

Theorie der kolloidalen Systeme

von Hartmut Löwen, Düsseldorf

1. Einführung: Was sind kolloidale Systeme?

Um den Begriff „kolloidal“ abzugrenzen, betrachte man zwei Flüssigkeiten aus dem Alltagsleben: einen Schnaps und eine Flasche Milch. Der Schnaps erscheint strukturlos bis hin zu einer mikroskopischen Längenskala, die typischerweise kleiner als ein Nanometer ($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$) ist. Erst unterhalb dieser Skala kann man die einzelnen Wasser- und Alkoholmoleküle auflösen. Milch zeigt dagegen schon auf dazwischenliegenden, *mesoskopischen* Längenskalen interessante Strukturen. Im Submillimeterbereich gibt es Fetttropfchen und bei einer Ortsauflösung unterhalb eines Mikrometers ($1\text{ }\mu\text{m} = 10^{-6}\text{ m}$) kann man Mizellen erkennen, die bei der Käseherstellung eine wesentliche Rolle spielen. Der wesentliche (strukturelle) Unterschied zwischen Schnaps und Milch ist der, daß Milch im mesoskopischen Bereich zwischen $1\text{ }\mu\text{m}$ und einem 1 nm Strukturen aufweist, während das bei der molekularen Flüssigkeit Schnaps nicht der Fall ist.

Ganz allgemein bezeichnet man Systeme als **kolloidal**, wenn wenigstens eine Längenskala im *mesoskopischen* (oder „supramolekularen“) Kolloidbereich zwischen einem Nanometer und einem Mikrometer vorkommt. Polymere und Membranen fallen ebenso hierunter wie Lösungen von Mizellen (siehe Milch) oder anderen 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, schweben.

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, Harn, Spucke, Viren, Dreckwasser sowie Schmier- und Waschmittel und Klebstoffe. Mit der letzteren Realisierung hängt übrigens die ursprüngliche griechische Wortbedeutung zusammen, die aus $\kappa\acute{o}\lambda\lambda\alpha = \text{Leim}$ und $\epsilon\acute{\iota}\delta\omicron\sigma = \text{Aussehen}$ zusammengesetzt ist.

In den Natur- und Ingenieurwissenschaften haben Kolloide seit Anfang dieses Jahrhunderts eine zentrale Rolle gespielt. Chemiker sind an der ge-

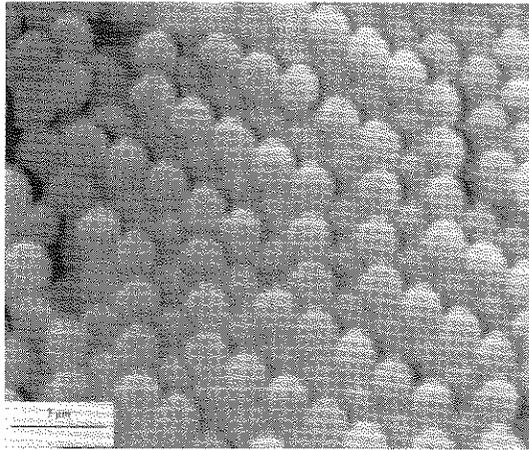


Abb. 1: Elektronenmikroskopische Aufnahme von monodispersen Kolloid-Polystyrolkugeln. Die Längenskala von zwei Mikrometern ist ebenfalls gezeigt. Nach Nesper *et al.* [10].

zielten Kolloidpräparation interessiert. Dazu ist es notwendig zu verstehen, aus welchen molekularen Bausteinen diese supramolekularen Aggregate im Detail aufgebaut sind. Im vorliegenden Vortrag wird allerdings die viel größere mesoskopische Sichtweise eines Physikers benutzt. Darüber hinaus werden wir die Form der Kolloidpartikel als *Kugeln* annähern. Dazu zwei Bemerkungen: 1) Heutzutage sind in der Tat gut charakterisierte Proben mit kugelförmigen, nahezu monodispersen (d. h. gleichgroßen) Partikeln kommerziell erhältlich. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme von solchen Kugeln sieht man in Abbildung 1. Die besten Proben besitzen eine relative Radienpolydispersität von weniger als einem Prozent. 2) Aufgrund der Rotations-symmetrie genügen nur wenige Freiheitsgrade, um ein System von vielen Kugeln theoretisch zu beschreiben. Deswegen ist der Kugelfall der einfachste, den man sich vorstellen kann. Durch Hinzunahme von weiteren Freiheitsgraden, wie beispielsweise Orientierungsfreiheitsgraden für stäbchenförmige Partikel, läßt sich dann die Beschreibung systematisch verfeinern.

Der nichttriviale Aspekt im vorliegenden Vortrag ist das Zusammenspiel von *sehr vielen* Kugeln, insbesondere bei hohen Konzentrationen oder starker Wechselwirkung zwischen den Kolloidteilchen. Dann liegt ein klassisches Vielteilchensystem vor, welches kollektive Phänomene wie *Phasenübergänge* zeigen kann. Einerseits versprechen neue Methoden, wie Videomikroskopie im Ortsraum, einen besseren experimentellen Zugang zum Verständnis der Phasenübergänge. Andererseits stellen die Kolloidproben exzellente Realisierungen von relativ einfachen Modellen der klassischen statistischen Mecha-

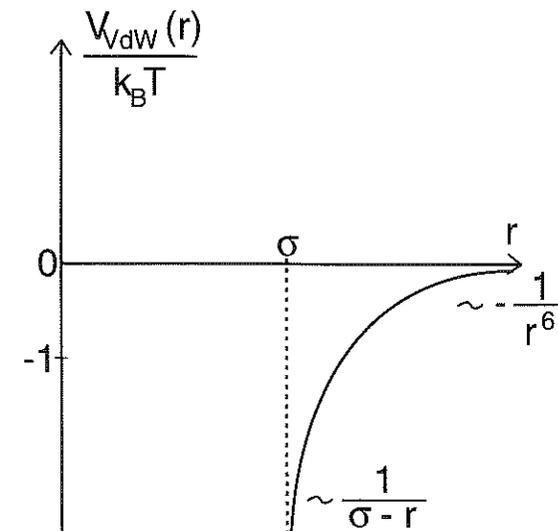
nik dar und ermöglichen somit einen sogar quantitativen Vergleich zwischen Theorie, Computersimulation und Experiment.

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

2. Wechselwirkung zwischen Kolloidteilchen

Wir betrachten die potentielle Energie $V(r)$ zweier Kolloidkugeln mit Durchmesser σ und Schwerpunktabstand 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], siehe Abbildung 2. Für große Abstände gilt $V_{vdW}(r) \approx -1/r^6$, und bei

Abb. 2: Skizze des Van-der-Waals-Potentials $V_{vdW}(r)$ als Funktion von r .



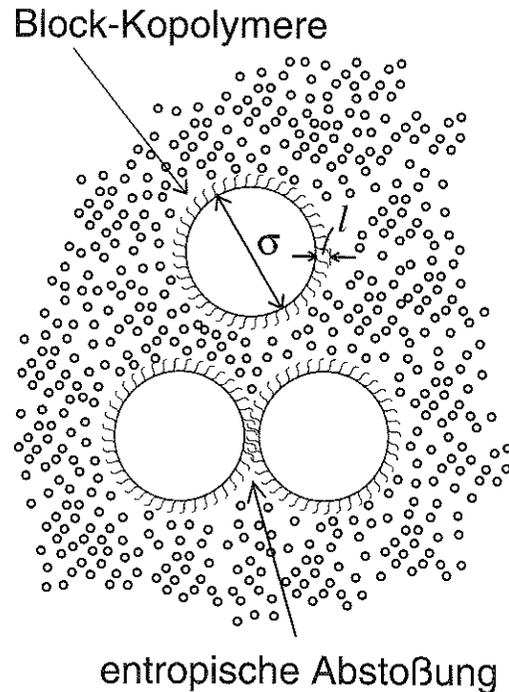


Abb. 3: Sterisch-stabilisierte Suspension: sphärische Kolloide (große Kugeln mit Durchmesser σ) mit „Polymerhaaren“ im Lösungsmittel (kleine Kugeln). Überlappende Polymerschichten führen zu einer entropischen Abstoßung.

Kontakt $r \rightarrow \sigma^+$ divergiert die Anziehung wie $V_{vdW}(r) \approx -1/(r - \sigma)$. Als Randbemerkung sei erwähnt, dass für extrem große Abstände ($r \geq 1 \mu\text{m}$) aus der Endlichkeit der Lichtgeschwindigkeit folgt: $V_{vdW}(r) \approx -1/r^7$. 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 Brechungsindizes 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. Im Vortrag wird nur der erste Fall diskutiert. Vereinfacht dargestellt, überzieht man im Fall sterischer Stabilisierung die kolloida-

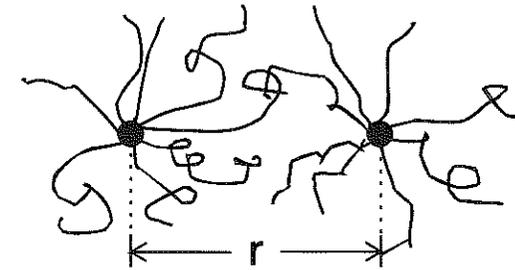


Abb. 4: Zwei Sternpolymere mit Zentrenabstand r .

len Teilchen mit einer Polymerhaut; man kann sie sich dann als behaarte Kugeln vorstellen, siehe Abbildung 3. 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 l viel kleiner als der Kugeldurchmesser σ ist, dann wird die Wechselwirkung zwischen sterisch-stabilisierten sphärischen Partikeln auf der mesoskopischen Längenskala σ gut durch eine Wechselwirkung von harten (d. h. nicht durchdringbaren) Kugeln beschrieben. Das Paarpotential $V(r)$ lautet dann

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

Dieses Potential ist bei sogenannten Polymethylmethacrylat-Kugeln (PMMA) realisiert.

Im umgekehrten Fall sehr großer Polymerkettenlänge im Vergleich zum kolloidalen Zentrum, $l \gg \sigma$, hat man es mit *Sternpolymeren* zu tun, siehe Abbildung 4. Die effektive Wechselwirkung zwischen zwei Sternzentren ist extrem weich und proportional zu $-\ln(r/\sigma)$. Man kann daher die Sternpolymere als ultra-weiße Kugeln bezeichnen; mehr dazu findet man in Kapitel 6.

Als erste wichtige Besonderheit von kolloidalen Systemen halten wir fest: Im Gegensatz zu mikroskopischen Flüssigkeiten (z. B. Alkoholmolekülen oder Argonatomen) kann das Kolloidpaarpotential $V(r)$ kontinuierlich verändert werden (z. B. durch Indexmatching oder durch Veränderung der Kettenlänge l des aufgebrachtten Polymers). Man kann sich also gewünschte Potentiale durch eine geschickte Präparation selber maßschneidern. Dies führt zu einem neuen Phasenverhalten für extreme Paarpotentiale.

3. Statistische Mechanik

Wir betrachten ein klassisches Vielteilchensystem von N Kolloidkugeln im Volumen V mit der Dichte $\rho = N/V$ 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

$$V_{total}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = \sum_{i,j=1, i < j}^N V(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|) \quad (2)$$

Die klassische kanonische Zustandssumme Z berechnet sich zu

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

wobei Λ die thermische de-Broglie-Wellenlänge der Kugeln ist. Die Thermodynamik wird durch die kanonische freie Energie

$$F = -k_B T \ln Z \quad (4)$$

bestimmt. Im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ bei festgehaltenem $\rho = N/V$ 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:

$$S(k) := \langle \rho_{\vec{k}} \rho_{-\vec{k}} \rangle / N \quad (5)$$

Hierbei ist unter dem kanonischen Mittelwert $\langle \dots \rangle$ folgendes zu verstehen:

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{Z} \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int_V d^3R_1 \dots \int_V d^3R_N \dots \exp(-V_{total}/k_B T) \quad (6)$$

Der Mittelwert ist entsprechend normiert, so daß $\langle 1 \rangle = 1$ gilt. Ein typischer Flüssigstrukturfaktor ist in Abbildung 5 skizziert. In einem homogenen System mit konstanter Dichte hängt der Flüssigstrukturfaktor nur vom Betrag des Wellenvektors, k , ab [2].

Um die freie Energie (4) zu bestimmen, sind (insbesondere im thermodynamischen Limes) sehr viele Integrale zu lösen. Dies wird im allgemeinen leider nicht mehr analytisch durchführbar sein. In der Tat ist in drei Raumdimensionen nur der triviale Fall des idealen Gases ($V(r) \equiv 0$) exakt berechenbar. Daher muß man entweder auf approximative Theorien ausweichen, wie zum Beispiel auf die Dichtefunktionalmethode [3], oder aber mit Monte-Carlo Computer-

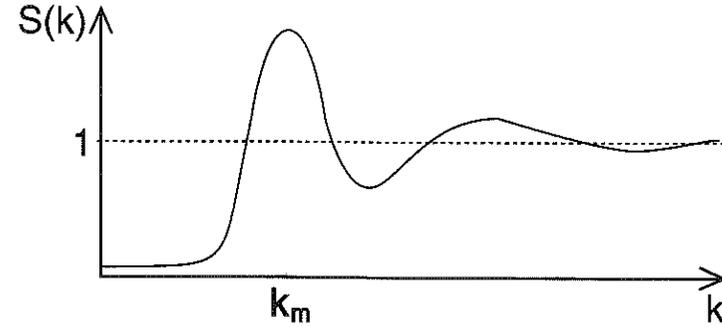


Abb. 5: Skizze des fluiden Strukturfaktors $S(k)$ als Funktion vom Wellenvektor k .

simulationen die hochdimensionalen Integrale numerisch bestimmen [4]. Wir werden im folgenden vor allem die letztere Methode verwenden.

Es ist zu bemerken, dass die statistische Mechanik für kugelförmige Atome oder Moleküle (z. B. Edelgase beschrieben durch ein Lennard-Jones-Paarpotential) genauso durchzuführen ist, nur ist eine entsprechend kleinere Längenskala zu nehmen. Die theoretische Beschreibung ist also identisch. Deswegen ist es an dieser Stelle hilfreich, noch einmal auf die Vorteile der Kolloide gegenüber den atomaren Fluiden hinzuweisen:

- i) Die Wechselwirkung $V(r)$ kann verändert werden.
- ii) Kolloide reagieren in ihren Materialeigenschaften sehr empfindlich auf äußere Störungen. Beispielsweise ist ein Kolloidkristall, in dem die Partikel auf festen periodisch angeordneten Gitterplätzen sitzen, sehr empfindlich gegenüber Scherungen. Weil der Schermodul mit dem inversen Elementarzellenvolumen skaliert, führt die größere Längenskala auf einen Schermodul, der bis zu 13 Zehnerpotenzen kleiner sein kann als der für atomare Kristalle. Aus diesem Grund bezeichnet man die Kolloide auch als *weiche Materie*.
- iii) Zu der größeren Längenskala korrespondiert auch eine größere Zeitskala für dynamische Prozesse. Somit können Relaxationen einfacher aufgelöst werden als in atomaren Systemen.
- iv) Schließlich eröffnen sich andere experimentelle Möglichkeiten wie konfokale Mikroskopie und Videomikroskopie im Ortsraum. Benutzt man unterschiedliche Kolloidkerne, die man aber mit derselben Polymerhaut überzieht, dann kann man dadurch einzelne Teilchen markieren und ihre Trajektorie systematisch verfolgen, was bei atomaren Systemen praktisch nicht möglich ist.

4. Phasenübergänge für harte Kugeln

Das einfachste System, welches einen Phasenübergang zeigt, besteht aus harten Kugeln. Wegen $\exp(-V_{HK}(r)/k_B T) \equiv \exp(-V_{HK}(r))$ hängt nämlich das Phasendiagramm nicht explizit von der Temperatur sondern nur von der Dichte ρ ab. Die Zustandssumme berücksichtigt alle nicht überlappenden Kugelkonfigurationen mit gleichem Gewicht. Oft wird der einzige relevante Parameter ρ auf einen dimensionslosen Volumenbruch $\phi = \pi\rho\sigma^3/6$ umgeschrieben. ϕ kann zwischen 0 und $\phi_{dp} = \pi\sqrt{2}/6$, dem Wert einer dichtesten Kugelpackung, variieren. Kürzlich wurde streng mathematisch bewiesen [5], daß der Wert $\pi\sqrt{2}/6$ wirklich nicht überschritten werden kann. Dieser Wert $\phi_{dp} = \pi\sqrt{2}/6$, $= 0,741$ ist erhältlich durch ein versetztes Stapeln von Schichten, die aus Dreiecksgittern bestehen. Weil man zwei Möglichkeiten hat zu versetzen, wird klar, dass man eine hohe Entartung der dichtesten Kugelpackung bekommt. Eine Stapelfolge vom Typ $ABCABC$ beschreibt einen kubisch-flächenzentrierten Kristall, eine Folge vom Typ $ABAB$ einen hexagonalen Kristall. Eine zufällige Stapelfolge, z. B. $ABCBCACAB\dots$, ergibt ebenfalls eine dichteste Packung.

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 rein entropisch regierte Hartkugelsystem dennoch einen Übergang von einer ungeordneten fluiden Phase zu einem geordneten, kristallinen Festkörper, der nur durch die Entropie und den äußeren Druck zusammengehalten wird. Dieser Festkörper ist kubisch-flächenzentriert gepackt. Kürzlich wurde gezeigt, dass die Entartung bei dichtester Packung für kleinere Dichten zugunsten dieser kubisch-flächenzentrierten Struktur aufgehoben wird [6].

Das Prinzip dieses Einfrierübergangs ist in Abbildung 6 schematisch für harte Scheiben skizziert. Es gewinnt die Phase, in welcher die meisten überlappungsfreien Konfigurationen möglich sind. Gemäß der Gleichungen (3) und (4) bedeutet das in äquivalenter Weise, dass die freie Energie in dieser Phase kleiner ist. Man kann (etwas willkürlich) zwei verschiedene Arten von Packungsmöglichkeiten (oder zwei verschiedene Entropiearten) unterscheiden. Zunächst die *Konfigurationsentropie*; sie soll der Anzahl der Möglichkeiten entsprechen, für eine gegebene Dichte die Kugeln überlappungsfrei in den Raum zu setzen. Diese ist in der ungeordneten fluiden Phase hoch, in einer kristallinen Phase aber sehr klein, denn es gibt nur eine Möglichkeit, alle Kugeln auf ein vorgegebenes Gitter zu setzen. Geht man von einer festen Konfiguration aus, dann kann man von dort aus neue überlappungsfreie Konfigurationen erreichen, dies entspricht der zweiten Art von Entropie, die wir *Korrelationsentropie* (oder Zellvolumenentropie) nennen wollen. In der fluiden Phase

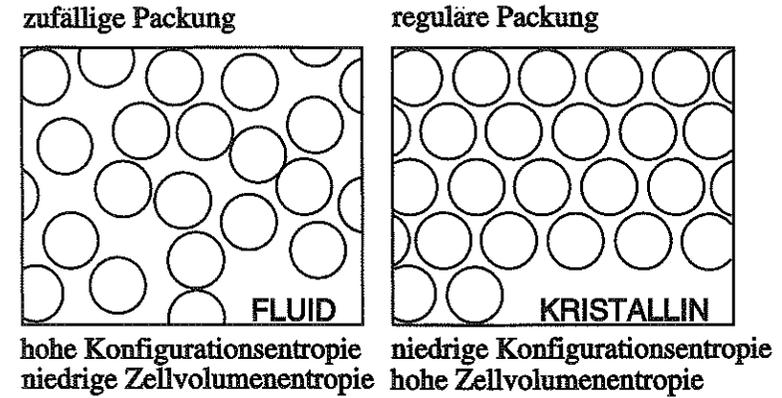


Abb. 6: Mechanismus des Gefrierübergangs für harte Kugeln: typische Packungen in der fluiden und kristallinen Phase.

sind bei hohen Dichten die Teilchen eingeklemmt, und daher ist die Korrelationsentropie klein. In der kristallinen Phase dagegen kann man die Kugeln um ihre Gitterpositionen in ihrer Wigner-Seitz-Zelle etwas wegbewegen, ohne eine Nachbarkugel zu treffen. Damit bekommt man eine hohe Korrelationsentropie. Betrachten wir jetzt alles als Funktion des Volumenbruchs ϕ : Für kleine ϕ dominiert die Konfigurationsentropie, für große ϕ dagegen die Korrelationsentropie. Deswegen muß es für mittlere ϕ einen fluid-fest Phasenübergang geben.

Dieses Argument erscheint auf den ersten Blick sehr spezifisch für das Hartkugelsystem zu gelten. Man kann aber zeigen, dass es auch für weichere Potentiale generisch ist. Das Prinzip des Gefrierübergangs ist ein Wettstreit zwischen zwei verschiedenen Arten von Entropie und nicht – wie in einigen Lehrbüchern behauptet – ein Wettstreit zwischen Entropie und Energie. Dies mag zwar dazukommen, ist aber nicht der wesentliche dominante Effekt.

Wir möchten nun das obige Argument quantitativer machen. Für kleine ϕ kann man die freie Energie systematisch nach Potenzen von ϕ entwickeln. Manchmal gelingt es, Terme beliebig hoher Ordnungen zusammenzufassen. Im Rahmen der sogenannten Percus-Yevick Theorie [2] erhält man dann folgenden Ausdruck für die reduzierte freie Energie pro Teilchen:

$$\frac{F_{PY}}{k_B T N} = f_0 - 1 - \ln(\pi/6 \phi) - \ln(1 - \phi) + \frac{3}{2} \left[\frac{1}{(1 - \phi)} - 1 \right] \quad (7)$$

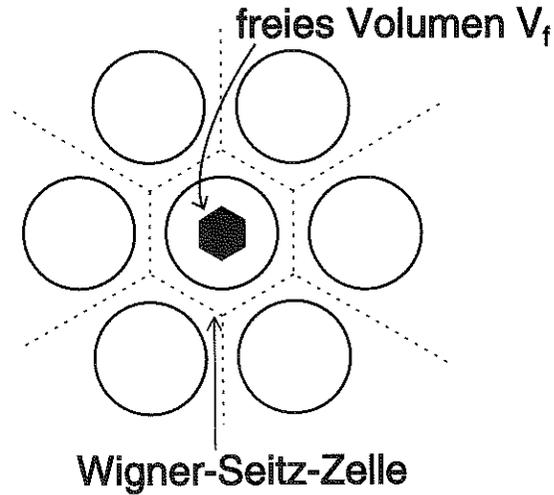


Abb. 7: Zellenmodell für die freie Energie des Hartkugelfestkörpers. Die Wigner-Seitz-Zelle und das freie Volumen V_f , in dem sich Kugeln überlappungsfrei bewegen können, sind gezeigt.

Dieser Ausdruck gilt für die fluide Phase, weil man vom idealen Gas ausgeht, für Volumenbrüche, $\phi \lesssim 0,4$. Man kann ihn aber auch formal für größere ϕ als freie Energie für die fluide Phase approximativ gebrauchen. f_0 ist eine irrelevante additive Konstante.

Auf der anderen Seite kann man von der dichtesten Packung starten und nur kleine Abweichungen davon betrachten. Man bekommt überlappungsfreie Konfigurationen, indem man die Teilchen in ihrer Wigner-Seitz-Zelle verschiebt, siehe Abbildung 7. Indem man nur diese Konfigurationen zählt, erhält man im Rahmen dieses Zellenmodells eine obere Schranke für die Zustandssumme

$$Z \geq \frac{1}{\Lambda^{3N}} (V_f)^N \quad (8)$$

wobei V_f das dichteabhängige freie Volumen innerhalb der Wigner-Seitz-Zelle des kubisch-flächenzentrierten Kristalls ist, in welchem sich die Kugeln überlappungsfrei bewegen können. Damit ergibt sich für die freie Energie der kristallinen Phase der analytische approximative Ausdruck

$$\frac{F_{ZM}}{k_B T N} = f_0 + \ln(\sqrt{2}) - 3 \ln[2^{1/6}(\pi/6\phi)^{1/3} - 1] \quad (9)$$

welcher für $\phi \rightarrow \phi_{dp}$ divergiert.

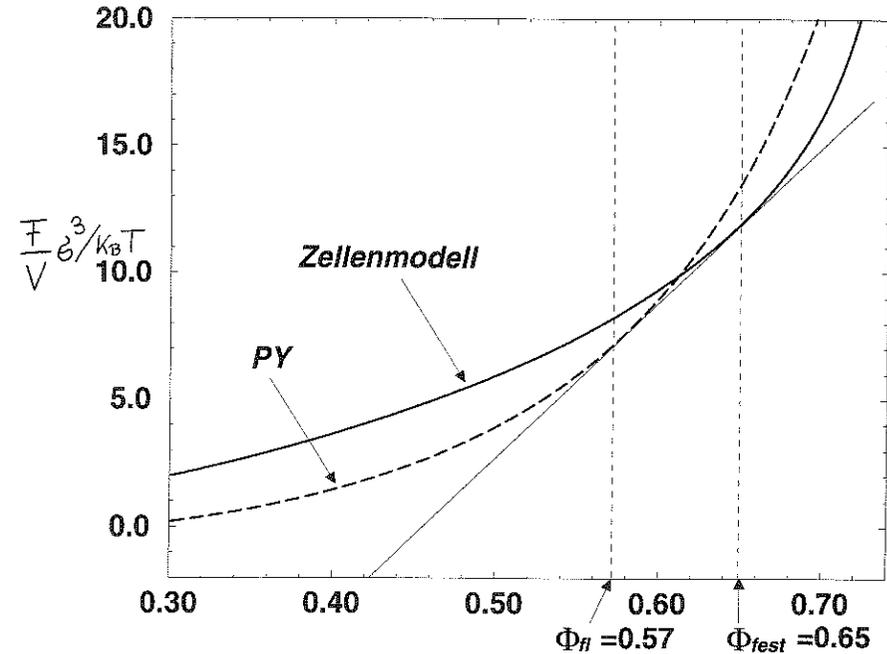


Abb. 8: Phasendiagramm für harte Kugeln mit Hilfe der analytischen Percus-Yevick-Theorie (gestrichelte Linie) für die fluide Phase und des Zellenmodells (durchgezogene Linie) für die kristalline Phase. Gezeigt ist die freie Energie pro Volumen in Einheiten von $k_B T / \sigma^3$ als Funktion des Volumenbruchs ϕ . Die Maxwellsche Doppeltangente und die Koexistenzvolumenbrüche sind ebenfalls eingezeichnet.

In Abbildung 8 ist das Phasendiagramm mit Hilfe dieser Ausdrücke berechnet worden. Plottet man die freie Energie pro Volumen als Funktion der Dichte, so erhält man die Phasenkoexistenz durch eine Maxwellsche Doppeltangentenkonstruktion, welche für die Gleichheit von Druck und chemischem Potential in beiden Phasen sorgt. Man erkennt, dass bei $\phi = 0,57$ ein Phasenübergang erster Ordnung von der fluiden Phase in die kristalline Phase auftritt mit einem relativ großen Dichtesprung von $\Delta\phi = 0,08$. Natürlich haben wir Näherungen gemacht. Numerisch exakte Monte-Carlo Computersimulationen ergeben aber ein ähnliches Szenario mit kleineren Koexistenzdichten, welches in Abbildung 9 gezeigt ist. Der Einfrierübergang ist 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 [7]. Oberhalb eines Volumenbruchs von $\phi_{glas} \approx 0,58$ erstarrt es zu

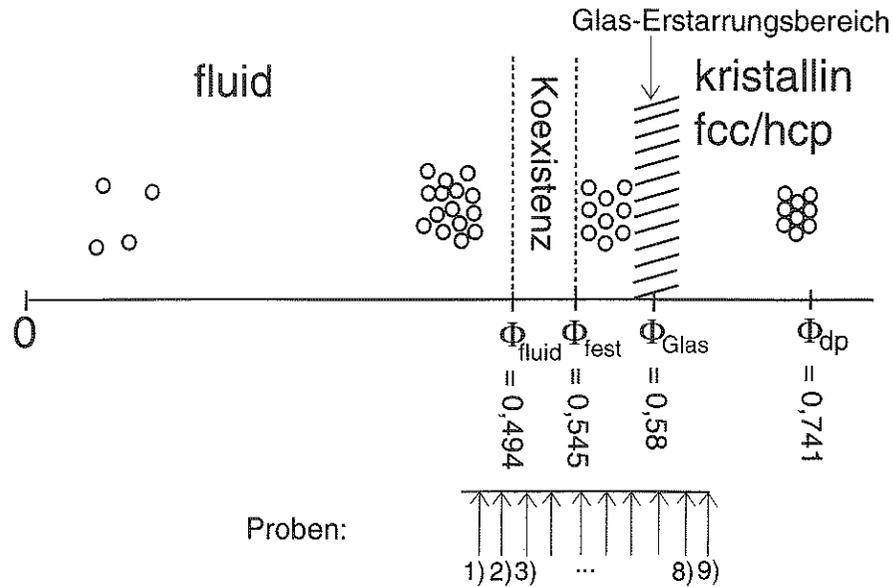


Abb. 9: Phasendiagramm eines Hartkugelsystems als Funktion des Volumenbruchs ϕ und typischen Konfigurationen im fluiden und kristallinen Bereich. Der Glasübergangsdichtebereich ist ebenfalls schraffiert eingezeichnet. Ebenso sind die Volumenbrüche der neun experimentellen Proben von Abbildung 10 eingetragen.

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.

Alle diese mit Hilfe der statistischen Mechanik gewonnenen Eigenschaften des Hartkugelsystems können nun quantitativ an Experimenten mit sterisch-stabilisierten Kolloiden verglichen werden. In Abbildung 10 sind neun Kolloidproben [8] gezeigt, deren Volumenbrüche im interessanten Bereich liegen, in dem man theoretisch den Einfrier- und Glasübergang erwartet. Diese Werte sind auch durch Pfeile in Abbildung 9 gekennzeichnet. Es ergibt sich eine quantitative Übereinstimmung: Der fluid-kristalline Koexistenzbereich ist sehr klar sichtbar, und ebenso erkennt man die glasige Erstarrung für große Volumenbrüche.

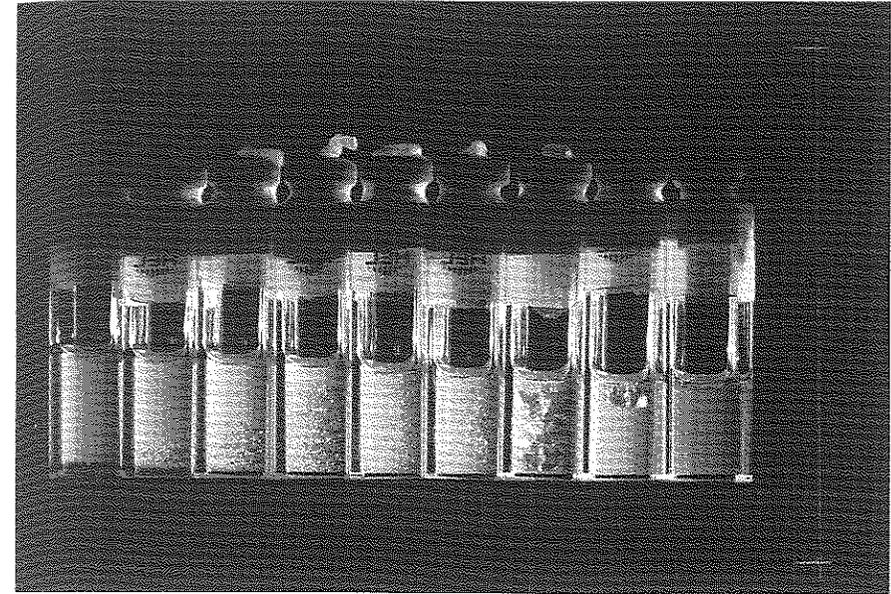


Abb. 10: Neun Proben von sterisch-stabilisierten Kolloiden (PMMA-Kügelchen) für verschiedene Volumenbrüche $\phi = 0,48, 0,50, 0,51, 0,53, 0,55, 0,58, 0,60, 0,62, 0,63$. Die Proben wurden schergeschmolzen, vier Tage lang equilibriert und von links mit weißem Licht bestrahlt. Ein Kristall zeigt sich durch das Auftreten von Bragg-Peaks; eine ungeordnete Phase erscheint uniform und homogen. Die Proben seien von links nach rechts mit den Zahlen 1–9 durchnummeriert (von links nach rechts nimmt der Volumenbruch ϕ zu). Die ganz linke Probe Nr. 1 befindet sich in der fluiden Phase. In den Proben Nr. 2–4 sieht man eine fluid-fest Koexistenz, wobei sich die feste Phase am Gefäßboden befindet. Die Proben Nr. 5–6 zeigen nur die feste Phase, die hier stets polykristallin ist. Dagegen erkennt man in den Proben Nr. 7–9 an der Lösungsmitteloberfläche heterogen-nukleierte Kristalle. Am Gefäßboden in Nr. 8 und 9 sieht man durch das Verschwinden der Braggpeaks eine amorphe, glasartige Phase. Die Phasen stimmen hervorragend mit dem Hartkugelphasendiagramm überein. Nach Pusey und van Megen [8].

Zusammenfassend ist das einfache Modell von harten Kugeln in der Tat gut durch sterisch-stabilisierte Kolloide realisiert. Das Phasendiagramm im Volumen stimmt quantitativ mit den theoretischen Vorhersagen überein. Wir möchten im folgenden noch zwei Situationen diskutieren, die Gegenstand aktueller Forschung sind und ein sehr viel reichhaltigeres Phasendiagramm zeigen.

5. Der Einfrierübergang in einschränkender Geometrie

Während wir im letzten Abschnitt Phasenübergänge in Volumen („bulk“) betrachtet haben, soll nun der Einfluß einer einschränkenden Geometrie auf das Phasendiagramm studiert werden. Als Modell wählen wir nun harte Kugeln, die zwischen zwei parallelen harten, planaren Platten eingesperret sind. Durch eine einfache Einschränkung von Kolloidteilchen zwischen parallelen Glasplatten ist dieses Modell realisiert und motiviert [9, 10]. Der experimentelle Vorteil ist eine direkte Visualisierung der Partikel im (zweidimensionalen) Ortsraum.

Der Plattenabstand H ist eine zusätzliche Variable zusammen mit der Kugeldichte, welche wir im vorliegenden Fall als $\rho_H = N\sigma^3/AH$ schreiben wollen. Ferner definieren wir einen reduzierten Plattenabstand $b \equiv H/\sigma - 1$. Das Modell beinhaltet sowohl den zweidimensionalen Fall harter Scheiben (für $b = 0$) wie auch den dreidimensionalen „bulk“-Fall ($b \rightarrow \infty$). Alternativ formuliert interessiert uns die Frage, wie der Einfrierübergang zwischen zwei und drei Raumdimensionen abläuft.

Das Phasendiagramm als Funktion der beiden Parameter ρ_H und b ist in Abbildung 11 gezeigt [11]. Zunächst ist die dichteste Packung bei gegebenem Plattenabstand b zu diskutieren, welche die obere Schranke für ρ_H festlegt, siehe die gestrichelte Linie in Abbildung 11. Harte Scheiben ($b = 0$) haben als dichtest-gepackte Situation einen zweidimensionalen Dreieckskristall. Im Gegensatz zum dreidimensionalen Problem gibt es hier keine Entartung. Außerdem wurde hierfür der strikt-mathematische Beweis bereits von Gauß gegeben. Für $b > 0$ besteht die dichteste Packung aus einer gewellten Phase („buckling“, (b)), die sich aus versetzten linearen Kugelketten zusammensetzt. Man kann sich diese Situation auch als einen Zweierstapel von versetzten zweidimensionalen Rechteckgittern vorstellen. Erhöht man b weiter, dann geht bei $b = 1/\sqrt{2}$ die gewellte Situation kontinuierlich in zwei versetzte Quadratgitter ($2\square$) über. Für $b > 1/\sqrt{2}$ besteht die dichtestgepackte Situation aus einem gescherten $2\square$ -Gitter mit rautenförmigen Elementarzellen (r). Diese Rautenphase transformiert dann wieder kontinuierlich für $b = \sqrt{2}/3$ in zwei versetzte Dreieckslagen (2Δ). Für noch größere b wird das Szenario immer komplizierter. Neben den normalen Schichtungsphasen $n\square$ und $n\Delta$ sind auch sogenannte Prismenphasen $n\mathcal{P}$ realisiert [12], die man sich als alternierende Folge von ineinander versetzten Prismen vorstellen kann. Wir bemerken noch am Rande, dass die gewellte Phase und auch die Rautenphase entartet sind [11].

Für endliche Dichten sind Resultate aus einer Monte-Carlo Computersimulation in Abbildung 11 gezeigt [11]. Alle Phasen, die die dichteste Packung ausmachen, zusammen mit der fluiden Phase, haben einen endlichen Stabilitäts-

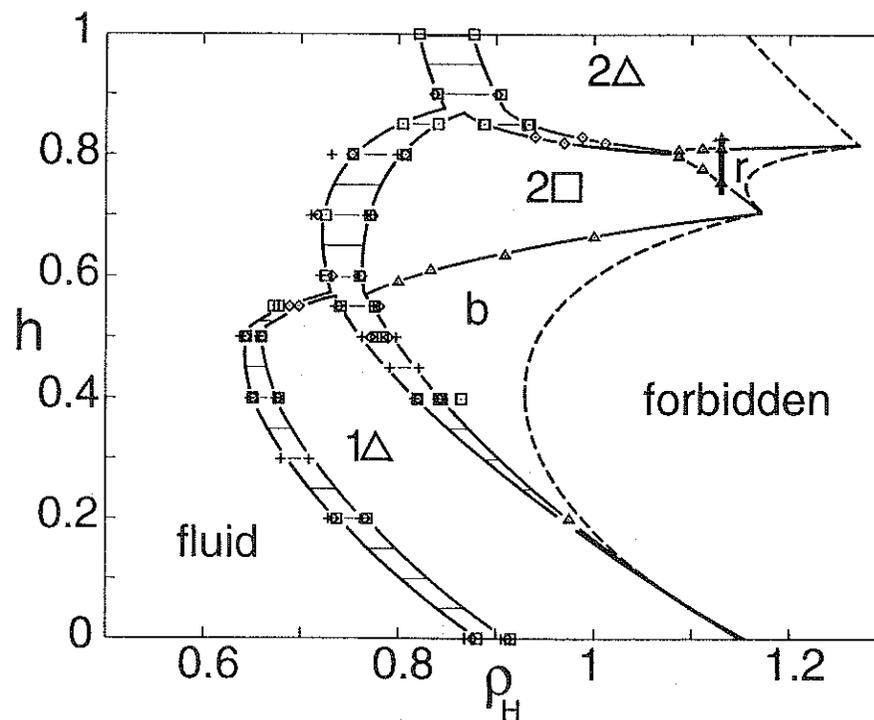


Abb. 11: Das Phasendiagramm von harten Kugeln zwischen harten Platten als Funktion der Dichte ρ_H und des reduzierten Plattenabstands b . Die gestrichelte Linie beschreibt die dichteste Packung. Die Symbole sind Monte-Carlo Ergebnisse für verschiedene Systemgrößen. Die durchgezogenen Linien sind als Interpolation zwischen den Computersimulationsdaten zu verstehen. Man erkennt, den Stabilitätsbereich der fluiden Phase sowie der verschiedenen kristallinen Phasen 1Δ , b , $2\square$, r und 2Δ . Der Koexistenzbereich ist durch Verbindungslinien gekennzeichnet. Nach Schmidt und Löwen [11].

bereich. Zwischen den Phasen passieren Phasenübergänge erster Ordnung. *A priori* könnte der $1\Delta \rightarrow b$ und $2\square \rightarrow r$ Übergang auch zweiter Ordnung sein, da keine Symmetrieänderung vorliegt. Dies ist aber nicht der Fall, obwohl der relative Dichtesprung extrem klein ausfällt. Die Prismenphasen wurden in Abbildung 11 für $b \approx 1$ nicht eingezeichnet.

Zusammenfassend führt der Wettstreit zwischen zwei Längenskalen, nämlich mittlerem Teilchenabstand und Plattenabstand, zu ganzen Kaskaden von Schichtungsübergängen. Das Phasendiagramm wird wesentlich komplexer. Im Experiment sind alle oben diskutierten Phasen entdeckt worden [9, 10, 12]; ein typisches Bild für eine Prismenphase sieht man beispielsweise in Abbildung 12. Eine volle quantitative experimentelle Verifikation der Modelldaten steht allerdings noch aus.

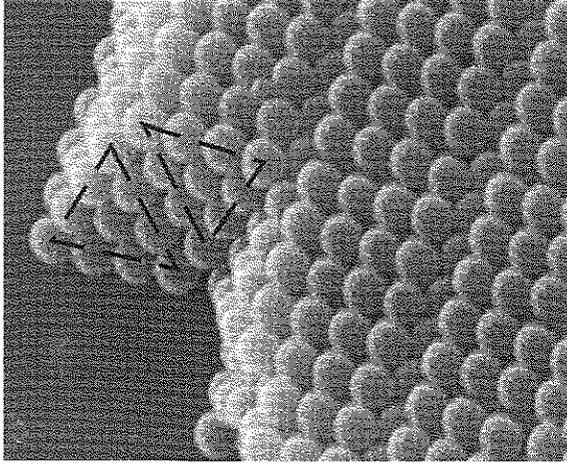


Abb. 12: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer $4\mathcal{P}$ Prismenphase für monodisperse Kolloide zwischen Platten. Die dreieckigen Grundflächen der Prismen sind ebenfalls eingezeichnet. Im vorliegenden Fall besteht das Dreieck aus $n = 4$ Kugellagen. Nach Neser *et al.* [12].

6. Das Phasendiagramm von Sternpolymeren

Im Fall weicher repulsiver Potentiale ist das bulk-Phasendiagramm komplizierter als für harte Kugeln, weil es von mehreren Parametern abhängt. Dabei können sowohl andere Kristallgitter, aber auch neuartige Schmelzeffekte entstehen. Dies wird im folgenden anhand der ultra-weichen Wechselwirkung zwischen Sternpolymeren verdeutlicht.

Sternpolymere bestehen aus einem mikroskopischen zentralen Kern, an dem f lineare Polymerketten chemisch gebunden sind [13]. Die Armanzahl f bestimmt den Weichheitsgrad des Sterns: Für $f = 1,2$ hat man es mit linearen Polymeren zu tun, während für $f \rightarrow \infty$ sich wieder der Kolloidfall von harten Kugeln ergibt. Sternpolymere bilden also ein Hybrid zwischen Polymeren und Kolloiden. Die typische Ausdehnung eines einzelnen Sterns ist durch seinen Koronadurchmesser σ bestimmt, welcher die Ausdehnung der Monomere beschreibt.

Um die effektive Wechselwirkung zwischen zwei Sternen zu erhalten, greifen wir auf Skalierungsargumente zurück [14, 15]. Für kleine Abstände r zwischen den Sternzentren, $r < \sigma$, sagt die Skalentheorie für halbverdünnte Polymerschmelzen ein Potential $-k_B T f^{3/2} \ln(r/\sigma)$ voraus. Der numerische Vorfaktor kann anhand des bekannten Falls für $f = 1,2$ zu $\frac{5}{18}$ fixiert werden. Für große

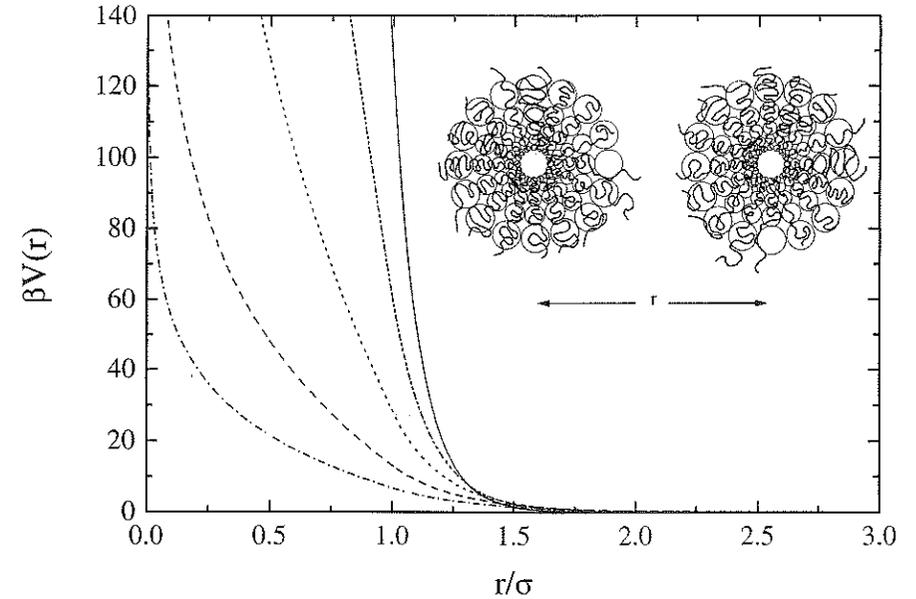


Abb. 13: Das reduzierte Potential $\beta V(r) \equiv V(r)/k_B T$ zwischen zwei Sternpolymeren mit Zentrenabstand r für verschiedenen Armanzahlen $f = 18, 32, 64, 128, 256$ (von unten nach oben).

Abstände $r \gg \sigma$ zerfällt die Wechselwirkung exponentiell [16]. Die Zerfallslänge ist durch den äußersten Blobdurchmesser gegeben [17]. Wenn wir eine Yukawaform annehmen und für $r = \sigma$ beide Potentialausdrücke glatt zusammenstückeln, dann führt das auf das folgende Paarpotential [18] zwischen den Sternen:

$$V(r) \equiv V_{SP}(r) = \begin{cases} \frac{5}{18} k_B T f^{3/2} \left[-\ln\left(\frac{r}{\sigma}\right) + \frac{1}{1 + \sqrt{f}/2} \right] & \text{für } r \leq \sigma \\ \frac{5}{18} k_B T f^{3/2} \frac{\sigma}{1 + \sqrt{f}/2} \frac{\exp(-\sqrt{f}(r - \sigma)/2\sigma)}{r} & \text{für } r > \sigma \end{cases} \quad (10)$$

Dieses Potential wurde sowohl durch Neutronenstreuendaten an 18-Arm-Sternlösungen [18] wie auch durch Messungen der elastischen Module an mizellaren Kristallen [19] quantitativ bestätigt. In Abbildung 13 ist $V_{SP}(r)$ für verschiedene Armanzahlen gezeigt. Für $f \rightarrow \infty$ erhält man wieder das Hartkugelpotential (1), für kleine f dagegen können sich die Sterne stark durchdringen. Eventuell ist der Koronadurchmesser σ selbst wieder dichteabhängig. Für unsere theoretischen Untersuchungen spielt das aber keine Rolle, weil σ nur die Längenskala setzt.

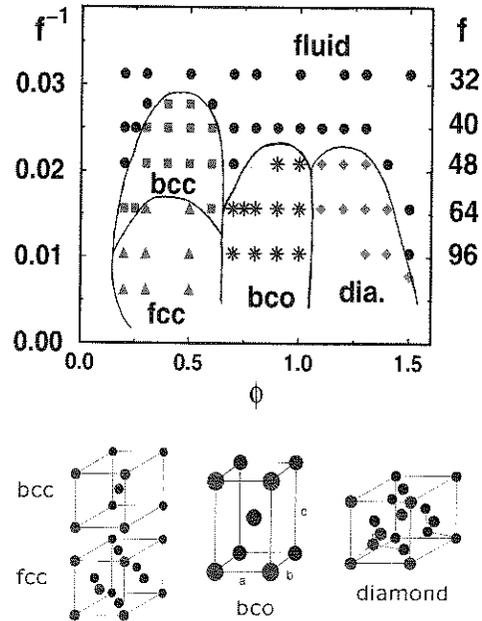


Abb. 14: Phasendiagramm für Sternpolymerlösungen als Funktion der reduzierten Zentrendichte ϕ und der Armanzahl f bzw. der inversen Armanzahl $1/f$. Die Koexistenzbereiche sind sehr klein und nicht aufgelöst. Die einzelnen zugrundeliegenden Kristallgitter sind ebenfalls gezeigt.

Monte-Carlo-Berechnungen [20] für das Phasendiagramm von diesem ultraschleichen Potential (10) sind in Abbildung 14 gezeigt. Es gibt zwei variierbare Parameter: die Dichte ρ und die Armanzahl f . Die Temperatur skaliert heraus, weil die Wechselwirkung ebenfalls mit $k_B T$ skaliert. Wir schreiben die Dichte wieder als Volumenbruch, $\phi = \pi \rho \sigma^3 / 6$. (Natürlich kann im betrachteten durchdringbaren Fall $\phi > \phi_{dp}$ gelten.) Man erkennt in Abbildung 14, daß für kleine Armanzahlen die Sternpolymerlösung nicht in ein regelmäßiges Gitter einfriert, auch nicht für sehr hohe Dichten. Nur oberhalb einer kritischen Armanzahl $f_c \approx 36$ tritt Kristallisation auf. Dabei gibt es verschiedene kristalline Gitter: kubisch-flächenzentriert (*fcc*), kubisch-innenzentriert (*bcc*), quaderförmig-innenzentriert (*bco*) und diamantartig (*diamond*). Es ist bemerkenswert, dass durch ein radialsymmetrisches Paarpotential die *anisotrope* kristalline *bco*-Struktur begünstigt werden kann. Ein interessantes Verhalten bekommt man für $f \approx 48$: Bei einer Dichteerhöhung gefriert das System zunächst in ein *bcc*-Gitter, dies transformiert sich bei weiterer Dichteerhöhung in ein *fcc*-Gitter, dieses Gitter *schmilzt wiederum* („reentrant melting“) bei weiterer Komprimierung, um dann wieder neu in die *bco*-Phase und schließlich in die Dia-

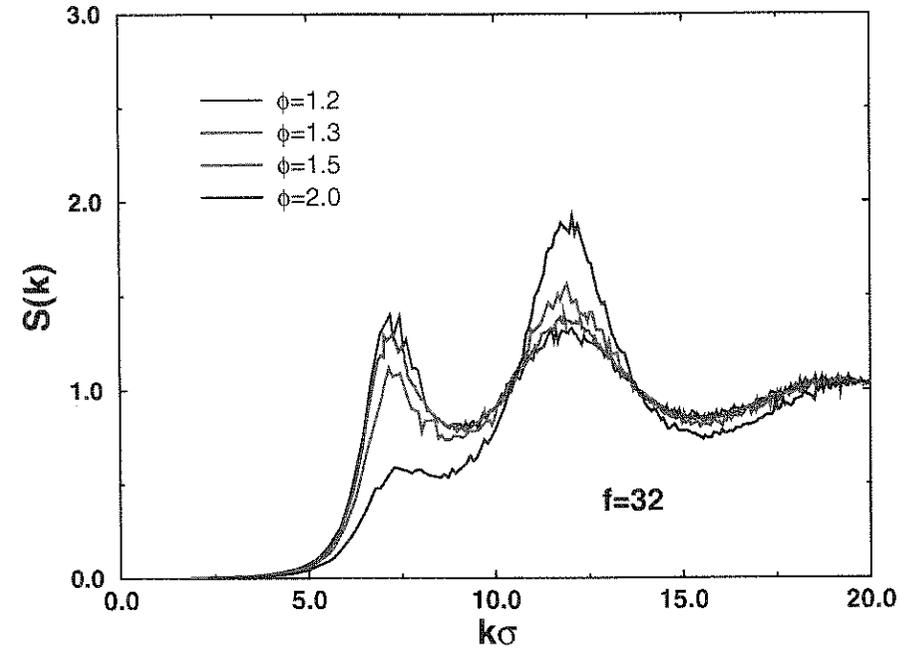


Abb. 15: Zentren-Zentren Strukturfaktor $S(k)$ für Sternpolymerlösungen ($f = 32$) als Funktion vom Wellenvektor k . Es sind verschiedene Dichten gezeigt. Bei hohen Dichten gibt es einen erhöhten zweiten Peak.

mantstruktur zu transformieren. Die wiedergeschmolzene fluide Phase zeigt einen ungewöhnlichen Zentrenstrukturfaktor, der in Abbildung 15 für $f = 32$ und verschiedene Dichten gezeigt ist: Der zweite Peak wächst auf Kosten des ersten bei Komprimierung des Systems. Dies weist auf die Existenz von mehreren Längenskalen hin. Eine experimentelle Überprüfung und Verifikation all dieser theoretischen Resultate steht allerdings noch aus.

7. Zusammenfassung

Kolloide sind exzellente Realisierungen von einfachen Modellen der statistischen Mechanik, an denen man gezielt die *Prinzipien* der verschiedenartigsten Phasenübergänge untersuchen kann. Ihr großer Vorteil im Vergleich mit molekularen Substanzen besteht darin, dass man ihre Wechselwirkungen maßschneidern und sie kontrolliert geometrisch einschränken kann. Damit ergeben sich neue reichhaltige Phasenübergänge mit ganzen Sequenzen oder Kaskaden von fest-fest-Phasentransformationen.

Als Ausblick ist anzumerken, dass auch attraktive effektive Wechselwirkungen wichtig werden können, zum Beispiel in einer nicht-indexangepaßten Suspension oder in Mischungen von Kolloiden und nichtadsorbierenden Polymerknäueln. Dadurch können gas-flüssig [21, 22] und isostrukturelle fest-fest Übergänge [23, 24], aber auch thermodynamisch stabile einkomponentige Quasikristalle [25] induziert werden.

Literatur

- [1] P. N. Pusey, in: *Liquids, Freezing and the Glass Transition*, herausgegeben von J. P. Hansen et al, North-Holland, Amsterdam, 1991.
- [2] See e. g. J. P. Hansen and I. R. McDonald, „*Theory of Simple Liquids*“, 2d edition (Academic Press, London 1986).
- [3] H. Löwen, *Physics Reports* **237**, 249 (1994).
- [4] M. P. Allen and D. J. Tildesley, „*Computer Simulation of Liquids*“ (Clarendon Press, Oxford, 1989).
- [5] B. Cipra, *Science* **281**, 1267 (1998).
- [6] P. G. Bolhuis, D. Frenkel, S.-C. Mau, D. A. Huse, *Nature* **388**, 235 (1997).
- [7] Dies gilt strenggenommen nicht für monodisperse Kugeln. Man benötigt eine kleine Radienpolydispersität, um die Kristallnukleation für lange Zeiten zu verhindern.
- [8] P. N. Pusey, W. van Meegen, *Nature* **320**, 340 (1986).
- [9] D. H. Van Winkle, C. A. Murray, *Phys. Rev. A* **34**, 562 (1986); C. A. Murray, W. O. Sprenger, R. A. Wenk, *Phys. Rev. B* **42**, 688 (1990).
- [10] S. Nesper, T. Palberg, C. Bechinger, P. Leiderer, *Progr. Colloid Polym Science* **104**, 194 (1997).
- [11] M. Schmidt, H. Löwen, *Phys. Rev. Letters* **76**, 4552 (1996); *Phys. Rev. E* **55**, 7228 (1997); H. Löwen, M. Schmidt, *Progr. Colloid Polym Science* **104**, 81 (1997).
- [12] S. Nesper, C. Bechinger, P. Leiderer, T. Palberg, *Phys. Rev. Letters* **79**, 2348 (1997).
- [13] G. S. Grest, L. J. Fetters, J. S. Huang, D. Richter, *Advances in Chemical Physics*, Volume XCIV, 67 (1996).
- [14] T. A. Witten, P. A. Pincus, M. E. Cates, *Europhys. Lett.* **2**, 137 (1986).
- [15] T. A. Witten, P. A. Pincus, *Macromolecules* **19**, 2509 (1986).
- [16] O. Mondain-Monval, A. Espert, P. Omarjee, J. Bibette, F. Leal-Calderon, J. Philip, J.-F. Joanny, *Phys. Rev. Letters* **80**, 1778 (1998).
- [17] M. Daoud, J. P. Cotton, *J. Physique* **43**, 531 (1982).
- [18] C. N. Likos, H. Löwen, M. Watzlawek, B. Abbas, O. Jucknischke, D. Richter, *Phys. Rev. Letters* **80**, 4450 (1998).
- [19] J. Buitenhuis, S. Förster, *J. Chem. Phys.* **107**, 262 (1997).
- [20] M. Watzlawek, C. N. Likos, H. Löwen, *Phys. Rev. Letters* **82**, 5289 (1999).
- [21] W. Poon, P. Pusey, H. Lekkerkerker, *Physics World*, April 1996, Seite 27.
- [22] H. Löwen, *Physica A* **235**, 129 (1997).
- [23] P. Bolhuis, D. Frenkel, *Phys. Rev. Letters* **72**, 2211 (1994).
- [24] C. N. Likos, Z. Nemeth, H. Löwen, *J. Phys. (Condensed Matter)* **6**, 10965 (1994).
- [25] A. R. Denton, H. Löwen, *Phys. Rev. Letters* **80**, 469 (1998).