

# Fysica aan de koffietafel

## Orde en wanorde in koffiekringen

Iedereen kent de typische vlek die achterblijft als een druppel gemorste koffie verdampt is. Je ziet dan een lichte vlek met daaromheen een donkere rand die bestaat uit de koffiedeeltjes. Dit alledaagse verschijnsel is eigenlijk heel opmerkelijk: hoe kan het dat de koffiedeeltjes, die in het begin gelijkmatig over de gehele druppel verspreid waren, zich uiteindelijk allemaal ophopen in een kring? Het bestuderen van de stroomsnelheid en -richting van opgeloste deeltjes met een vaste grootte in een verdampende druppel biedt de oplossing. De gevormde kringen blijken bovendien een bijzondere stapeling van deeltjes te hebben. Hanneke Gelderblom, Álvaro G. Marín,

Detlef Lohse en Jacco H. Snoeijer

22

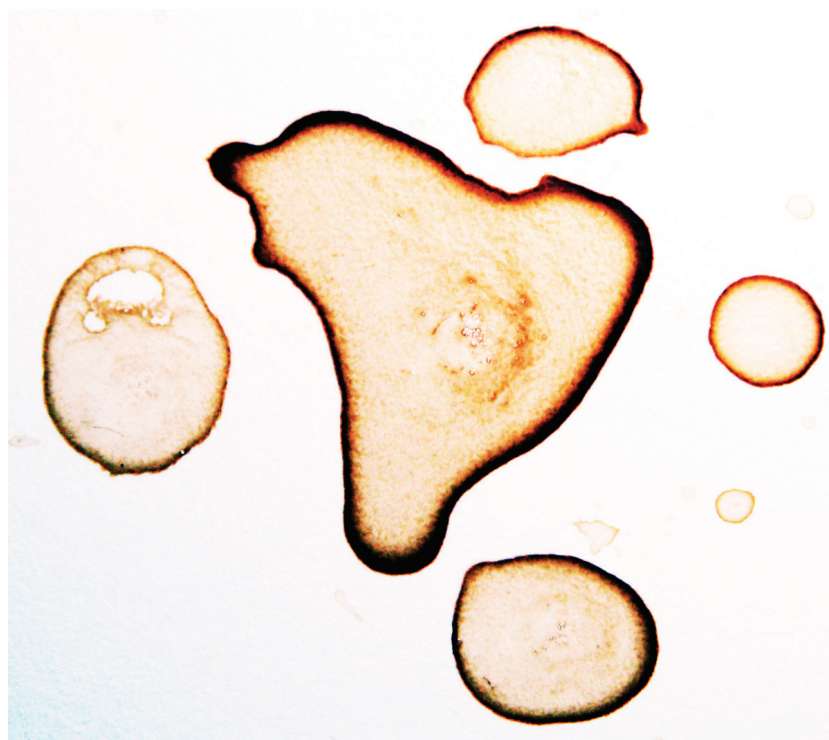
### Donkere kringen

In een vers gemorste druppel koffie zijn de koffiedeeltjes gelijkmatig verdeeld over de vloeistof. Wanneer het water in de koffie gaat verdampen, blijven de koffiedeeltjes achter in een donkere kring (figuur 1). Blijkbaar zijn deze deeltjes dus verplaatst tijdens het verdampen van de druppel. Het koffievlekprobleem is voor het eerst onderzocht door Robert Deegan aan de universiteit van Chicago [1]. Deegan en zijn collega's ontdekten dat in een verdampende druppel een sterke vloeistofstroom naar de buitenste rand, de contactlijn van de druppel, ontstaat. Deze stroom neemt de koffiedeeltjes mee. Wanneer al het water is verdampt, blijven de koffiedeeltjes als een kring achter op de tafel.

Hoewel de verklaring voor het ontstaan van koffiekringen dus al eerder gegeven is, is de dynamica van hun vorming nooit eerder onderzocht. Met een geavanceerde experimentele techniek, genaamd *micro-particle image velocimetry* ( $\mu$ -PIV), zijn we in staat geweest het snelheidsveld van de deeltjes in een verdampende druppel te meten en hun gedrag te volgen in de tijd [2]. We filmden hiervoor de druppel van onderen, door een glasplaatje.

In dit experiment gebruikten we geen echte koffie, maar water waarin kleine polystyreendeeltjes met een vaste, bekende grootte (van één micrometer) waren opgelost. Een dergelijke oplossing van kleine deeltjes in een vloeistof wordt een colloïdale oplossing

genoemd. Het filmpje [3] dat we van deze verdampende 'koffiedruppels' maakten, leidde tot twee verrassende inzichten. Ten eerste bleek het overgrote deel van de koffiekring zich pas op het allerlaatste moment van het verdampingsproces te vormen. Ten



Figuur 1 Koffievlekken met hun karakteristieke donkere kringen op het tafelblad.

## Singulariteiten

De scherpe punt van een bliksemafleider heeft een aanzuigende werking op de bliksem. Aardappelpartjes die te lang in de oven staan, branden het eerst aan op de scherpe randjes. Ook watermoleculen van koffiedruppels verdampen het snelst aan de rand. Opmerkelijk genoeg is het mechanisme dat aan de oorsprong ligt van deze verschijnselen identiek: scherpe punten, hoeken en randen leiden vaak tot bijzondere, singuliere fysica. In het geval van koffiedruppels wordt de scherpe hoek aan de contactlijn het best zichtbaar wanneer de ondergrond spiegelen is, zoals in figuur 3a.

De limiterende factor voor het verdampingsproces is de snelheid waarmee watermoleculen worden afgevoerd door diffusie in de omringende lucht. De sterkte van deze verdampingsflux  $\vec{J}$  wordt bepaald door de gradiënt van waterdampconcentratie  $c$ , als

$$\vec{J} = -D\nabla c \quad (\text{A1})$$

Hierbij is  $D$  de diffusieconstante van waterdamp in lucht. Massabehoud legt op dat  $\nabla \cdot \vec{J} = 0$ , zodat in combinatie met (A1) de dampconcentratie in de lucht voldoet aan de klassieke Laplacevergelijking:

$$\nabla^2 c = 0 \quad (\text{A2})$$

De randvoorwaarde op het grensvlak van water en lucht is dat de lucht verzadigd is met waterdamp en daar een constante waarde  $c_{\max}$  heeft. De randvoorwaarde op het vaste oppervlak (de tafel) is dat deze ondoordringbaar is voor waterdamp. Wiskundig gezien is dit hetzelfde als veronderstellen dat het probleem symmetrisch is ten

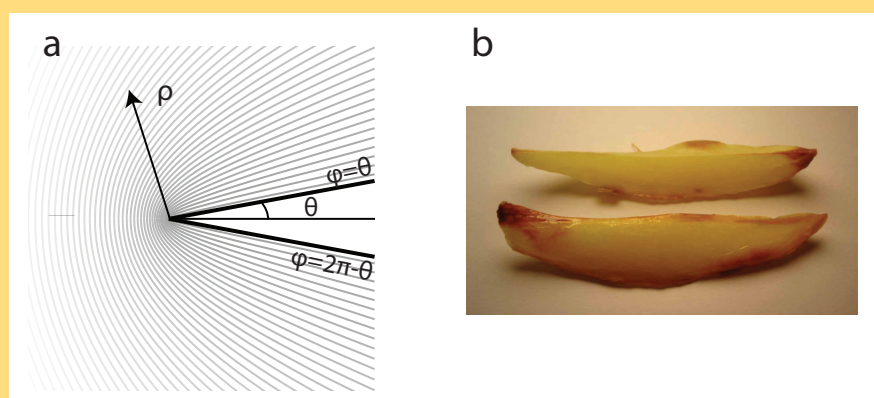
opzichte van het tafelblad. We concentreren ons op het gedrag in de buurt van de contactlijn, waar de vorm van de waterdruppel kan worden benaderd door een tweedimensionale wig met hoek  $2\theta$ . We introduceren polaire coördinaten  $\rho$  en  $\phi$ , als in figuur 2. De positie van de contactlijn ligt dan op  $\rho=0$ . De algemene oplossing van de Laplacevergelijking in een wig is van de vorm

$$c(r, \phi) = c_{\max} + \rho^\lambda (A \sin \lambda \phi + B \cos \lambda \phi) \quad (\text{A3})$$

De randvoorwaarde bepaalt de toegestane waarden van de exponent  $\lambda$ . Namelijk, de verzadigde damp legt op  $c(\rho, \theta) = c_{\max}$  en door spiegelsymmetrie dus ook  $c(\rho, 2\pi - \theta) = c_{\max}$ . Na wat elementaire algebra blijkt dat aan deze voorwaarde alleen kan worden voldaan wanneer

$$\lambda = \frac{k\pi}{2(\pi - \theta)}, \text{ waarbij } k=1,2,3,\dots \quad (\text{A4})$$

In de buurt van de contactlijn, voor kleine waarden van  $\rho$ , wordt de oplossing gedomineerd door de kleinst mogelijke waarde van de exponent, oftewel  $k=1$ . De oplossing voor  $\theta=10^\circ$  is geschetst in figuur 2. Het is duidelijk dat de iso- $c$ -lijnen steeds dichter op elkaar komen te liggen in de buurt van de scherpe hoek. Dit werkt volgens exact hetzelfde principe als de elektrische potentiaal rondom een bliksemafleider, die ook voldoet aan de Laplacevergelijking. Als gevolg hiervan is de verdampingsflux  $\vec{J}$  singulier in de hoek, net zoals de elektrische veldsterkte  $\vec{E}$  divergeert op de rand van een bliksemafleider. De singulariteit is het sterkst voor kleine hoeken, waar de flux schaalst als  $|\vec{J}| \sim D/\sqrt{\rho}$ , en dus divergeert voor  $\rho \rightarrow 0$ .



**Figuur 2** a) Een schets van de iso-concentratielijnen rond een gespiegelde druppel die een contacthoek van  $10^\circ$  met het tafelblad maakt. Te zien is hoe de iso- $c$ -lijnen steeds dichter op elkaar komen te liggen in de buurt van de scherpe hoek. b) Ter vergelijking: de scherpe punten van aardappelpartjes verbranden in de oven het eerst [6].

tweede zagen we een zeer opvallende structuur in de achterblijvende kring van deeltjes: deeltjes in de buitenste rand bleken keurig geordend in een kristalstructuur, terwijl aan de binnenkant sprake was van grote wanorde (figuur 3).

### Singuliere verdamping

De stroming van vloeistof door de druppel wordt veroorzaakt door de verdamping van vloeistof aan het druppeloppervlak. De verdamping van een druppel koffie die op tafel ligt, vormt een uiterst curieus wis-

kundig probleem. Je zou misschien verwachten dat de verdamping uniform over het oppervlak van de druppel plaatsvindt. Echter, watermoleculen blijken het snelst te verdampen aan de contactlijn, door de puntige geometrie van de druppel (zie kader

## Massabehoud

De hoeveelheid massa die verdampt, moet gelijk zijn aan de verandering van massa van de druppel. Dit principe kunnen we gebruiken om de stroming in de druppel te berekenen. Hiertoe delen we de druppel op in kleine infinitesimale volume-elementjes (ringvormige elementen op een radiale afstand  $r$  van het midden van de druppel, zie figuur 4). Voor elk van deze elementen afzonderlijk geldt de massabehoudswet ook. De afname van de hoeveelheid massa in zo'n volume-element moet gelijk zijn aan de verdampingsflux door het oppervlak van het element plus de netto massastroom uit het element (naar de buurelementen toe). Wiskundig kunnen we dit uitdrukken met de volgende balanswet:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -J_0 - \frac{1}{r} \frac{\partial Q}{\partial r} \quad (\text{B1})$$

De afname in hoogte  $h$  van de volume-elementen is dus gelijk aan de verdampingsflux  $J_0$  door het oppervlak van de elementen plus de netto uitstroom. Door integratie van (B1) kan een uitdrukking voor de volumestroom  $Q$  gevonden worden. De stroomsnelheid volgt dan uit (1).

een oppervlakje geperst moet worden dat steeds kleiner wordt (figuur 4). Dit kan alleen als de stroomsnelheid van de vloeistof,  $u$ , toeneemt, immers

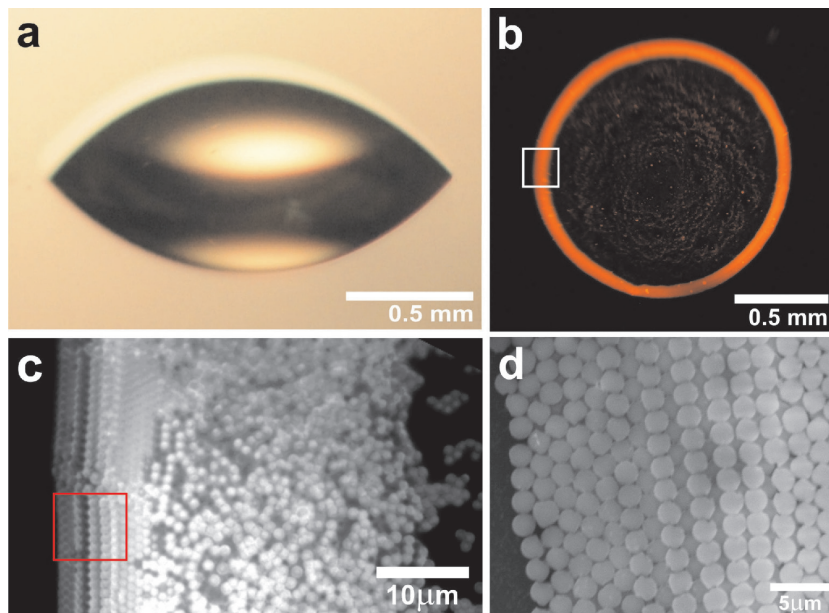
$$u \sim Q/h \quad (1)$$

waarbij  $h$  de lokale druppelhoogte is. Iets vergelijkbaars merk je wanneer je je tuin staait te sproeien en je in de tuinslang knijpt: als je het uiteinde van de slang dunner maakt, pers je eenzelfde hoeveelheid water door een nauwere opening en neemt stroomsnelheid van het water toe. In theorie zou de stroomsnelheid in een verdampende druppel zelfs oneindig groot moeten worden in de limiet waarin de druppel oneindig dun wordt (druppelhoogte  $h$  gaat dan immers naar 0), met andere woorden, de snelheid *divergeert*. Deze kritische fase van de druppelverdamping, waarin de koffiedeeltjes met hoge snelheid richting de contactlijn stromen, noemen we het spitsuur. In figuur 5 laten we zien dat onze theoretische beschrijving van de vloeistofsnelheid en de spitsuurfase perfect overeenkomt met onze experimentele  $\mu$ -PIV data.

### Orde of wanorde?

De spitsuurfase van de druppelverdamping is allesbepalend voor de structuur van de resterende koffiekring. De buitenste rand van de kring is het vroegst in het verdampingsproces gevormd, wanneer de stroomsnelheid van de koffiedeeltjes laag is. Deze rand heeft een geordende, kristallijne structuur (figuur 3c en 3d). Het binnenste, wanordelijke deel van de kring is later gevormd, tijdens de spitsuurfase, waarin deeltjes met hoge snelheid de contactlijn bereiken.

Wat gebeurt er met een deeltje wanneer het de contactlijn bereikt? Kennelijk zien alleen deeltjes die langzaam arriveren kans om zich te ordenen. De verklaring hiervoor ligt in de bewegingen die de kleine koffiedeeltjes maken ten gevolge van thermische fluctuaties: de Brownse beweging van de deeltjes. Als een deeltje bij de contactlijn aankomt, zal het niet direct op een vaste plaats blijven zitten: de Brownse beweging van het deeltje zorgt ervoor dat het deeltje nabijgelegen posities kan verkennen, tot het de optimale positie in het kristal gevonden heeft. Echter, tijdens het spitsuur wordt een deeltje al klemgezet door andere in-



**Figuur 3** a) Een druppel nepkoffie, water met polystyreenbolletjes van 1 micrometer groot, op een glasplaatje. b) De kring die achterblijft als het water is verdampt. c) Dezelfde kring 50 maal uitvergroot. In de buitenste rand hebben deeltjes een kristallijne structuur, terwijl verder naar binnen sprake is van wanorde. d) De kring nog eens tweemaal ingezoomd, zodat de kristallijne structuur van de deeltjes beter te zien is.

Singulariteiten), die goed zichtbaar wordt wanneer je de druppel spiegelt zoals in figuur 2a. De grote hoeveelheid vloeistof die vanaf de contactlijn verdampt, moet van binnenuit aangevuld worden (figuur 4). Dit zorgt ervoor dat er een vloeistofstroming naar de contactlijn op gang komt, die de koffiedeeltjes meevoert. Hoeveel vloeistof er stroomt, is eenvoudig te berekenen uit massabehoud wanneer je de verdampingssnelheid van de druppel kent (zie kader Massabehoud).

### Spitsuur

Waarom vormt het grootste deel van de koffiekring zich pas op het allerlaatst? De verdampingssnelheid van de druppel is ongeveer constant in de tijd. Dit veroorzaakt een eveneens constante volumestroom,  $Q$ , naar de contactlijn van de druppel. Echter, hoewel de hoeveelheid vloeistof die per tijdseenheid verdampt dus niet verandert, wordt de druppel zelf wel steeds dunner in de loop van de tijd. Dat betekent dat eenzelfde volume vloeistof per tijdseenheid,  $Q$ , door

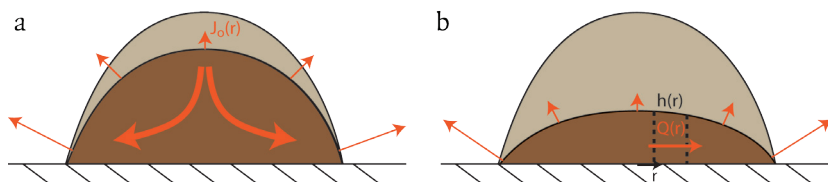


komende deeltjes voordat het de optimale positie gevonden heeft. In dat geval kan zich geen kristalstructuur vormen, maar ontstaat een wanordelijke structuur.

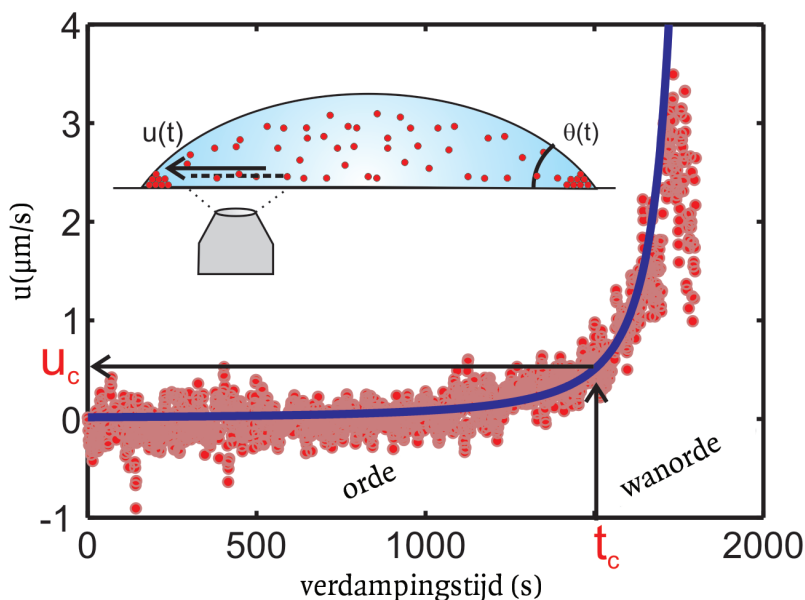
De overgang van ordelijke naar wanordelijke structuren is te voorspellen door het vergelijken van twee tijdschalen. De karakteristieke tijdschaal waarop een deeltje zich ordent is de diffusietijdschaal  $t_D$ , gegeven door  $t_D = d_p^2/D$ , waarbij  $d_p$  de deeltjesgrootte is, en  $D$  de diffusieconstante voor de deeltjes in water. De karakteristieke tijd die beschikbaar is om te ordenen voordat een nieuw deeltje arriveert, is de hydrodynamische tijdschaal  $t_H = L/u$ , waarbij  $L$  de typische afstand tussen de deeltjes is, afhankelijk van hun concentratie, en  $u$  de snelheid waarmee ze naar de contactlijn bewegen. Een kritische snelheid  $u_c$  wordt gevonden wanneer deze twee tijdschalen (diffusie en hydrodynamisch) gelijk zijn aan elkaar:  $u_c = LD/d_p^2$ . Deeltjes die met een lagere snelheid dan deze  $u_c$  aankomen hebben tijd om zich te ordenen en zullen tot de kristallijne fase behoren, terwijl deeltjes die met hogere snelheid arriveren de wanordelijke fase vormen (figuur 5). Met dit model kunnen we precies berekenen waar de overgang van orde naar wanorde zal optreden. Deze voorspelling komt goed overeen met experimenten waarbij we de deeltjesgrootte en -concentratie varieerden.

### Perspectief

Het koffievlekprobleem is een hot topic in de hedendaagse fysica, niet alleen vanwege de alledaagsheid, maar ook vanwege de industriële toepassingen. In sommige vakgebieden is de vorming van kringstructuren tijdens het verdampen van oplossingen een



**Figuur 4** a) Tijdens het verdampingsproces blijft de rand (contactlijn) van de druppel op een vaste plek zitten. De verdamping vanaf het druppeloppervlak veroorzaakt een stroming naar de contactlijn van de druppel. b) Als de verdampende druppel dunner wordt, moet dezelfde hoeveelheid vloeistof door een steeds nauwere opening worden geperst. De stroomsnelheid van de vloeistof neemt dan toe.



**Figuur 5** Een plot van experimenteel gemeten vloeistofsnelheden in de druppel in de tijd. Het model (doorgetrokken lijn) beschrijft nauwkeurig de enorme snelheidstoename tijdens de spitsuurfase. Op de as is  $t_c$  aangeduid, het tijdstip waarop de kritische snelheid  $u_c$  bereikt wordt. Deeltjes die met een lagere snelheid (dus voor tijdstip  $t_c$ ) aankomen, vormen het geordende deel van de koffiekring, deeltjes die met hogere snelheid arriveren het wanordelijke deel.

probleem dat men wil voorkomen, zoals bijvoorbeeld in de inkjet printing en coatingindustrie. Recent onderzoek toont aan dat de kringvorming onderdrukt kan worden door gebruik te maken van niet-sferische deeltjes [4] of sterke elektrische velden [5]. Anderzijds wordt het verdampen van colloïdale oplossingen juist als techniek gebruikt om bijvoorbeeld minuscule kristalstructuren te vormen op chips. Ons onderzoek toont hoe stroming van een vloeistof met deeltjes de depositie van kleine structuren bepaalt. Deze kennis kan gebruikt worden om te voorspellen en te controleren wat voor structuur er gevormd zal worden.

De grote open vraag die nog resteert in het koffievlekkenveld is het 3D-plaatje van de deeltjesdepositie bij de contactlijn. In ons experiment hebben we slechts in een vlak de depositie in de tijd

kunnen volgen, maar hoe stapelen de deeltjes zich in de hoogte?

### Referenties

- 1 R. D. Deegan, O. Bakajin, T. Dupont, G. Huber, S. Nagel en T. Witten, *Nature* **389**, 827 (1997).
- 2 A. G. Marín, H. Gelderblom, D. Lohse

Hanneke Gelderblom promoveert bij de Physics of Fluids groep aan de Universiteit Twente. Ze studeerde Biomedische Technologie aan de Technische Universiteit Eindhoven en is in 2009 afgestudeerd bij Frans van de Vosse op het meten van bloedstroming in de kransslagaderen. Haar promotieonderzoek bij Detlef Lohse en Jacco Snoeijer gaat over druppelverdamping.



h.gelderblom@tnw.utwente.nl

Álvaro G. Marín is afgestudeerd aan de Aeronautical Engineering School of Seville (Spanje) in 2003. Van 2008 tot 2011 werkte hij als Postdoc in de Physics of Fluids groep aan de Universiteit Twente. Momenteel werkt hij aan het Institute for Aeronautics and Fluid Mechanics in Neubiberg (München), waar hij vloeistofstroming op kleine schalen bestudeert met geavanceerde velocimetry-technieken.



Detlef Lohse promoveerde in 1992 aan de Universiteit Marburg. Sinds 1998 is hij hoogle-  
raar Physics of Fluids aan de Universiteit Twente. Onderwerpen in zijn onderzoeksgroep zijn turbu-  
lentie en twee-fasenstroming, micro- en  
nanofluidics, medische toepassingen  
van bellen en granulaire materie.



en J.H. Snoeijer, *Phys. Rev. Lett.* **107**,  
085502 (2011).

3 [www.youtube.com/watch?v=Bnku2078kGo&feature=channel\\_video\\_title](http://www.youtube.com/watch?v=Bnku2078kGo&feature=channel_video_title).

4 P. J. Yunker, T. Still, M. A. Lohr en  
A.G. Yodh, *Nature* **476**, 308 (2011).

5 H. B. Eral, D. Mampallil Augustine,  
M. H. G. Duits en F. Mugele, *Soft  
Matter* **7** (2011).

6 L. Bocquet, *Am. J. Phys.* **75** (2007).

Jacco Snoeijer is als  
UHD werkzaam bij  
de Physics of Fluids  
groep aan de Uni-  
versiteit Twente. Na  
zijn studie Techni-  
sche Natuurkunde  
in Twente, promo-  
veerde Jacco in Leiden bij Wim van Saar-  
loos en Martin van Hecke op de statis-  
tische fysica van granulaire media. Na  
postdocs aan de ESPCI in Parijs en aan de  
universiteit van Bristol ligt zijn huidige  
interesse op het gebied van druppels en  
andere capillaire verschijnselen.

