

E 2 Kolloide

H. Löwen

Institut für Festkörperforschung

Forschungszentrum Jülich GmbH

und Universität Düsseldorf

1. Einführung: Was sind Kolloide?

Eine erste naive Definition eines **Kolloids** leitet sich von der ursprünglichen griechischen Wortbedeutung ab, die aus $\kappa\acute{o}\lambda\lambda\alpha = \text{Leim}$ und $\epsilon\acute{\iota}\delta\omicron\sigma = \text{Aussehen}$ zusammengesetzt ist. Kolloide sind demnach Substanzen, sind so trüb, klebrig und weich wie Leim sind. Ganz allgemein bezeichnet man Systeme als **kolloidal**, wenn wenigstens eine Längenskala im *mesoskopischen Kolloidbereich* zwischen einem Nanometer und einem Mikrometer vorkommt. Polymere und Membranen fallen hier ebenso hierunter wie Lösungen von Mizellen oder anderen festen Partikeln. Wir werden im folgenden diese Definition dahingehend einschränken, daß wir nur *feste* Partikel supramolekularer Größe, die in einer molekularen Flüssigkeit (z.B. Wasser) dispergiert sind, betrachten. Das Gesamtsystem ist dann eine *Makroflüssigkeit* d.h. eine Flüssigkeit von Makroteilchen auf mesoskopischer Längenskala, die ihrerseits wiederum in einer molekularen Flüssigkeit, dem Lösungsmittel, schwimmen. Wegen dieser Separation der Längenskalen zählen Kolloide zu den komplexen Fluiden.

Beispiele für kolloidale Suspensionen sind aus dem alltäglichen Leben bekannt: Tinten und Farben bestehen aus Pigmenten, die in Wasser oder Öl gelöst sind. Andere Beispiele sind Blut, Milch, Harn, Spucke sowie Waschmittel und Klebstoffe. Kolloide kann man auch synthetisch herstellen; heutzutage sind gut charakterisierte Proben mit *kugelförmigen* nahezu monodispersen (d.h. gleichgroßen) Partikeln kommerziell erhältlich. An diesen Substanzen kann man gezielt die Strukturbildung sowie Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtseffekte experimentell studieren. Außerdem stellen diese Proben exzellente Realisierung von einfachen Modellen der klassischen statistischen Mechanik dar und ermöglichen sogar einen quantitativen Vergleich zwischen Theorie, Computersimulationen und Experiment.

Das Ziel dieser Vorlesung besteht darin, zunächst die Wechselwirkung zwischen *zwei* Kugeln für verschiedene Fälle anzugeben und dann ein *Vielteilchensystem* von N Kügelchen im Systemvolumen V mit der Teilchendichte $\rho^{(0)} = N/V$ zu betrachten. Mit Hilfe der klassischen statistischen Mechanik werden wir dann im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie Phasenübergänge berechnen und die Phasendiagramme für verschiedene Wechselwirkungen diskutieren. Es werden dabei Übergänge im Gleichgewicht (Gefrieren, Schmelzen, Gas-flüssig, fest-fest) wie auch im Nichtgleichgewicht (Glasübergang, Gelation) auftreten.

2. Wechselwirkung zwischen Kolloidteilchen

Wir betrachten die potentielle Energie $V(r)$ zweier Kolloidkugeln mit Durchmesser d und Schwerpunktsabstand r . Die erste Art von Wechselwirkung tritt immer dann auf, wenn das Lösungsmittel und das Kolloidmaterial unterschiedliche Polarisierbarkeiten besitzen. Fluktuationen in der Polarisierbarkeit des einen Kolloidteilchen induzieren einen Dipol im anderen Kolloidteilchen, was zu der wohlbekannten **Van-der-Waals-Attraktion** $V_{vdW}(r)$ führt [1]. Für grosse Abstände gilt $V_{vdW}(r) \simeq -1/r^6$, und bei Kontakt $r \rightarrow \sigma^+$

divergiert die Anziehung wie $V_{vdW}(r) \simeq -1/(r-\sigma)$. Als Randbemerkung sei erwähnt, daß für extrem große Abstände ($r \gtrsim 1\mu m$) aus der Endlichkeit der Lichtgeschwindigkeit folgt: $V_{vdW}(r) \simeq -1/r^7$. Wäre die van-der-Waals-Anziehung die einzige Kraft, so würden die Kugeln irreversibel koagulieren und als Klumpen aus der Suspension ausfallen. Durch Anpassen der frequenzabhängigen Brechungsindices der Partikel und des Lösungsmittels ("Indexmatching") 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*.

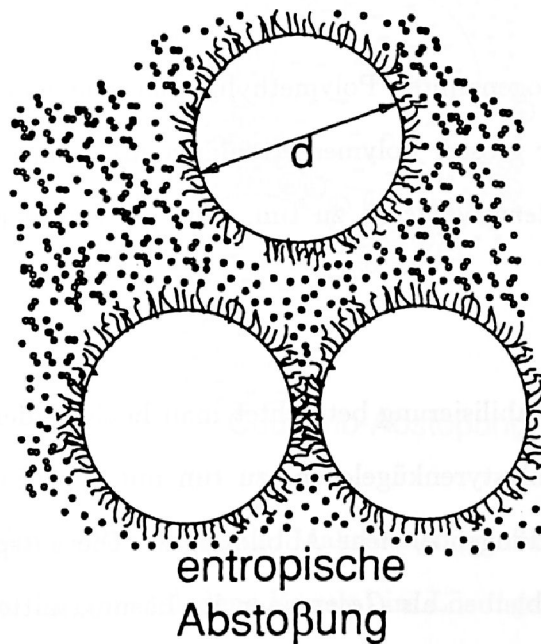


Abb. 1: Sterisch-stabilisierte Suspension: sphärische Kolloide (große Kugeln mit Durchmesser d) mit "Polymerhaaren" im Lösungsmittel (kleine Kugeln). Überlappende Polymerschichten führen zu einer entropischen Abstoßung.

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 abgeschlossenem Kugelvolumen beschrieben. Das Paarpotential $V(r)$ lautet dann

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

Dieses Potential ist bei sogenannten Polymethylmethacrylat-Kugeln (PMMA) realisiert. Im umgekehrten Fall sehr grosser Polymerkettenlänge im Vergleich zum kolloidalen Zentrum hat man es mit *Sternpolymeren* zu tun. Ihre Wechselwirkung ist extrem weich $\propto -\ln(r/d)$.

Im Fall der Ladungsstabilisierung betrachtet man hochgeladene Kolloidteilchen oder *Makroionen* (Beispiel: Polystyrenkügelchen) zu tun mit typischen Ladungen von $Z = 100 - 10000$ Elementarladungen e , siehe Abbildung 2. Die entsprechenden entgegengesetzt geladenen Ionen verbleiben als *Gegenionen* im Lösungsmittel. An der Makroionenoberfläche entsteht eine elektrische Doppelschicht, die auf der Lösungsmittelseite thermisch diffus ist und deshalb nur 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, sodaß sich dann auch Koionen im Lösungsmittel befinden. Für zwei schwach-wechselwirkende Makroionen erhält man im Rahmen der

DLVO-Theorie von Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek ein Yukawa-Paarpotential

$$V_{DLVO}(r) = V_{vdW}(r) + \frac{(Z_{eff}e)^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \exp(-\kappa r) \quad (2)$$

mit der effektiven Ladung $Z_{eff} = Z \exp(\kappa d/2)/(1 + \kappa d/2)$ und der inversen Debye-Hückelschen Abschirmlänge $\kappa = (\sum_i \rho_i q_i^2 / k_B T \epsilon_0 \epsilon)^{1/2}$. Hierbei bezeichnet ϵ die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, und ρ_i , q_i sind die Anzahldichten und Ladungen aller mikroskopischen Ionensorten im Dispersionsmittel. Das DLVO-Potential besitzt eine Coulombbarriere (siehe Bild 3), welche das Ausflocken verhindert, solange die Barrierehöhe groß gegenüber der thermischen Energie $k_B T$ ist.

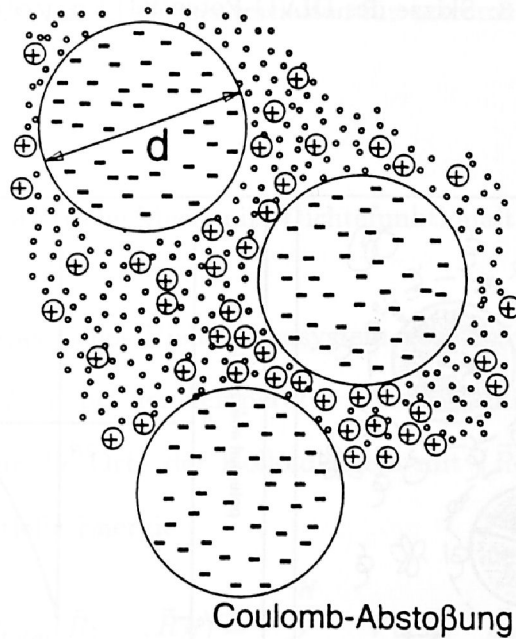


Abb. 2: Ladungsstabilisierte Suspension: Makroionen (große Kugeln mit Durchmesser d) und Gegenionen (kleine negativ geladene Kugeln) im Lösungsmittel (kleine Kugeln).

Schließlich betrachten wir noch sterisch stabilisierte Kolloide, welche zusammen mit einem nichtadsorbiertem Polymer in der Lösung sind, siehe Bild 4. Kommen sich zwei Kolloidteilchen nahe, dann gibt es wegen des endlichen Gyrationradius der Polymerketten eine verbotene Zone zwischen den Kolloidkugeln, in denen sich kein Polymer aufhält.

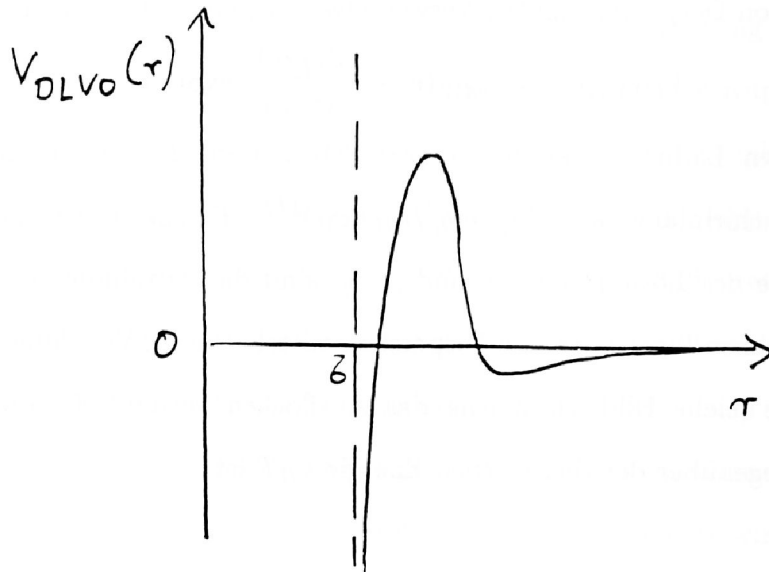
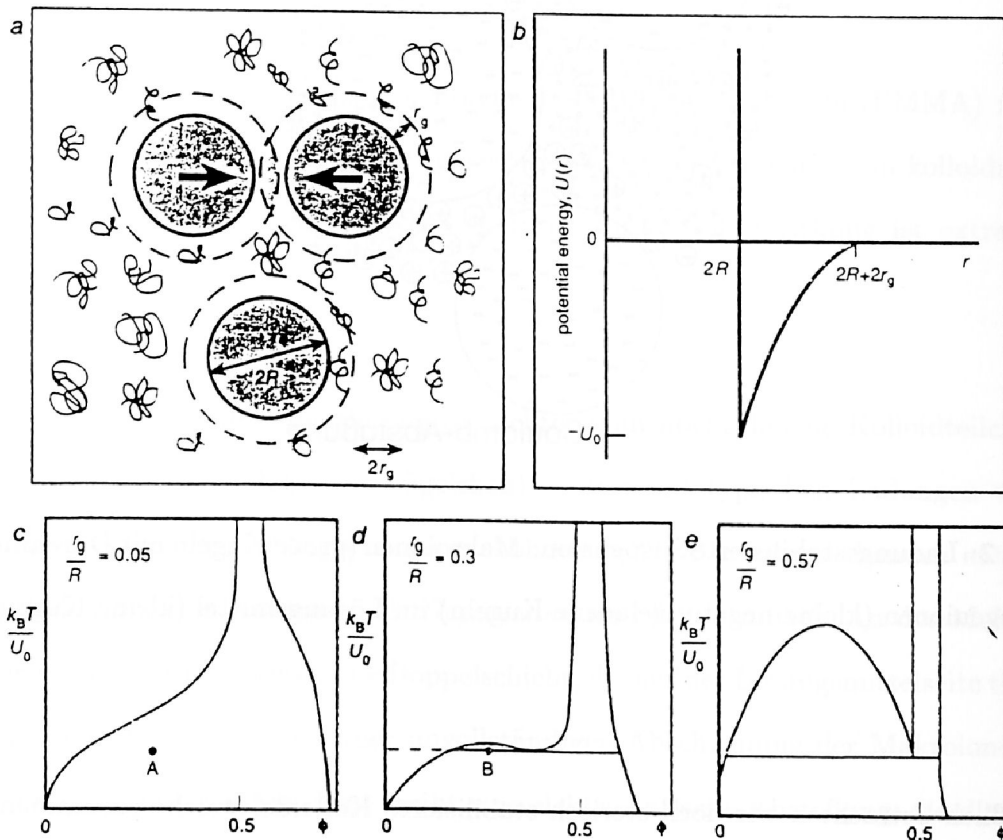


Abb. 3: Skizze des DLVO-Potentials $V_{DLVO}(r)$.



4 (a) The depletion mechanism. Polymer molecules of radius r_g cannot enter the shaded region between the closely spaced particle of radius R . The unbalanced osmotic pressure exerted on the particle surfaces by the polymers results in an attractive force. (b) The potential energy associated with the depletion force. (c)–(e) Predicted phase diagrams for different ratios of polymer radius of gyration, r_g , to particle radius, R . At large size ratio (e) the diagram resembles that of an atomic material such as that shown in 3b. As r_g/R gets smaller, the critical and triple-point temperatures get closer (d), and for small size ratios (c) the liquid region ceases to exist.

Daher wird der osmotische Druck, der von allen anderen Seiten von dem nichtadsorbierten Polymeren auf die Kolloide ausgeübt wird, nicht ausgeglichen, was zu einer kurzreichweitigen effektiven Anziehung zwischen Kolloidteilchen führt. Die Reichweite dieser Anziehung ist durch den mittleren Polymerdurchmesser und die Tiefe der Attraktion durch die Polymerkonzentration bestimmt.

Als Fazit halten wir fest: Im Gegensatz zu mikroskopischen Flüssigkeiten (z.B. Argonatomen) kann das Kolloidpaarpotential $V(r)$ kontinuierlich verändert werden (z.B. durch Indexmatching oder Veränderung der Salz- und Polymerkonzentrationen). Man kann sich also gewünschte Potentiale durch eine geschickte Präparation selber maßschneidern. Dies führt zu neuem interessanten Phasenverhalten für extreme Paarpotentiale.

3. Statistische Mechanik, Dichtefunktionaltheorie

Wir betrachten ein klassisches Vielteilchensystem von N Kolloidkugeln im Volumen V mit der Dichte $\rho^{(0)} = N/V$ bei der Temperatur T , welche mit dem Paarpotential $V(r)$ wechselwirken. Wenn wir die Orte der Kolloidkugeln mit $\{\vec{R}_i; i = 1, \dots, N\}$ bezeichnen, dann ist die totale potentielle Energie

$$V_{total}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = \sum_{i,j=1; i < j}^N V(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|) \quad (3)$$

Die klassische kanonische Zustandsumme Z berechnet sich zu

$$Z = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int_V d^3 R_1 \dots \int_V d^3 R_N \exp(-V_{total}/k_B T) \quad (4)$$

wobei Λ die thermische de-Brooglie-Wellenlänge der Kugeln ist. Die Thermodynamik wird durch die kanonische freie Energie $F = -k_B T \ln Z$ bestimmt. Im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$ bei festgehaltenem $\rho^{(0)} = N/V$ weisen Nichtanalytizitäten in F/V auf Phasenübergänge hin.

Korrelationen kann man ebenfalls durch kanonische Mittelwertbildung erhalten. Beispielsweise ist der sogenannte statische Strukturfaktor $S(k)$ der Flüssigkeit, der durch Streuexperimente gemessen werden kann, als Autokorrelation von Dichtewellen $\rho_{\vec{k}} := \sum_{j=1}^N \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_j)$ definiert: $S(k) := \langle \rho_{\vec{k}} \rho_{-\vec{k}} \rangle / N$. Hierbei ist unter dem kanonischen Mittelwert $\langle \dots \rangle$ folgendes zu verstehen:

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{Z} \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int_V d^3 R_1 \dots \int_V d^3 R_N \dots \exp(-V_{total}/k_B T) \quad (5)$$

Der Mittelwert ist entsprechend normiert, so daß $\langle 1 \rangle = 1$ gilt.

Um die freie Energie F approximativ zu berechnen, hat sich ein alternativer Zugang, die sogenannte *Dichtefunktionaltheorie*, bewährt. Nach einem Theorem von Mermin [2], existiert ein Funktional $\mathcal{F}([\rho], T)$ für die freie Energie derart, daß das folgende Funktional für die großkanonisch freie Energie

$$\Omega([\rho], T, \mu) = \mathcal{F}([\rho], T) - \mu \int_V d^3 r \rho(\vec{r}) \quad (6)$$

minimal wird für die Gleichgewichtsdichte

$$\rho^{(0)}(\vec{r}) := \left\langle \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{R}_j) \right\rangle \quad (7)$$

Wertet man das Funktional $\Omega([\rho], T, \mu)$ für die Gleichgewichtsdichte aus, so ergibt sich die wirkliche großkanonische freie Energie zur gegebenen Temperatur T und zum gegebenen chemischen Potential μ . Weil diese aber gleich $-pV$ ist (p ist der Druck), folgt insgesamt:

$$\Omega([\rho^{(0)}(\vec{r})], T, \mu) = -pV \quad (8)$$

Man nutzt jetzt die folgende **Strategie**, um das Gleichgewichtsphasendiagramm zu berechnen: Bei vorgegebenem T und μ wird das Funktional $\Omega([\rho], T, \mu)$ mit Ansätzen für das Dichtefeld $\rho(\vec{r})$ minimiert. Für die gasförmige oder flüssige Phase läßt sich offensichtlich ein konstantes Dichtefeld als Ansatz benutzen: $\rho(\vec{r}) = \rho = const.$ Für einen kristallinen

Festkörper ist eine gitterperiodische Funktion zu nehmen, etwa $\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r})$, wobei alle $\rho_{\vec{G}}$ Variationsparameter sind. Hierbei ist zu beachten, daß sowohl nach der Kristallstruktur, die in dem Satz der reziproken Gittervektoren $\{\vec{G}\}$ enthalten ist, als auch nach der Gitterkonstanten minimiert werden muss. Schließlich kann eine glasartige oder gelartige Phase durch ein Dichteansatz modelliert werden mit einer zufälligen Anordnung von Dichtepicks. Gibt es nun zwei gleichtiefe Minima in $\Omega([\rho], T, \mu)$ so liegt Phasenkoexistenz im Gleichgewicht vor, weil sowohl T , μ als auch p gleich sind.

Nichtgleichgewichtsphasenübergänge kann man näherungsweise mit demselben Konzept angehen. Dabei ignoriert man die eigentlichen thermodynamisch stabilen Phasen, welche aus kinetischen Gründen nicht erreicht werden können, und berechnet einen scheinbaren Gleichgewichtsübergang zwischen einer thermodynamisch stabilen und einer metastabilen Phase. Für den Glasübergang wurde dies explizit in Referenz [3], für den Quasikristall in Referenz [4] durchgeführt.

Das Problem der Dichtefunktionaltheorie ist, daß die Form von $\mathcal{F}([\rho], T)$ nicht explizit bekannt ist und man auf Näherungen angewiesen ist. Es liegen eine Vielzahl von Näherungsmethoden vor, die beispielsweise in [2] diskutiert sind. Wir greifen eine solche Näherung hier heraus, die für den Einfrierübergang gute Ergebnisse geliefert hat, die sogenannte gewichtete-Dichte-Approximation (weighted-density approximation, WDA). Zunächst kann man das Funktional immer aufspalten in einen idealen-Gas-Anteil \mathcal{F}_{ideal} , den man exakt kennt, und einen Überschußanteil \mathcal{F}_{exc} , den man nicht kennt:

$$\mathcal{F}([\rho], T) = \mathcal{F}_{ideal}([\rho], T) + \mathcal{F}_{exc}([\rho], T) \quad (8)$$

mit

$$\mathcal{F}_{ideal}([\rho], T) = k_B T \int_V d^3r \rho(\vec{r}) [\ln(\Lambda^3 \rho(\vec{r})) - 1] \quad (9)$$

Im Rahmen der WDA approximiert man nun:

$$\mathcal{F}_{exc}([\rho], T) \approx k_B T \int_V d^3r \rho(\vec{r}) \Psi(\bar{\rho}(\vec{r}), T) \quad (10)$$

Hierbei ist die gewichtete Dichte $\bar{\rho}(\vec{r})$ erhältlich aus

$$\bar{\rho}(\vec{r}) = \int_V d^3r' w(|\vec{r} - \vec{r}'|, \bar{\rho}(\vec{r}')) \rho(\vec{r}') \quad (11)$$

Die Gewichtsfunktion $w(r, \rho)$ bestimmt sich aus der Anschlußbedingung im homogenen Grenzfall [5]:

$$\frac{\delta^2 \mathcal{F}_{exc}}{\delta \rho(\vec{r}') \delta \rho(\vec{r})} \Big|_{\rho^{(0)}} = \frac{-k_B T}{(2\pi)^3 \rho^{(0)}} \int d^3k e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} (1 - 1/S(k)) \quad (12)$$

Wenn die Größen $\Psi(\rho, T)$ und $S(k) \equiv S(k, \rho, T)$ aus der Thermodynamik und der Struktur des homogenen Systems [6] bekannt sind, hat man somit einen geschlossenen Näherungsausdruck für das Funktional, mit dem man auch den Festkörper beschreiben kann. Das bedeutet, daß wir eine *mikroskopische flüssigkeitsbasierte Theorie des Gefrierens* konstruiert haben!

4. Phasenübergänge

Betrachten wir zuerst den Fall von *harten Kugeln*. Hier gibt es aus Computersimulationen und Dichtefunktionalrechnungen genaue Daten zum Phasendiagramm. Wegen $\exp(-V_{HK}(r)/k_B T) \equiv \exp(-V_{HK}(r))$ hängt das Phasendiagramm nicht von der Temperatur sondern nur von dem dimensionslosen Volumenbruch $\phi = \pi \rho^{(0)} \sigma^3 / 6$ ab. ϕ kann zwischen 0 und $\phi_{dp} = \pi \sqrt{2} / 6 = 0.741$, dem Wert einer dichtesten Kugelpackung, variieren. Als weitere Besonderheit harter Kugeln ist ihre innere Energie gleich $3Nk_B T/2$, oder anders ausgedrückt, es gibt nur Exzess-Entropie. Interessanterweise zeigt das 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 oder ob eine zufällige Stapelfolge auftritt, ist zur Zeit noch unklar. Wie in Abbildung 5 skizziert,

ist dies ein Einfrierübergang erster Ordnung mit einem Dichtesprung von etwa 10% und zugehörigen fluiden und kristallinen Volumenbrüchen von $\phi_{fl} = 0,494$ bzw. $\phi_{fest} = 0,545$. Wird das Hartkugelfluidum schnell über die Einfrierdichte komprimiert, so findet es keine Zeit zu kristallisieren. Oberhalb eines Volumenbruchs von $\phi_{Glas} \approx 0,58$ 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, siehe hierzu auch die Vorlesung von R. Zorn. 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. Alle diese Eigenschaften des Hartkugelsystems stimmen quantitativ mit Experimenten an sterisch-stabilisierten Kolloiden überein, siehe zum Beispiel [1,7]

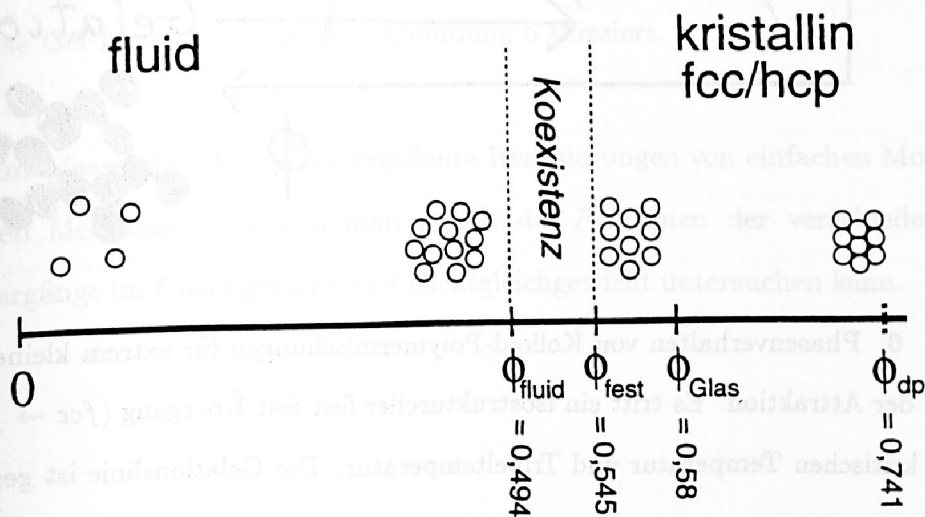


Abb. 5: Phasendiagramm eines Hartkugelsystems als Funktion des Volumenbruchs ϕ und typischen Konfigurationen im fluiden und kristallinen Bereich. Die Glasübergangsdichte ist ebenfalls eingezeichnet.

Im Fall *weicher repulsiver Potentiale* ist das Phasendiagramm komplizierter, weil es sowohl von der Dichte wie auch von der Temperatur abhängt. Für sehr weiche Wechselwirkungen ist ein kubisch-raumzentriertes Gitter die stabile Phase für tiefe Temperaturen. Im Fall des Yukawa-oder DLVO-Potentials bestimmt der Parameter $\kappa[\rho^{(0)}]^{-1/3}$ die "Weichheit" der Wechselwirkung. Als Funktion von $\kappa[\rho^{(0)}]^{-1/3}$ kann man in Proben von ladungsstabilisierten Kolloiden in der Tat sowohl Kristalle mit kubisch-raumzentrierter als auch welche mit kubisch-flächenzentrierter Struktur beobachten [1,8]. Die Dichtefunktionaltheorie [9] und die Computersimulationen [10] liefern ähnliche Ergebnisse.

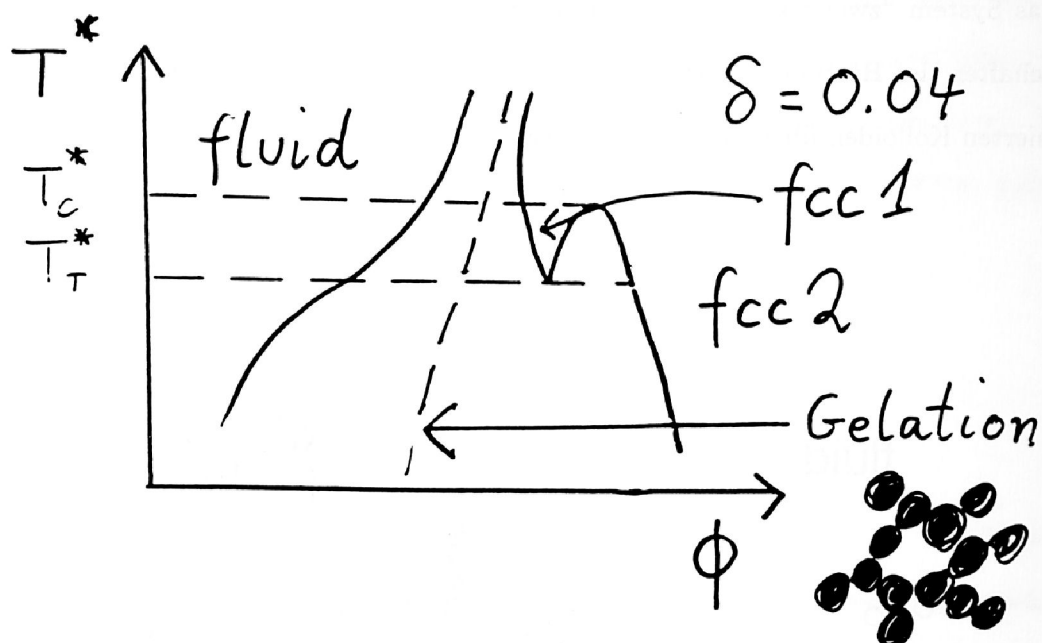


Abb. 6: Phasenverhalten von Kolloid-Polymermischungen für extrem kleine Reichweiten δd der Attraktion. Es tritt ein isostruktureller fest-fest Übergang ($fcc \rightarrow fcc$) auf mit einer kritischen Temperatur und Tripeltemperatur. Die Gelationslinie ist gestrichelt eingezeichnet.

Schließlich betrachten wir noch das Phasendiagramm für Paarwechselwirkungen mit Attraktion wie sie bei den Kolloid-Polymermischungen auftreten [7]. Üblicherweise trägt

man das Phasendiagramm im Temperatur-Dichte-Diagramm auf. Die Topologie des Phasendiagramms hängt entscheidend von der Reichweite der Attraktion ab. Für eine große oder nicht zu kurze Reichweite gibt es einen flüssig-gas-Phasenübergang mit einem kritischen Punkt und einem Tripelpunkt, wo die flüssige, gasförmige und kubisch-flächenzentrierte kristalline Phase koexistieren, siehe Abbildung 4c-4e. Verkürzt man die Reichweite, so wird die flüssige Phase destabilisiert; es gibt eine bestimmte Reichweite, wo der kritische Punkt und der Tripelpunkt zusammenfallen. Betrachtet man noch kleinere Reichweiten von weniger als 5% des Teilchendurchmessers, dann gibt es einen neuartigen (isostrukturellen) fest-fest-Übergang, der sowohl in Computersimulationen [11] als auch in Dichtefunktionaltheorien [12] gefunden wurde. Eine experimentelle Verifikation dieses Übergangs steht dagegen noch aus. In Abbildung 6 ist das Phasendiagramm gezeigt mit einem kritischen Punkt und einem Tripelpunkt im kristallinen Bereich. Das Problem im Experiment besteht zum einen darin, daß eine kleine Polydispersität den Phasenübergang empfindlich stört. Zum anderen erreicht das System den Gleichgewichtsphasenübergang nicht, sondern landet vorher in einer gelartigen Phase. In dieser Phase kleben die Teilchen zufällig aneinander und können sich hieraus nicht mehr mittels thermischer Fluktuationen befreien. Diese Gel-Linie ist ebenfalls in Abbildung 6 skizziert.

Zusammenfassend sind Kolloide exzellente Realisierungen von einfachen Modellen der statistischen Mechanik, an denen man gezielt die *Prinzipien* der verschiedenartigsten Phasenübergänge im Gleichgewicht und Nichtgleichgewicht untersuchen kann.

REFERENCES

1. P. N. Pusey, in: *Liquids, Freezing and the Glass Transition*, herausgegeben von J. P. Hansen et al, North-Holland, Amsterdam, 1991.

2. H. Löwen, Physics Reports **237**, 249 (1994).
3. H. Löwen, J. Phys. (Condensed Matter) **2**, 8477 (1990).
4. A. R. Denton, J. Hafner, Phys. Rev. B (im Druck).
5. D. W. Oxtoby, in: Liquids, Freezing and the Glass Transition, herausgegeben von J. P. Hansen et al, North-Holland, Amsterdam, 1991.
6. R. Klein, B. D'Aguzzo, in "Light Scattering, Principles and Development", edited by W. Brown, Oxford, 1996 pp.30-102.
7. W. Poon, P. Pusey, H. Lekkerkerker, Physics World, April 1996, Seite 27.
8. A. K. Sood, Solid State Phys. **45**, 1, (1991).
9. S. Sengupta, A. K. Sood, Phys. Rev. A **44**, 1233 (1991).
10. M. O. Robbins, K. Kremer, G. S. Grest, J. Chem. Phys. **88**, 3286 (1988).
11. P. Bolhuis, D. Frenkel, Phys. Rev. Letters **72**, 2211 (1994).
12. C. N. Likos, Z. Nemeth, H. Löwen, J. Phys. (Condensed Matter) **6**, 10965 (1994).