] H. Beckert: Über eine bemerkenswerte Klasse gemischtfreier Variationsprobleme höherer Ordnung. Math. Zeitschr. 103 (1968), 18-29.

[3] P. Concus and R. Finn: On a class of capillary surfaces. J. Analyse Math. 23 (1970), 65-70.

[4] P. Concus and R. Finn: On capillary free surfaces in a gravitational field. Acta Math. 132 (1974), 177-198.

[5] B. Derjaguin: Theory of the distortion of a plane surface of a liquid by small objects and its application to the measurement of the contact angle of thin filaments and fibres. Dokl. Akad. Nauk SSSR 51 (1946), 519-522.

[6] R. Finn: Equilibrium Capillary Surfaces. Springer-Verlag, New York, 1986.

[7] R. Finn: Editor's note to the article of L. Zhou: On stability of a catenoidal liquid bridge. Pacific J. Math. 178, 197-198.

[8] R. Finn: Capillary surface interfaces. Notices of the AMS 46 (1999), 770-781.

[9] R. Finn and J. F. Hwang: On the comparison principle for capillary surfaces. J. Fac. Sci. Univ. Tokyo Sect. IA 36:1 (1989), 131-134.

[10] C. F. Gauss: Principia Generalia Theoriae Figurae Fluidorum. Comment. Soc. Reffiae Scient. Gottingensis Rec. 7 (1830). Übersetzung: „Grundlagen einer Theorie der Gestalt von Flüssigkeiten im Zustand des Gleichgewichtes", in Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 135, W. Engelmann, Leipzig, 1903.

[11] E. Gonzales: Sul problema della goccia appoggiata. Rend. Sem. Mat. Padova 55 (1976), 289-301.

[12] A. Gyemant: Kapillarität. In: Handbuch der Physik, Springer-Verlag, Berlin, 1927.

[13] L. D. Landau und E. M. Lifschitz: Hydrodynamik. Akademie-Verlag, Berlin 1974.

[14] P. S. Laplace: Traité de mécanique céleste; suppléments au Livre X, 1805, 1806, in Œuvres Complete Vol. 4, Gauthier-Villars, Paris.

[15] E. Miersemann: Asymptotic expansion at a corner for the capillary problem: the singular case. Pacific J. Math. 157 (1993), 95-107.

[16] E. Miersemann: On the rise height in a capillary tube of general cross section. Asymptotic Analysis 7 (1993), 301-309.

[17] E. Miersemann: Asymptotic formulas for small sessile drops. Zeitschr. Anal. Anwend. 13 (1994), 209-231.

[18] E. Miersemann: An asymptotic method for solving the capillary tube problem. Z. angew. Math. Mech. (ZAMM) 76 (1996), S2, 357- 360.

[19] E. Miersemann: Wetting barriers. Calc Var. 15, 237–256 (2002).

[20] E. Miersemann: The ascent of a liquid on a circular needle. Pacific J. Math. 224 (2006), 291-319.

[21] D. Quéré: Non-sticking drops. Rep. Prog. Phys. 68, 2495–2532 (2005).

[22] L. Scheeffer: Über die Bedeutung der Begriffe „Maximum und Minimum“ in der Variationsrechnung. Math. Annalen 26 (1886), 197-208.

[23] M. Scholz: On the asymptotic behaviour of capillary surfaces in cusps. Z. angew. Math. Phys. 55 (2003), 216-234.

[24] M. Scholz: An atempt to explain the ascent of sap in defoliated trees. J. Math. Fluid Mech. 6 (2004), 295-310.

[25] K. Schultze: Über kapillare Erscheinungen. Koloid-Zeitschrift 35 (1924), 76-86.

[26] K. Schultze: Kapillarität, Verdunstung und Auswitterung. Koloid-Zeitschrift 36 (1925), 65-78.

[27] D. Siegel: Height estimates for capillary surfaces. Pacific J. Math. 88 (1980),471-516.

[28] D. Siegel: The behavior of a capillary surface for small Bond number. In: Variational Methods for Free Surface Interfaces. Eds. P. Concus and R. Finn, Springer-Verlag, NewYork (1987), 109-113.

[29] B. Taylor: Concerning the ascent of water between two glass planes. Philos. Trans. Roy. Soc. London 27 (1712), 538.

[30] H.C. Wente: Dissertation. Harvard, 1966.

[31] H.C. Wente: The stability of the axially symmetric pendent drop. Pacific J. Math. 88 (1980), 421-470.

[32] T. Young: An essay on the cohesion of fluids. Philos. Trans. Roy. Soc. London 95 (1805), 65-87.

MATHEMATISCHES INSTITUT
UNIVERSITÄT LEIPZIG
D-04107 LEIPZIG, GERMANY
miersemann@math.uni-leipzig.de