

# Kolloide – auch für Physiker interessant?

## Kolloidale Suspensionen als Musterbeispiele für Modelle der statistischen Mechanik

### Einführung: Makroflüssigkeiten aus der Retorte

Was ist eine kolloide Suspension? Der Name „Kolloid“ stammt ursprünglich aus dem Griechischen und ist zusammengesetzt aus  $\kappa\acute{o}\lambda\lambda\alpha = \text{Leim}$  und  $\epsilon\acute{\iota}\delta\omicron\sigma = \text{Aussehen}$ , womit sich bereits eine erste naive Definition ergibt: Kolloide sind Substanzen, die nach außen hin so trüb wie Leim ausschauen. Genauer gesagt bestehen kolloidale Suspensionen aus festen Partikeln supramolekularer Größe, die in einer molekularen Flüssigkeit (z. B. Wasser) dispergiert sind. Die typische Ausdehnung der Makroteilchen kann dabei im Bereich zwischen einigen Mikrometern und einigen Nanometern schwanken. Sie sind also einerseits so klein, daß man sie mit dem bloßen Auge nicht mehr sehen kann, andererseits jedoch bedeutend größer als mikroskopische Dimensionen. Das Gesamtsystem ist eine *Makroflüssigkeit*, d. h. eine Flüssigkeit von Makroteilchen auf mesoskopischer Längenskala, die ihrerseits wiederum in einer molekularen Flüssigkeit, dem Lösungsmittel, schwimmen. Die Makroteilchen können auch kristallin geordnet sein; dann handelt es sich um einen *Makrokristall*.

Beispiele für kolloidale Suspensionen sind jedem aus dem alltäglichen Leben bekannt: Tinten und Farben bestehen aus Pigmenten, die in Wasser oder Öl gelöst sind. Pasten, Scifcn, Schmierstoffe, Abwasser, Blut, suspendierte Viren und Senf sind ebenfalls kolloid, und es lassen sich schnell weitere Beispiele aus dem technischen wie auch aus dem biologischen Bereich finden. Seit etwa 50 Jahren kann man Kolloide synthetisch (z. B. durch Emulsionspolymrisation) herstellen. Typische Proben sind Polymethylmethacrylat-Kügelchen (abgekürzt PMMA) oder

**Kolloide Suspensionen aus supramolekularen Aggregaten kann man inzwischen synthetisch so gezielt herstellen, daß sie sich als hervorragende Realisierungen von einfachen Modellen der statistischen Mechanik klassischer Flüssigkeiten auf mesoskopischer Längenskala eignen. Die Messungen von strukturellen und dynamischen Korrelationen in der Flüssigkeit stimmen verblüffend gut mit den theoretischen Vorhersagen überein. Das Wechselspiel zwischen Präzisionsexperimenten an maßgeschneiderten kolloidalen Suspensionen und theoretischen Modellrechnungen verhilft auch zu wichtigen Einsichten über das Schmelzen, das Gefrieren und über die Glasbildung.**

geladene Silikate und Latexpartikel. Vom Standpunkt des Chemikers aus betrachtet ist die Partikelstruktur ungeheuer kompliziert; aus der größeren Sicht des Physikers kann man dagegen die Partikel in guter Näherung als strukturlos ansehen und damit eine Verbindung zu einfachen Modellen der statistischen Mechanik (wie dem Hartkugelmodell) schaffen. Allerdings sind die Proben erst in jüngster Zeit so gut charakterisiert, daß sie sich für quantitative Vergleiche mit diesen Modellen eignen. Durch gezieltes „Kochen“ von supramolekularen Aggregaten kann man praktisch monodisperse harte Kügelchen erzeugen, die sich auf mesoskopischer Längenskala betrachtet bis aufs Haar gleichen. Diese „Übermoleküle“ bilden ideale Vielteilchensysteme, an denen man eine Reihe von kooperativen Phänomenen studieren und untersuchen kann. Dies hat zu einer gegenseitigen Befruchtung von Experimenten, Theorien und Computersimulationen geführt und schließlich auch ein tieferes Verständnis des Einfrier- und Glasübergangs ermöglicht.

### Meilensteine der Kolloidforschung

Bereits im 17. Jahrhundert stellten Alchimisten die ersten kolloidalen Lösungen her. Der Botaniker Brown beobachtete im Jahr 1827 die irreguläre Bewegung von Bärlappsporen in Wasser. 35 Jahre später wurde der kolloidale Zustand von Graham, dem „Vater der Kolloide“, identifiziert, indem er zwischen kristallinen und kolloidalen Phasen unterschied. Die Theorie der Brownschen Bewegung wurde dann 1905 von Einstein und etwas spä-

ter auch von Smoluchowski und Langevin ausgearbeitet. **Perrin erhielt** 1926 den Nobelpreis für die Messung der Avogadrokonstanten anhand des Sedimentationsprofils einer kolloidalen Suspension. Derjaguin und Landau wie auch Verwey und Overbeek (abgekürzt DLVO) berechneten die nach ihnen benannte Wechselwirkung zwischen geladenen Kügelchen bei hoher Verdünnung, wobei sie auf die Abschirmidee von Gouy und Chapman und die Elektrolytheorie von Debye und Hückel zurückgriffen. In den letzten zwanzig Jahren wurde die Struktur und Dynamik stark wechselwirkender, konzentrierter Suspensionen intensiv untersucht, weil einerseits die Proben immer sauberer präpariert werden konnten und andererseits immer mehr über die Theorie dichter klassischer Fluide bekannt wurde. Diese Entwicklung soll anhand einiger Beispiele im folgenden illustriert werden.

### Wechselwirkung zwischen den Makropartikeln

Jedes polarisierbare Material erfährt die *van-der-Waals-Anziehung*. Rechnet man diese langreichweitige Wechselwirkung zwischen zwei kugelförmigen Makropartikeln im Lösungsmittel aus, so divergiert die Anziehungskraft, wenn die Kügelchen sich berühren. Wäre die van-der-Waals-Anziehung die einzige Kraft, so würden die Kügelchen irreversibel koagulieren und als Klumpen aus der Suspension ausfallen. **Nur** die starke Born-Abstoßung der Elektronenhüllen am Makroteilchenrand könnte eine völlige Zerstörung der Parti-

kel verhindern. Durch Anpassen der frequenzabhängigen Brechungsindizes der Partikel und des Lösungsmittels („Index-matching“) kann man die van-der-Waals-Anziehung weitestgehend zum Verschwinden bringen bis auf eine Kontaktanziehung, die aber immer noch einen Energiegewinn von mehreren thermischen Energien  $k_B T$  bei Kugelberührung bedeuten würde. Deswegen benötigt man einen Stabilisierungsmechanismus, der das Zusammenklumpen der Teilchen vermeidet. Zwei verschiedene Methoden sind dabei gebräuchlich: **sterische** Stabilisierung und **Ladungsstabilisierung**.

Vereinfacht dargestellt, überzieht man im Fall sterischer Stabilisierung die kolloidalen Teilchen mit einer Polymerhaut; man kann sie sich dann als behaarte Kugeln vorstellen, siehe Abbildung 1. Nähern sich jetzt zwei Kugeln, dann überlappen zunächst die Polymerschichten, bevor die Kugeln sich berühren können. Dieser Überlapp führt aber zu einer entropischen Abstoßung, weil die Polymere dann weniger Konfigurationsraum ausloten können. Falls diese Abstoßung gegenüber der van-der-Waals-Attraktion überwiegt, dann ist die Suspension stabil. Wenn die Polymerkettenlänge viel kleiner als der Kugeldurchmesser  $d$  ist, dann wird die Wechselwirkung zwischen sterisch-stabilisierten sphärischen Partikeln auf der mesoskopischen Längenskala  $d$  gut durch eine Wechselwirkung mit ausgeschlossenen Kugelvolumen beschrieben. Das Paarpotential  $V(r)$  zwischen zwei Makroteilchen mit Abstand  $r$  lautet dann

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{für } r \geq d \\ \infty & \text{für } r < d \end{cases} \quad (1)$$

Ein Beispiel für sterisch-stabilisierte Kolloide sind PMMA-Kügelchen, die mittlerweile auch kommerziell erhältlich sind.

Im Fall der Ladungsstabilisierung (Beispiel: Polystyrenkügelchen) bringt man bei der Präparation beispielsweise einen Ionenstarter in ein polares Lösungsmittel, der an der Kolloidoberfläche eine ionische Kettenreaktion auslöst. Dabei adsorbieren die Partikel eine Ionensorte und bilden hochgeladene **Makroionen** mit typischen Ladungen von  $Z = 100 - 10\,000$  Elementarladungen  $e$ , siehe Abbildung 2, während die übriggebliebenen entgegengesetzt geladenen Ionen als **Gegenionen** im Lösungsmittel verbleiben. An der Makroionenoberfläche entsteht eine elektrische Doppelschicht, die auf der Lösungsmittelseite thermisch diffus ist und zu einer unvollständigen Abschirmung der Makroionenladung durch die Gegenionen führt. Dies ergibt eine elektrostatische Abstoßung, die die van-der-Waals-Anziehung im allgemeinen weit überwiegt. Um

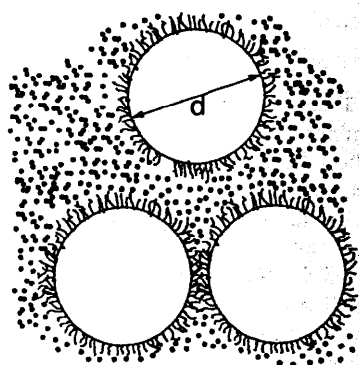
die Abschirmung zu erhöhen, gibt man oft noch Salz in die Lösung hinzu, so daß sich dann auch Koionen im Lösungsmittel befinden. Für zwei schwach-wechselwirkende Makroionen erhält man im Rahmen der DLVO-Theorie ein Yukawa-Paarpotential

$$V(r) = \frac{(Z_{\text{eff}} e)^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon r} \exp(-\kappa r) \quad (2)$$

mit der effektiven Ladung

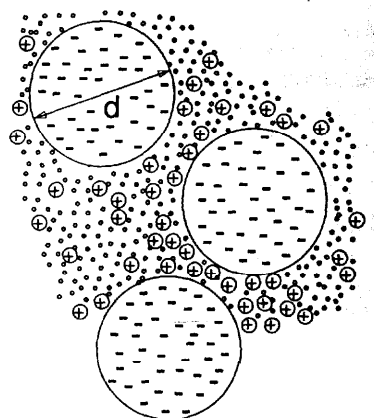
$$Z_{\text{eff}} = Z \exp(\kappa d/2) / (1 + \kappa d/2)$$

und der inversen Debye-Hückelschen Abschirmlänge  $\kappa = (\sum_i \rho_i q_i^2 / k_B T \epsilon_0 \epsilon)^{1/2}$ . Hierbei bezeichnet  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, und  $\rho_i, q_i$  sind die Anzahldichten und Ladungen aller mikroskopischen Ionensorten im Dispersionsmittel.



entropische Abstoßung

Abb. 1: Schematisches Bild einer sterisch-stabilisierten Suspension: sphärische Kolloide (große Kugeln mit Durchmesser  $d$ ) mit „Polymerhaaren“ im Lösungsmittel (kleine Kugeln). Überlappende Polymerschichten führen zu einer entropischen Abstoßung. Die Polymerketten sind im Vergleich zu  $d$  übertrieben lang gezeichnet.



Coulomb-Abstoßung

Abb. 2: Schematisches Bild einer ladungsstabilisierten Suspension: Makroionen (große Kugeln mit Durchmesser  $d$ ) und Gegenionen (kleine Kugeln) im Lösungsmittel.

## Vergleich von kolloidalen und molekularen Flüssigkeiten

Zieht man nur die Paarpotentialbeschreibung in Betracht, dann verhalten sich kolloidale Makroflüssigkeiten wie klassische molekulare Flüssigkeiten oder Plasmen. Nur ist die Längenskala sehr viel größer. Dementsprechend sind auch die Zeitskalen für eine typische Makroteilchenbewegung angewachsen. Andererseits gibt es aber auch bedeutende Unterschiede: Die Wechselwirkung, die bei molekularen Systemen festgelegt ist, läßt sich bei den Kolloiden von außen verändern, z. B. durch Zugabe von Salz bei einer geladenen Suspension. Die Dynamik von molekularen Flüssigkeiten ist Newtonsch, bei den Kolloiden führen die Zufallsstöße des Lösungsmittels mit den Partikeln zur Brownschen Bewegung. Kolloide haben eine intrinsische Polydispersität in Teilchenabmessungen, Ladungen etc., die man jedoch auf wenige Prozent in guten Proben reduzieren kann. Während Röntgen- und Neutronenstreuung die experimentellen Methoden der Wahl für Messungen an molekularen Fluiden sind, hat man bei den Kolloiden neben der Lichtstreuung auch die faszinierende Möglichkeit, die Partikel mit einem Mikroskop direkt zu beobachten [1]. Kombiniert mit einer Videokamera gelingt es so, typische Partikelkonfigurationen sichtbar zu machen sowie strukturelle und dynamische Korrelationen direkt im Ortsraum zu messen, was für molekulare Flüssigkeiten undenkbar ist. Außerdem kann man einige Teilchen markieren, ohne ihre Wechselwirkung mit den übrigen Teilchen zu verändern, um dann deren Spur inmitten der anderen dynamisch zu verfolgen. Man hat somit ein viel breiteres Spektrum an experimentellen Methoden zur Verfügung; als stichwortartige Beispiele seien nur die forcierte Rayleighstreuung und Einzelteilchenverfolgung mittels Laserstrahlen genannt.

## Sterisch-stabilisierte Kolloide = Harte Kugeln?

Als Prototyp einer einfachen Flüssigkeit und als Referenzsystem für komplexere Fluide ist das Hartkugelsystem seit den sechziger Jahren intensiv theoretisch untersucht worden. Das Paarpotential (1) zwischen harten Kugeln ist invariant gegenüber einer Multiplikation mit einer positiven Konstanten. In der statistischen Mechanik hat das die Konsequenz, daß die Temperatur  $T$  nur die Energieskala festlegt und ansonsten trivial herauskaliert. Alle strukturellen Korrelationen in einem System von  $N$  harten Kugeln im Volumen  $V$  hängen somit nur von der

Anzahldichte  $\rho = N/V$  ab. Üblicherweise benutzt man das Verhältnis des von allen Kugeln eingenommenen Volumens zum Gesamtvolumen  $V$ , den sogenannten Volumenbruch  $\phi = \pi d^3 \rho / 6$ , zur Charakterisierung der Dichte.  $\phi$  kann zwischen 0 und  $\phi_{\text{max}} = 2\sqrt{6} \approx 0,741$ , dem Wert einer dichtesten Kugelpackung, variieren. Als weitere Besonderheit harter Kugeln verschwindet ihre innere Energie, oder anders ausgedrückt, es gibt nur Entropie. Interessanterweise zeigt das rein entropisch regierte Hartkugelsystem dennoch einen Ordnungsübergang zu einem kristallinen Festkörper, der nur durch die Entropie und den äußeren Druck zusammengehalten wird. Dieser Festkörper ist entweder kubisch-flächenzentriert oder hexagonal dichtest-gepackt. Welche von diesen beiden dichtest-gepackten Strukturen wirklich realisiert wird, ist zur Zeit noch unklar. Wie in Abbildung 3 skizziert, ist dies ein Einfrierübergang erster Ordnung mit einem Dichtesprung von etwa 10 % und zugehörigen fluiden und kristallinen Volumenbrüchen von  $\phi_{\text{fl}} = 0,494$  bzw.  $\phi_{\text{fest}} = 0,545$ . Das Hartkugelsystem ist eines der einfachsten Modellsysteme mit einem Schmelz- und Einfrierübergang [2].

Wird das Hartkugelfluidum schnell über die Einfrierdichte komprimiert, so findet es keine Zeit zu kristallisieren. Oberhalb eines Volumenbruchs von  $\phi_{\text{Glas}} \approx 0,58$  erstarrt es zu einer amorphen Glasphase. Dies ist kein thermodynamisch scharfer Phasenübergang, sondern ein abgeschätzter Wert, bei dem das Fluidum sehr zäh wird und Dichteschwankungen nur sehr langsam mit der Zeit zerfallen. Man kann harte Kugeln nur bis zum Volumenbruch 0,64 zufällig aufeinander packen. Für sehr dichte Hartkugelsysteme mit  $\phi > 0,64$  kann es keine amorphe Struktur mehr geben, sondern das System „zwangskristallisiert“ direkt in die dichteste Kugelpackung.

Wie vergleichen sich nun die experimentellen Resultate von sterisch-stabilisierten Kolloiden mit diesen theoretischen Vorhersagen? Zunächst bekommt man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Paarkorrelationen (dem Strukturfaktor bzw. der Verteilung von Abständen zwischen Kugelpaaren) in der fluiden Phase. Schon dies gibt einen Hinweis darauf, daß das Hartkugelmodell eine vereinfachte, aber tragfähige Beschreibung der Wechselwirkung ist. Noch überzeugender wird die Übereinstimmung, wenn man die Phasendiagramme vergleicht. In Abbildung 4 sind neun verschiedene Kolloidproben mit weißem Licht von rechts beleuchtet und fotografiert worden [3], deren Volumenbrüche in der Nähe des Einfrier- und

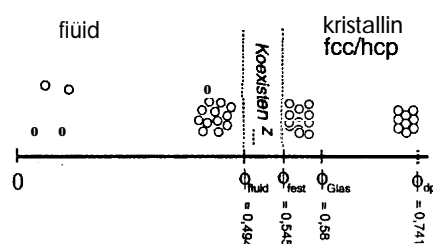


Abb. 3: Phasendiagramm eines Hartkugelsystems als Funktion des Volumenbruchs  $\phi$  und typischen Konfigurationen im fluiden und kristallinen Bereich. Die Glasübergangsdichte ist ebenfalls eingezeichnet.

Glasübergangs liegen. Mit dem bloßen Auge kann man nun zwischen kristallinen und fluiden Phasen unterscheiden: Im Experiment besteht der Kristall aus vielen kleinen Kristalliten mit beliebiger Orientierung. Man sieht also eine Fülle von Braggpeaks, deren Farbe durch die orientierungsabhängige Braggbedingung festgelegt ist, während eine fluide oder amorphe Phase einfarbiges Streulicht zeigt. In der Tat läßt sich der Koexistenzbereich zwischen  $\phi_{\text{fl}}$  und  $\phi_{\text{fest}}$  eindeutig experimentell verifizieren. Die vielen verschiedenen Braggpeaks zeigen an, daß die feste Phase aus homogen-nukleierten Polykristalliten besteht. Oberhalb  $\phi_{\text{Glas}}$  dauert es Wochen, bis sich der Kristall durch heterogene Nukleation an den Gefäßwänden gebildet hat, ein Hinweis darauf, daß

Wachstumsprozesse sehr langsam werden, was charakteristisch für eine glasartige Phase ist. Mit dieser quantitativen Übereinstimmung ist gezeigt, daß es wirklich Hartkugelfluide gibt, die bis vor kurzem nur in der Vorstellung der Theoretiker existierten!

Nun kann man auch umgekehrt Experimente an Kolloiden nutzen, um über noch offene Fragen zum Hartkugelsystem zu entscheiden. Die diesbezüglichen neueren Arbeiten gehen dabei in verschiedene Richtungen [4]:

- 1) Experimentell stellt sich heraus, daß die Struktur des Hartkugelfestkörpers nach langen Equilibraionszeiten dichtest-gepackt mit zufälliger Abfolge der Ebenen ist. Dies illustriert die Winzigkeit des Unterschieds in der Helmholtz'schen freien Energie zwischen den beiden möglichen dichtest-gepackten Kristallen.
- 2) Mit dynamischen Lichtstreuexperimenten läßt sich die Relaxation von Dichteschwankungen in der Nähe des Glasübergangs über mehrere Zeitdekaden messen [5]. Das asymptotische Verhalten stimmt dabei gut mit den Vorhersagen der Modenkopplungstheorie überein.
- 3) Der Einfluß von Größenpolydispersität auf strukturelle Korrelationen und das Phasendiagramm kann theoretisch berechnet und dann mit dem Experiment verglichen werden, wobei sich



Abb. 4 (und Titelbild): Neun Proben von sterisch-stabilisierten Kolloiden (PMMA-Kügelchen) für verschiedene Volumenbrüche (von links nach rechts):  $\phi = 0,63, 0,62, 0,60, 0,58, 0,55, 0,53, 0,51, 0,50, 0,48$ . Die Proben wurden schergeschmolzen und dann vier Tage lang equilibriert. Sie seien von links nach rechts mit den Zahlen 1–9 durchnummeriert. Die Probe Nr. 9 befindet sich in der fluiden Phase. In den Proben Nr. 6–8 sieht man eine fluid-fest Koexistenz, wobei sich die feste Phase am Gefäßboden befindet. Die Proben Nr. 4–5 zeigen nur die feste Phase, die hier stets polykristallin ist. Dagegen erkennt man in den Proben Nr. 1–3 an der Lösungsmitteloberfläche heterogen-nukleierte Kristalle. Am Gefäßboden in Nr. 1 und 2 sieht man durch das Verschwinden der Bragg-Peaks eine amorphe, glasartige Phase. Die Phasen stimmen hervorragend mit dem Hartkugel-Phasendiagramm überein. (Nach Pusey und van Megen [3]).

auch gute quantitative Übereinstimmung ergibt [4].

- 4) Strukturelle und dynamische Eigenschaften der Hartkugel-Grenzfläche zwischen der festen und fluiden Phase sind im Prinzip experimentell zugänglich und können mit Dichtefunktionalrechnungen und Computersimulationen verglichen werden. Erste Präzisionsexperimente zum Kristallwachstum wurden bereits durchgeführt [6].

### Ladungsstabilisierte Kolloide = Yukawa-Systeme?

Das DLVO-Potential ist eigentlich nur für große Partikelabstände oder für schwache Wechselwirkung gültig. Neuere theoretische Arbeiten haben die Abweichungen vom DLVO-Potential für konzentrierte oder stark-wechselwirkende und hochgeladene Suspensionen systematisch untersucht. Im Rahmen 'eines Zellenmodells' [7] spaltet man die Gegenionen in einen ideal-abschirmenden Anteil und einen thermisch diffusen Anteil auf. Als Resultat erhält man wiederum eine Yukawa-Wechselwirkung zwischen den Makroionen, allerdings mit einer kleineren effektiven Ladung und kleineren inversen Abschirmlänge als im DLVO-Potential (2). Noch genauere Berechnungen fußen auf dem sogenannten **primitiven Modell** einer stark asymmetrischen Mischung aus hochgeladenen großen harten Kugeln und diskreten Punktladungen, indem auch effektive durch nichtlineare Gegenionenabschirmung induzierte Vielteilchen-Wechselwirkungen zwischen den Makroionen berücksichtigt werden [8]. Es stellt sich heraus, daß man diese Vielteilchen-Wechselwirkungen im allgemeinen gut durch ein Yukawa-Paarpotential (2) mit **renormierten** Parametern  $Z_{eff}$  und  $\kappa$  beschreiben kann, womit das Yukawa-Modell ab **initio** gerechtfertigt ist. Das Phasendiagramm für ein Yukawa-System ist durch Computersimulationen bekannt und zeigt sowohl eine fluide Phase als auch kubisch-flächenzentrierte und kubisch-raumzentrierte Kristalle. Ein unterkühltes oder komprimiertes Fluidum gefriert in ein Glas.

Experimentelle Phasendiagramme lassen sich gut mit Hilfe des Zellen-Yukawa-Modells auf die theoretischen Resultate abbilden, und eine Fülle von strukturellen und dynamischen Daten sind mit einer Yukawa-Wechselwirkung konsistent [4]. Leider kennt man die Makroionenladung  $Z$  a priori nicht und muß sie anpassen. Umfangreiche Meßreihen an neueren Proben, die man kontinuierlich auf- und entladen kann, für verschiedene Größen wie **den** fluiden Strukturfaktor, den

Schermodul des Festkörpers, das Phasendiagramm und den Langzeit-selbstdiffusionskoeffizient sind mit nur einem anpaßbaren Parameter im Yukawa-Modell quantitativ verständlich [9].

Geladene Suspensionen kann man also als Makroteilchen mit einer „weichen“ Yukawa-Wechselwirkung verstehen, obwohl im Detail die Parameter des Yukawa-Potentials nicht direkt bekannt sind und auch von den Vorhersagen der DLVO-Theorie abweichen. Durch gezielte Manipulation wie z. B. Salzzugabe kann man an ein- und derselben Probe ganz verschiedene Bereiche des Phasendiagramms durchfahren und dadurch Phasenkoexistenz-situationen ausmessen und phänomenologische Schmelz- und Einfrierkriterien testen [2].

### Von einfachen zu komplexen Makrofluiden

Bislang haben wir nur sphärische einkomponentige Makrofluide betrachtet. Natürlich kann man auch komplexere Makrofluide synthetisch herstellen. Ein erstes Beispiel sind sterisch-stabilisierte binäre Mischungen von großen und kleinen harten Kugeln. Kürzlich wurde in diesen Mischungen die interessante Übergitterphase  $AB_{13}$  mit 112 Teilchen pro Elementarzelle gefunden [10]. Dies wurde kurz darauf durch Computersimulationen [11] bestätigt: Entropie allein kann also recht komplex-geordnete Strukturen erzeugen. Im gleichen Jahr wurde auch die Dichtefunktionaltheorie des Einfrierens erfolgreich zum Nachweis der Stabilität der  $AB_{13}$ -Phase angewandt [12]: ein Paradebeispiel für das Zusammenwirken von Experiment, Computersimulation und Theorie.

Einen noch höheren Komplexitätsgrad haben stäbchenartige Suspensionen mit Translations- und Orientierungsfreiheitsgraden. Das prominenteste Beispiel für eine ladungsstabilisierte Stäbchensuspension ist eine wässrige Lösung von Tabakmosaikviren [13]. Als Funktion der Stäbchendichte und der Salzkonzentration zeigen solche Suspensionen flüssig-kristalline Phasen mit nematischer, smektischer und kolumnarer Anordnung der Stäbchen.

Man kann auch den Dimensionsgrad reduzieren, indem man ladungsstabilisierte sphärische Kolloide zwischen hochgeladenen parallelen Platten einsperrt, die dann in sehr guter Näherung eine quasi-zweidimensionale Flüssigkeit darstellen. Durch Videobildauswertungen von Partikelkonfigurationen läßt sich die Natur des Einfrierübergangs in zwei Dimensionen gezielt direkt untersuchen. Dabei wurden

bereits starke Anzeichen gefunden, daß der zweidimensionale Schmelzprozeß über die Bildung einer hexatischen Phase verläuft, die bereits vor zwanzig Jahren theoretisch vorhergesagt worden war.

Die ursprünglich aus der Chemie stammenden Kolloide sind somit als maßgeschneiderte Vielteilchensysteme von einfachen und komplexen Fluiden für Physiker höchstinteressant. Das Zusammenspiel von Präzisionsexperimenten und statistisch-mechanischer Beschreibung wird in der nahen Zukunft auch den Erstarungs-, Schmelz- und Glasbildungsprozeß für immer komplexere Fluide im Detail aufklären.

\*

H. Wagner und T. Palberg danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

### Literatur

- [ 1 ] **K. Vondermaßen, J. Bongers, A. Müller, H. Vermold**, Langmuir 10, 1351 (1994).
- [ 2 ] **H. Löwen**, Physics Reports 237, 249 (1994).
- [ 3 ] **P. N. Pusey, W. van Megen**. Nature 320, 340 (1986).
- [ 4 ] **P. N. Pusey**, in: Liquids. Freezing and the Glass Transition, hrsg. von **J. P. Hansen** et al, North-Holland, Amsterdam, 1991.
- [ 5 ] **W. van Megen, S. M. Underwood**, Nature 362, 616 (1993).
- [ 6 ] **K. Schätzel, B. J. Ackerson**, Phys. Rev. Lett. 68, 337 (1992).
- [ 7 ] **S. Alexander** et al, J. Chem. Phys. 80, 5776 (1984).
- [ 8 ] **H. Löwen, P. A. Madden u. J. P. Hansen**, Phys. Rev. Lett. 68, 1081 (1992); **H. Löwen, G. Kramppsthuber**, Europhys. Lett. 23, 673 (1993).
- [ 9 ] **T. Palberg, R. Simon, M. Wiirth, P. Leiderer**, Colloid Polym. Sci. (im Druck).
- [10] **P. Bartlett, R. H. Ottewill, P. N. Pusey**, Phys. Rev. Lett. 68, 3801 (1992).
- [11] **M. D. Eldridge, P. A. Madden, D. Frenkel**, Mol. Phys. 79, 105 (1993).
- [12] **H. Xu, M. Baus**, J. Phys. Cond. Matt. 4, L663 (1992).
- [13] Siehe z. B. die Aufsätze von **R. Klein** und von **H. Lekkerkerker** in: Structure and Dynamics of Strongly Interacting Colloids and Supramolecular Aggregates in Solution. Hrsg. von **S. H. Chen** et al. NATO ASI. 369, Kluwer Academic Publishers, 1992.