

Physik mit kolloidalen Suspensionen

Kleine Kügelchen in Lösung eignen sich als maßgeschneiderte Modellsysteme

Clemens Bechinger

Kolloidale Suspensionen, d. h. wohldefinierte, mesoskopische Teilchen, die in einer Flüssigkeit dispergiert sind, werden bereits seit vielen Jahren erfolgreich als Modellsysteme für die Erforschung struktureller und dynamischer Eigenschaften kondensierter Materie, aber auch im Bereich der statistischen Physik eingesetzt. Insbesondere bei der Untersuchung von Systemen, in denen Vielteilcheneffekte eine wichtige Rolle spielen und Computersimulationen aufgrund der betrachteten Systemgröße an ihre Grenzen stoßen, bieten kolloidale Systeme eine vielversprechende experimentelle Alternative und sind daher zu einem wichtigen Forschungsgegenstand geworden.

Als Kolloide bezeichnet man Systeme, in denen kleine Teilchen einer bestimmten Substanz in einer anderen dispergiert sind. Dabei können sowohl die Teilchen als auch das Dispersionsmedium in unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen: Rauch besteht beispielsweise aus festen und ein Aerosol aus flüssigen Teilchen, die jeweils in einem Gas dispergiert sind. Milch oder Blut dagegen bestehen aus flüssigen Teilchen, die ebenfalls in einem flüssigen Medium dispergiert sind, während etwa Farben und Lacke häufig aus festen Teilchen bestehen, die in einer Flüssigkeit verteilt sind. Kolloidale Teilchen sind einerseits groß gegenüber den Molekülen des Lösungsmittels, sodass dieses als homogener Hintergrund betrachtet werden kann. Andererseits müssen die Teilchen hinreichend klein sein, damit ihre Bewegung durch die Brownsche Molekularbewegung und nicht durch die Schwerkraft dominiert wird. Tatsächlich lassen sich diese Bedingungen für einen relativ weiten Größenbereich erfüllen, sodass die Größe von kolloidalen Teilchen nicht sehr scharf definiert ist. Üblich sind Abmessungen von einigen 10 Nanometern bis zu einigen Mikrometern. Kolloidale Suspensionen unterscheiden sich in ihren Eigenschaften deutlich von einfachen Flüssigkeiten. Je nach Wechselwirkung und Konzentration der Teilchen (wir kommen auf diesen Punkt gleich noch zu sprechen) lassen sich die Eigenschaften kolloidaler Suspensionen für verschiedenste Anwendungen maßschneidern. Entsprechend groß ist das Interesse der Industrie an derartigen „komplexen“ Flüssigkeiten, mit denen sich beispielsweise die Farbe von Anstrichen oder die Viskosität von Schmierölen gezielt verändern



Abb. 1: Kolloidale Suspensionen eignen sich hervorragend zur Modellierung von Experimenten aus dem Bereich der Festkörper- oder der statistischen Physik. Gezeigt ist die optische Aufnahme einer kolloidalen Suspension aus Polystyrolteilchen (Durchmesser 842 nm), die in einer keilförmigen Glaszelle kristallisiert wurde. Mit zunehmendem Plattenabstand (von links nach rechts) werden verschiedene Phasen beobachtet, die aufgrund von Bragg-Reflexionen zu unterschiedlichen Farben führen.

lässt. Ein weiterer wichtiger Aspekt kolloidaler Suspensionen – und auf diesen wollen wir uns im Folgenden konzentrieren – ist deren Einsatz als Modellsystem für Vorgänge in Festkörpern bzw. Flüssigkeiten oder allgemein in der statistischen Physik (Abb. 1). Im Vergleich zu atomaren Systemen gelten für Kolloide allerdings deutlich größere Längen- und Zeitskalen (typische Relaxationszeiten liegen im Millisekundenbereich). Kolloide sind daher optischen Messmethoden wie Lichtstreuung, aber auch einer mikroskopischen Beobachtung direkt zugänglich.

Makromoleküle mit maßgeschneiderter Wechselwirkung

Die Eigenschaften eines Systems hängen entscheidend von der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilchen ab, aus denen es sich zusammensetzt. Im Unterschied zu atomaren Systemen, in denen die elektronischen Eigenschaften die Wechselwirkung festlegen, lässt sich die Wechselwirkung in kolloidalen Systemen geradezu maßschneidern. Da van-der-Waals-Kräfte in den meisten Kolloid-Systemen zu einer irreversiblen Anziehung und Koagulation der Suspension führen würden, versucht man, diese durch verschiedene Maß-

Priv.-Doz. Dr. Clemens Bechinger, Fachbereich Physik, Fach M676, Universität Konstanz, 78457 Konstanz – Festvortrag anlässlich der Verleihung des Walter-Schottky-Preises 2000 auf der Frühjahrstagung in Regensburg

nahmen zu stabilisieren. Bei der „sterischen Stabilisation“ werden die Kolloidteilchen beispielsweise mit kurzen Polymerfäden überzogen. Diese ragen aufgrund ihrer Oberflächenenergie einige Nanometer in das Lösungsmittel hinein. Kommen sich zwei Teilchen sehr nahe, so überlappen die Polymerfäden, bevor sich die Kugeln selbst berühren können. Dieser Überlapp führt aber zu einer starken entropischen Abstoßung, weil dann den Polymeren weniger Konfigurationsraum zur Verfügung steht. Die Stabilisierung kolloidaler Partikel kann auch über elektrische Oberflächenladungen erfolgen, die zu einer relativ langreichweitigen Abstoßung führen. Ein Beispiel für ein solches System sind Polystyrolteilchen, deren Oberflächen mit sauren Sulfatgruppen terminiert sind. In wässriger Umgebung lösen sich diese teilweise ab und führen zu einer negativen Oberflächenladung der Teilchen. Da die Teilchen von den abdissoziierten positiven Gegenionen umgeben sind, lässt sich deren Wechselwirkung in sehr guter Näherung durch ein abgeschirmtes Coulomb-Potential beschreiben:

$$\Phi(r) = \frac{(Z \times e)^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left(\frac{\exp(\kappa R)}{1 + \kappa R} \right)^2 \frac{\exp(-\kappa r)}{r}$$

Dabei ist $Z \times e$ die effektive Oberflächenladung der Kolloidteilchen, ϵ die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und κ die inverse Abschirmlänge. Letztere lässt sich durch Zugabe von weiteren Ionen in das Lösungsmittel innerhalb weiter Bereiche variieren und spielt damit gewissermaßen die Rolle einer „Temperatur“.

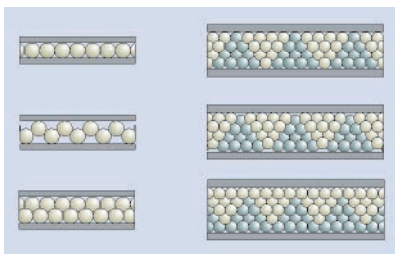


Abb. 2:
 ► Links: Beim „Buckling-Übergang“ zwischen hexagonaler Monolage 1Δ (oben) und zwei Monolagen mit quadratischer Symmetrie (2□, unten) ist die Buckling-Phase b (Mitte) die Anordnung mit der höchsten Packungsdichte.
 ► Rechts: Erweiterung des Buckling-Prinzips zu größeren prismenförmigen Einheiten (durch unterschiedliche Grautöne gekennzeichnet). Von oben nach unten ist der Übergang von 4□ über die so genannte Prismenphase nach 5□ zu sehen.

Im Folgenden zeige ich anhand von drei Beispielen aus sehr unterschiedlichen Bereichen, wie sich kolloidale Suspensionen als Modellsysteme gewinnbringend einsetzen lassen. In den ersten beiden Beispielen wollen wir uns mit der Kristallisation zwischen zwei und drei Dimensionen beschäftigen. Dies ist einerseits im Zusammenhang mit der Frage nach dichtesten Kugelpackungen von Interesse, andererseits ist die Kristallisation von Teilchen auf einer Oberfläche für Fragen des Schichtwachstums von großer Bedeutung. Im letzten Beispiel werde ich noch kurz auf die Diffusion von Teilchen in eindimensionalen Strukturen zu sprechen kommen.

Dichteste Kugelpackungen

Kugelpackungen sind uns aus dem täglichen Leben wohlvertraut. Tennisbälle zum Beispiel kauft man üblicherweise in stangenförmig angeordneten, so genannten wurstförmigen Packungen, Orangen werden auf den Obstmärkten häufig als dreidimensionale Gebilde angeordnet. Tatsächlich ist das ursprünglich von Kepler im Jahre 1611 formulierte Packungsproblem [1],

d. h. die Frage, in welcher räumlicher Anordnung sich Objekte gleicher Größe bei höchster Raumerfüllung anordnen lassen, eines jener 23 berühmten Probleme, die von dem großen Mathematiker David Hilbert im Jahre 1900 während eines Kongresses in Paris als die zu seiner Zeit wichtigsten unbewiesenen mathematischen Probleme identifiziert wurden.

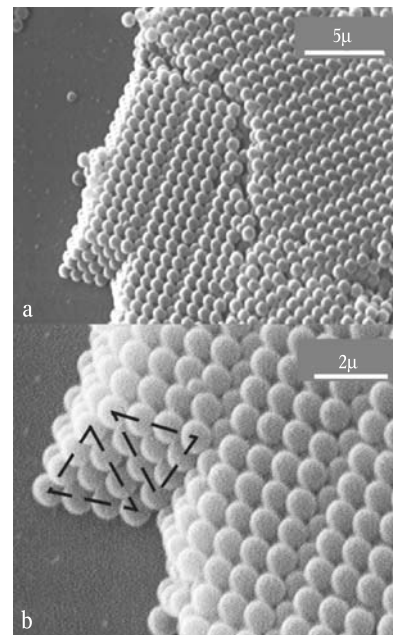


Abb. 3:
 Elektronenmikroskop-Aufnahme der 4P-Phase.
 ► a) Deutlich zu sehen sind die für diese Phase charakteristischen linienförmigen Muster.
 ► b) In der Detailvergrößerung verdeutlichen die gestrichelten Linien die prismenförmigen Untereinheiten, aus denen die Prismenphase aufgebaut ist.

Schon 1876 konnte Gauß beweisen, dass sich mit einer kubisch flächenzentrierten (fcc) Anordnung von Kugeln (und deren Ableitungen, d. h. der hexagonal dichtesten und der zufällig geschichteten dichtesten Packung) die höchste Packungsdichte ($\approx 0,740$) aller *periodisch* angeordneten, d. h. kristallinen Strukturen erzielen lässt [2]. Dies schließt allerdings nicht aus, dass andere, nicht-kristalline Anordnungen mit einer höheren Packungsdichte existieren. Ordnet man Kugeln beispielsweise in einer tetraedrischen Geometrie an, so lässt sich damit lokal sehr wohl eine höhere Packungsdichte, nämlich 0,779 erreichen. Entsprechend ließe sich mit einer Packung, die ausschließlich oder zum größten Teil aus solchen Tetraeder-Anordnungen besteht, die kubisch-flächenzentrierte Packungsdichte übertreffen. Allerdings lässt sich ein dreidimensionaler Raum nicht lückenlos mit Tetraedern füllen, was schließlich zu einer geringeren Packungsdichte führt (tatsächlich handelt es sich bei der fcc-Struktur und deren Ableitungen um eine Kombination von Tetraedern und Oktaedern). Erst kürzlich (nahezu 400 Jahre nach Kepler) gelang es T. Hales, in einem sehr aufwändigen, mathematisch strengen Beweis zu zeigen, dass die fcc-Packung die dichteste aller möglichen Kugelpackungen im dreidimensionalen Raum ist, während alle anderen Packungsmöglichkeiten zwangsläufig zu einer geringeren Raumerfüllung führen¹⁾. Die Situation wird noch erheblich komplizierter, wenn wir finite Kugelpackungen, d. h. dreidimensionale Systeme, die durch Wände begrenzt sind, betrachten. Selbst im weniger komplizierten 2D-Fall lassen sich die meisten finiten Kugelpackungen nur mit Hilfe aufwändiger numerischer Verfahren berechnen.

Alternativ lassen sich Packungsprobleme mithilfe kolloidaler Suspensionen studieren. Aufgrund der Brownschen Bewegung der Partikel können diese sehr rasch den ihnen zugänglichen Konfigurationsraum ab-

1) Damit widersetzte sich dieses Problem den Lösungsversuchen der Mathematiker sogar etwas länger als die ungleich berühmtere „letzte Fermatsche Vermutung“.

tasten und dabei einen Zustand minimaler Energie einnehmen. Für den Fall, dass der Druck innerhalb des Systems groß genug ist, können wir erwarten, dass die Partikel einen Zustand höchster Packungsdichte einnehmen. Dieser lässt sich anschließend mit verschiedenen Mikroskopietechniken untersuchen.

Schon Anfang der achtziger Jahre hat man mit Kolloiden die Strukturbildung von Kugeln zwischen zwei leicht gegeneinander verkippten Glasplatten (Keilgeometrie) untersucht. Für den Fall, dass der Winkel zwischen den Platten sehr klein ist, lässt sich besonders einfach der Übergang von zwei- zu dreidimensionalen Strukturen beobachten [3, 4]. Ist der Abstand der Glasplatten gleich dem Durchmesser der Kolloide, bildet sich eine Monolage mit einer (111)-Orientierung, d. h. mit hexagonaler Symmetrie aus. Wird nun der Abstand zwischen den Platten vergrößert, beobachtet man eine Doppellage mit quadratischer, d. h. (100)-Orientierung. Allgemein findet man die folgende Sequenz morphologischer Phasenübergänge:

$$n \Delta \rightarrow (n+1) \square \rightarrow (n+1) \Delta,$$

wobei n die Anzahl der Monolagen ist und die Symbole Δ bzw. \square für Lagen mit hexagonaler bzw. quadratischer Symmetrie stehen. Gemäß dieser Gleichung findet man also für kleine Abstände eine hexagonal angeordnete Monolage, die für größere Abstände in eine doppellagige quadratische Struktur übergeht, usw.

Dieser Wechsel zwischen hexagonaler und quadratischer Symmetrie lässt sich verstehen, wenn man berücksichtigt, dass eine fcc-Packung sowohl hexagonale (111) als auch quadratische (100) Facetten mit jeweils leicht unterschiedlichen Abständen der Gitterebenen besitzt. Um nun bei unterschiedlichen Plattenabständen eine maximale Packungsdichte zu gewährleisten, ist es je nach lokaler Zellenhöhe günstiger, die (111)- oder die (100)-Facette parallel zu den Zellwänden auszurichten. Theoretische Arbeiten sagen für harte Kugeln im Bereich zwischen 1Δ und $2\square$ einen zusätzlichen Packungsmechanismus voraus. Bei diesem so genannten *Buckling-Übergang* werden unter dem Einfluss lateraler Kräfte einzelne Reihen von Partikeln in der hexagonalen Packung in vertikaler Richtung etwas ausgeleitet, was laut Monte-Carlo-Simulationen eine wesentlich höhere Packungsdichte ermöglichen sollte [5] (Abb. 2a). Mit Hilfe kolloidaler Suspensionen konnten wir diesen Buckling-Übergang erstmals experimentell nachweisen. Außerdem gelang uns der Nachweis, dass das Buckling-Prinzip auch bei höheren Plattenabständen einen Packungsvorteil liefert [6, 7].

Dazu haben wir zunächst eine Suspension von harten Polystyrolkugeln mit einem Durchmesser von 837 nm und einem Volumenanteil von ca. 10 % zwischen zwei Glasplatten pipettiert und den Keil anschließend verklebt. Aufgrund von Kapillarkräften stellt sich in derart präparierten Zellen ein Keilprofil ein, dessen Verlauf sich durch interferometrische Methoden exakt vermessen lässt. Aus den Zellen verdampft langsam Wasser, was einen Fluss in der Zelle zum Rand hin ermöglicht, der einen Dichtegradienten in den Teilchen erzeugt. Erreicht die Konzentration am Rand die Kristallisationsgrenze, so bilden sich Kristallite aus, die mit digitaler Videomikroskopie oder nach Separation der beiden Platten mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht werden können.

Abbildung 3a zeigt eine REM-Aufnahme im Übergangsbereich zwischen 4Δ und $5\square$, auf der deutlich ein

streifenförmiges Muster zu erkennen ist. Die Oberflächen der Kristallite entsprechen (100)-Ebenen, die nach jeweils vier Partikeln durch eine etwas zurückgesetzte Reihe unterbrochen sind. Abbildung 3b zeigt ein Detail der gleichen Aufnahme, in der die Struktur von der Seite zu sehen ist. Dabei wird deutlich, dass die Struktur aus prismenförmigen Untereinheiten (Kantenlänge jeweils vier Partikel) aufgebaut ist, die gegeneinander um jeweils 180 Grad verdreht sind. Ein Vergleich mit Abb. 2b zeigt, dass es sich dabei um eine erweiterte Buckling-Phase (im Folgenden wird diese als Prismenphase P bezeichnet) mit $n=4$ handelt. Zusätzlich wurden auch Prismenphasen mit $n \leq 8$ gefunden.

Um die Ursache für das Auftreten dieser Prismenphase besser zu verstehen, haben wir deren Packungsdichte sowie die der hexagonalen und quadratischen Phasen berechnet und als Funktion der Zellenhöhe z aufgetragen (Abb. 4). Die Symbole bezeichnen dabei

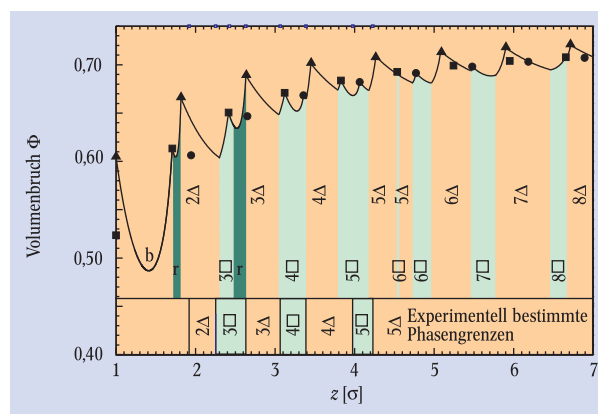


Abb. 4: Berechnete Packungsdichte als Funktion der Zellenhöhe z . Die verschiedenen Symbole (\blacksquare , \blacktriangle , \bullet) kennzeichnen die Plattenabstände, bei denen die entsprechenden Phasen (\square , Δ , P) perfekt in die Zelle passen. Mit **b** ist der Buckling-Übergang, mit **r** die rhombische (hier nicht diskutierte) Phase bezeichnet.

genau die Stellen, an denen die entsprechenden Phasen optimal in die jeweiligen Zellenhöhen passen. Rechts und links von der jeweiligen Zellenhöhe z fallen die entsprechenden Packungsdichten sehr schnell ab. Unter der Annahme, dass das von uns untersuchte System die Packungsdichte für jeden Plattenabstand maximiert, erhält man aus Abb. 4 eine Vorhersage bezüglich der Strukturfolge in einer Keilgeometrie als Funktion der lokalen Zellenhöhe z :

$$1\Delta, 1b, 2\square, 2r, 2\Delta, 2P, 3\square, 3P, 3\Delta, 3P, 4\square, 4P, 4\Delta, 4P, \dots$$

Diese Strukturfolge ist bis auf das Auftreten der ersten 3P-Phase identisch mit unseren Beobachtungen und belegt im Nachhinein, dass in unseren Experimenten tatsächlich die Packungsdichte der Kolloidpartikel maximiert wird.

Lichtinduzierte Phasenübergänge

Ungeordnete Systeme lassen sich in unterschiedlicher Art und Weise in einen geordneten Zustand überführen. Beispielsweise geschieht dies dadurch, dass die Temperatur des Systems erniedrigt wird. Alternativ lässt sich Ordnung auch durch ein externes periodisches Potential induzieren, welches die Partikel auf periodischen Plätzen lokalisiert. Hierdurch werden thermische Fluktuationen in bestimmten Raumrichtungen

stärker gedämpft, was schließlich zur Ausbildung langreichweitiger Dichtemoden, d. h. zu einer periodischen Anordnung der Teilchen führt. In gewisser Weise entspricht diese Situation der eines Adsorbates auf einer kristallin geordneten Oberfläche: Durch die kristalline Anordnung der Substratome wird ein periodisches Potential erzeugt, welches beispielsweise zu einem epiktatischen Aufwachsen der Adsorbatatome führt.

Tatsächlich lässt sich eine sehr ähnliche Situation auch in kolloidalen Systemen erzeugen. Hierzu haben wir eine Suspension elektrisch geladener, $3\ \mu\text{m}$ großer Polystyrolpartikel (diese entsprechen den Adsorbatatomen) in eine flache Zelle aus Quarzglas gefüllt. Das periodische Substratpotential wird durch zwei von oben in die Zelle eingestrahlte, leicht gegeneinander verkippte Laserstrahlen erzeugt (Abb. 5). Aufgrund des dabei erzeugten Interferenzgitters werden die Kolloidteilchen polariert und erfahren eine Kraft, die sie in die Bereiche höchster Laserintensität treibt [8]. Die Lichtkräfte, die u. a. auch in der Biologie bei optischen Pinzetten zum Einsatz kommen, betragen typischerweise einige Nanonewton und bilden in unserem Fall ein eindimensionales

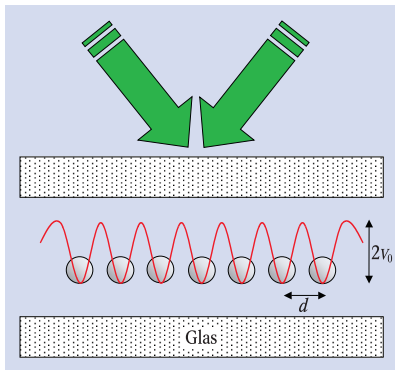


Abb. 5: Schema der Probenzelle. Zwei von schräg oben einfallende Laserstrahlen (grün, $\lambda=532\ \text{nm}$, Leistung = $2\ \text{W}$) erzeugen in der Probenebene ein Interferenzgitter. Dieses führt zu einem eindimensionalen, periodischen Potential (rot), das auf die Kolloidteilchen wirkt.

waschbrettartiges Potential für die Teilchen:

$$V(x) = -V_0 (1 + \cos(2\pi x/d)),$$

wobei die Amplitude V_0 proportional zur eingestrahlten Lichtintensität I ist und d den Abstand der Interferenzlinien bezeichnet. Zusätzlich erfahren die Teilchen aufgrund von Lichtstreuung einen Lichtdruck, der sie leicht gegen die untere Glasplatte der Probe presst. Dieser Druck gewährleistet, dass vertikale Teilchenbewegungen weitgehend unterdrückt werden, d. h. dass wir es tatsächlich mit einem zweidimensionalen System zu tun haben. Um diesen Druck unabhängig von der Potentialtiefe V_0 zu machen, wird mit einem $\lambda/2$ -Plättchen die Polarisation eines der beiden interferierenden Strahlen verdreht. Auf diese Weise lässt sich V_0 verändern, ohne die Gesamtintensität der Laserstrahlen zu variieren [9]. Natürlich ist ein eindimensionales, periodisches Potential eine Vereinfachung gegenüber einem üblicherweise zweidimensionalen Potential eines atomaren Substrates. Allerdings hat unser System den Vorteil, dass die Stärke des Partikel-Substrat-Potentials kontinuierlich verändert werden kann. Dies ist in atomaren Systemen in der Regel nicht möglich.

Wir haben die Zelle von unten mit einem inversen Mikroskop beobachtet, das mithilfe eines Computers beispielsweise die Mittelpunkte der Teilchen identifiziert. Hieraus lassen sich verschiedene Größen wie die mittlere Einzelpartikeldichte oder die Paarkorrelationsfunktion ermitteln, die für die Identifizierung der verschiedenen Phasen benötigt werden. In unserem Experiment wurde die Dichte der Kolloidteilchen etwa 10% unterhalb derer gewählt, die für eine spontane Kristallisation erforderlich ist. Entsprechend bilden die Partikel in Abwesenheit des Interferenzgitters, d. h. für $V_0 = 0$ eine isotrope Flüssigkeit mit einem mittleren Teilchenabstand a aus (Abb. 6a). Wird der kolloidalen Suspension nun ein Interferenzgitter überlagert, so

werden die Partikel in die Bereiche höchster Intensität gezogen und können im Wesentlichen nur noch entlang der Linien diffundieren: es bildet sich eine *modulierte Flüssigkeit* aus (siehe Abb. 6b). Mit steigender Laserintensität findet ein Übergang in die kristalline Phase statt. Durch das komplexe Wechselspiel zwischen Partikel-Partikel- und Partikel-Lichtfeld-Wechselwirkung werden dabei nicht nur Dichtemoden transversal zu dem externen Potential, sondern auch in andere Raumrichtungen verstärkt (*slaved modes*), was zur Ausbildung einer 2D-Ordnung führt. Für den Fall, dass der Abstand der Interferenzlinien etwa $d = a\sqrt{3}/2$ beträgt, kristallisiert das System als hexagonales Gitter (Abb. 6c), ansonsten werden z. B. orthorombische Phasen beobachtet.

Dieses Phänomen wurde erstmals von Chowdhury et al. beobachtet und als lichtinduziertes Gefrieren (light induced freezing, LIF) bezeichnet [10]. Qualita-

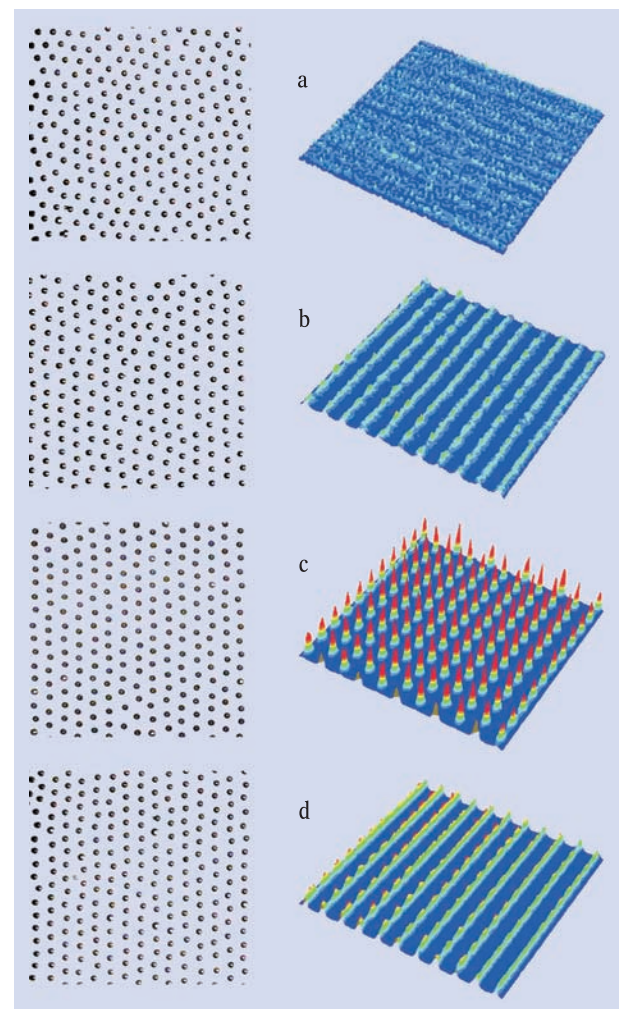


Abb. 6: Mit geladenen Kolloiden in stehenden Lichtwellen kann man das Schmelzen und Kristallisieren eines Oberflächenkristalls simulieren. Beim Erhöhen der Lichtstärke durchläuft das Kolloid-System folgende Phasen:

- ▶ a) isotrope Flüssigkeit
- ▶ b) modulierte Flüssigkeit
- ▶ c) lichtinduzierter Kristall
- ▶ d) wiederaufgeschmolzene modulierte Flüssigkeit.

Die linke Spalte zeigt Schnappschüsse kolloidaler Teilchen mit einem Durchmesser von $3\ \mu\text{m}$ innerhalb einer 2D-Zelle, die zusätzlich ein optisches Interferenzgitter überlagert wurde. Die rechte Spalte zeigt die gemittelte Aufenthaltswahrscheinlichkeit als Falschfarbenplot in einer 3D-Darstellung. Die Daten entsprechen $V_0=0$ (a), $V_0=0,6\ \text{kT}$ (b), $V_0=2,1\ \text{kT}$ (c) und $V_0=6,3\ \text{kT}$ (d).

tiv lässt sich der Effekt dadurch erklären, dass die bereits in der flüssigen Phase vorhandene hexagonale Nahordnung der Teilchen durch das Lichtfeld verstärkt wird. Für genügend hohes V_0 bildet sich dadurch eine hexagonale Fernordnung aus.

Was geschieht nun, wenn die Laserintensität noch weiter erhöht wird? Aufgrund der Wechselwirkung der Partikel mit dem Lichtpotential werden deren Fluktuationen quer zu den Potentialgräben weiter reduziert, was auf den ersten Blick zu einer weiteren Stabilisierung des Kristalls führen sollte (entsprechend dem Lindemannschen Schmelzkriterium, nach dem ein Festkörper gerade dann schmilzt, wenn die Fluktuationen der Atome einen kritischen Wert des interatomaren Abstandes überschreitet). Experimentell beobachten wir jedoch genau das Gegenteil, nämlich ein Wiederaufschmelzen des Kristalls (Abb. 6d) [11].

Um diesen Effekt zu verstehen, müssen die Partikel-Fluktuationen in dem System berücksichtigt werden. Selbst in der kristallinen Phase variiert der Partikelabstand nämlich um bis zu 30 %. Aufgrund der stark repulsiven elektrostatischen Wechselwirkung versuchen die Teilchen einen möglichst großen relativen Abstand einzuhalten. Dies führt zu einer Kopplung von Partikeln in benachbarten Linien und damit zu einer Stabilisierung der kristallinen Phase. Werden nun die Partikel-Fluktuationen senkrecht zum Interferenzgitter durch Erhöhen der Laserintensität reduziert, so kommt es zu einer Abschwächung der Wechselwirkung benachbarter Linien: der Kristall schmilzt.

Tatsächlich ist dieser Effekt in guter Übereinstimmung mit der theoretisch vorhergesagten Form des Phasendiagramms unseres Systems [12]. Abbildung 7 zeigt die elektrostatische Wechselwirkung der Teilchen in Einheiten von $(\kappa a)^{-1}$ als Funktion des Laserpotentials des Lichtfeldes V_0 . Da wir während unserer Experimente ausschließlich die Potentialtiefe V_0 ändern, bewegen wir uns auf einem horizontalen Pfad durch dieses Phasendiagramm (siehe Pfeil in Abb. 7). Tatsächlich entspricht die Reihenfolge der von uns beobachteten Phasen genau der theoretischen Vorhersage und unterstützt den Befund, dass Fluktuationen in gewissen Bereichen die Ausbildung kristalliner Strukturen fördern.

Um diesen scheinbaren Widerspruch aufzulösen, müssen wir uns klarmachen, dass wir den Teilchenabstand während unseres Kolloid-Experimentes konstant halten. Da kolloidale Systeme über eine im Vergleich zu Festkörpern sehr hohe Kompressibilität verfügen, gelingt es uns durch das externe Lichtpotential, die Teilchen auf gleichem Abstand zu halten: Das System kann sich also nicht kontrahieren, wenn die lateralen Teilchenfluktuationen reduziert werden. Betrachten wir dagegen ein atomares System unter konstantem Druck, so führt eine Reduzierung von Teilchenfluktuationen (z. B. durch Absenken der Temperatur) in der Regel zu geringeren Teilchenabständen bzw. einer Kontraktion des Systems. Entsprechend wird das Phasendiagramm dann nicht mehr horizontal durchlaufen, sondern wie durch den gestrichelten Pfeil in Abb. 7 angedeutet. Unter diesen Bedingungen würde man ein Wiederaufschmelzen des Kristalls (in Übereinstimmung mit dem Lindemann-Kriterium) nicht beobachten.

Diffusion in eindimensionalen Systemen

Das Diffusionsverhalten verändert sich beim Übergang in eingeschränkte Geometrien. Während das mittlere Verschiebungsquadrat in zwei- und dreidimensio-

nen Systemen immer proportional mit der Zeit anwächst (Ficksches Gesetz), ist dieser Zusammenhang in eindimensionalen Systemen, in denen sich die einzelnen Teilchen nicht gegenseitig überholen dürfen, nicht mehr erfüllt. In dieser Situation wird ein etwas langsames Anwachsen des mittleren Verschiebungsquadrates, nämlich mit der Wurzel aus der Zeit, erwartet. Dieser häufig als *single-file*-Diffusion bezeichnete Transportmechanismus ist nicht nur von akademischem Interesse, sondern z. B. für den Transport von Wasser und Ionen durch Kanäle in Zellmembranen von Bedeutung. Experimentell nachgewiesen hat man die 1D-Diffusion bislang mit synthetisch hergestellten Zeolithen, die aus einer beträchtlichen Anzahl von parallelen Kanälen bestehen, in denen sich die Diffusion von Molekülen mit einer speziellen NMR-Technik, der Methode der gepulsten Feldgradienten, studieren lässt [13]. Allerdings machen sich Defekte in der Kanalstruktur im Diffusionsverhalten bemerkbar, was zu teilweise widersprüchlichen Resultaten mit diesen Systemen führt.

Auch in dieser Situation können wir kolloidale Systeme vorteilhaft einsetzen, da sich eindimensionale Kanäle auf einer μm -Skala relativ einfach mit photolithographischen Methoden herstellen lassen. Abbildung 8 zeigt die Mikroskop-Aufnahme einer Struktur mit mehreren konzentrischen, kreisförmigen Vertiefungen. Bei den kleineren schwarzen Objekten handelt es sich um superparamagnetische Kolloidteilchen, deren Durchmesser hier $3,6 \mu\text{m}$ beträgt. Die Breite der Kanäle ist mit ca. $7 \mu\text{m}$ so gewählt, dass bei angelegtem Magnetfeld ein Überholen der Teilchen ausgeschlossen ist und damit der hier diskutierte Diffusionsmechanismus beobachtet werden sollte [14].

Durch Videomikroskopie lassen sich nun die einzelnen Partikel-Trajektorien innerhalb eines Kanals verfolgen und auswerten. Abbildung 9, links, zeigt die Winkelpositionen von acht benachbarten Teilchen als Funktion der Zeit. Aus der Tatsache, dass sich die Trajektorien über den gesamten Zeitraum nicht überschneiden, lässt sich bereits erkennen, dass unser System tatsächlich die Voraussetzung für *single-file*-Diffusion erfüllt. Aus derartigen Messungen lässt sich das mittlere Verschiebungsquadrat berechnen, welches in Abb. 9, rechts, für verschiedene Magnetfelder in einer halblogarithmischen Auftragung dargestellt ist. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer Anpassungsrechnung, in der lediglich die Mobilität der Teilchen variiert wurde. Das erwartete $t^{1/2}$ -Verhalten wird durch unsere Messungen über mehr als zwei Größenordnungen in der Zeit glänzend bestätigt.

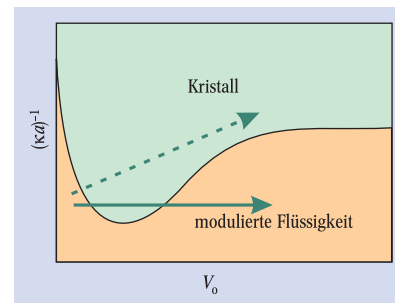


Abb. 7: Das Phasendiagramm zu Abb. 6 zeigt die elektrostatistische Partikelwechselwirkung $(\kappa a)^{-1}$ als Funktion des Laserpotentials V_0 . Der durchgezogene Pfeil beschreibt den experimentellen Pfad, den wir während unseres Experimentes durchlaufen. Der gestrichelte Pfeil gibt qualitativ den Pfad an, den ein atomares System mit endlicher Wärmeausdehnung durchlaufen würde. Im letzteren Fall wird kein Wiederaufschmelzen des Kristalls mit zunehmender Fluktuationsstärke beobachtet.

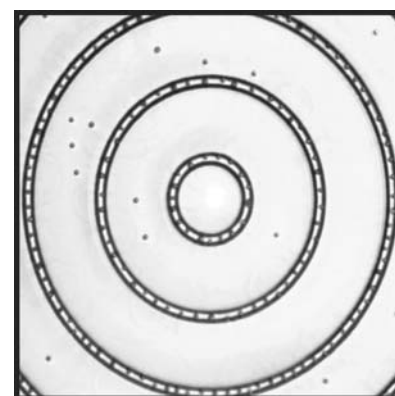


Abb. 8: Optisches Mikroskopbild einer photolithographisch hergestellten Mikrostruktur, die aus mehreren konzentrischen Kanälen besteht. Die kleinen schwarzen Objekte sind paramagnetische Kolloidpartikel mit einem Durchmesser von $3,6 \mu\text{m}$.

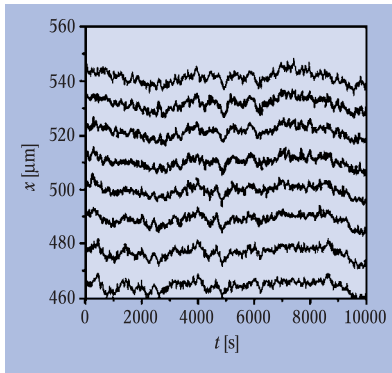
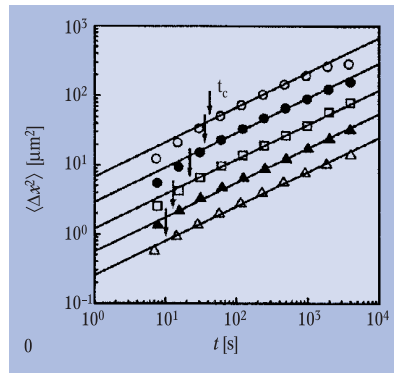


Abb. 9: Typische Trajektorien von acht benachbarten Partikeln innerhalb eines Kanals (links). Das gemessene mittlere Verschiebungsquadrat als Funktion der Zeit (rechts) zeigt das theoretisch erwartete $t^{1/2}$ -Verhalten (durchgezogene Linien).



Die Kurven wurden für verschiedene Magnetfelder, d. h. unterschiedliche Partikel-Partikel-Wechselwirkungen Γ gemessen. $\Gamma = 0,66$ (○), $1,1$ (●), $2,34$ (□), $4,03$ (▲) und $7,42$ (△).

Schlussbemerkung

Die oben aufgeführten Beispiele zeigen, dass kolloidale Suspensionen ein ausgezeichnetes Modellsystem für die Untersuchung struktureller und dynamischer Eigenschaften kondensierter Materie sind. Damit treten sie gleichberechtigt neben die Beobachtung atomarer Systeme. Darüber hinaus ermöglichen kolloidale Systeme Experimente, die auf atomarer Skala nicht oder nur mit großem Aufwand durchführbar sind. Kolloidale Suspensionen vermögen aber noch mehr: Da sie einer direkten Beobachtung zugänglich sind und eine unmittelbare Visualisierung teilweise komplexer Vorgänge ermöglichen, kommt ihnen auch ein hoher didaktischer Wert zu.

Danksagung

Ich danke allen Mitarbeitern, die an diesen Experimenten mit großer Begeisterung mitgewirkt haben und als Koautoren in der Referenzliste aufgeführt sind. Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Paul Leiderer für seine großartige Förderung. Ferner möchte ich mich für die vielen Diskussionen im Rahmen des Konstanzer-Kolloid-Klubs bedanken. Die Arbeiten wurden finanziell von der DFG durch den SFB 513 und das Optikzentrum Konstanz unterstützt.

Referenzen

- [1] J. Kepler, Strena, Seu, de Nive Secangula, G. Tampach, Frankfurt 1611.
- [2] F. Gauss, Werke II, Königliche Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen 1876.
- [3] P. Pieranski, L. Strzelecki und B. Pansu, Phys. Rev. Lett. **50**, 900 (1983).
- [4] D. H. v. Winkle und C. A. Murray, Phys. Rev. A **34**, 562 (1986).
- [5] M. Schmidt und H. Löwen, Phys. Rev. Lett. **76**, 4552 (1996).
- [6] S. Nesper, T. Palberg, C. Bechinger und P. Leiderer, Progr. Colloid. Polym. Sci. **104**, 194 (1997).
- [7] S. Nesper, C. Bechinger, P. Leiderer und T. Palberg, Phys. Rev. Lett. **79**, 2348 (1997).
- [8] A. Ashkin, Phys. Rev. Lett. **24**, 156 (1970).
- [9] C. Bechinger, Q. H. Wei und P. Leiderer, J. Phys.: Cond. Matt. **12**, A425 (2000).
- [10] A. Chowdhury, B. J. Ackerson und N. A. Clark, Phys. Rev. Lett. **55**, 833 (1985).
- [11] Q.-H. Wei, C. Bechinger, D. Rudhardt und P. Leiderer, Phys. Rev. Lett. **81**, 2606 (1998).
- [12] E. Frey, D. R. Nelson und L. Radzihovsky, Phys. Rev. Lett. **83**, 2977 (1999).
- [13] J. Kärger, K. Hahn, V. Kukla und C. Rödenbeck, Phys. Bl., September 1998, S. 811.
- [14] Q.-H. Wei, C. Bechinger und P. Leiderer, Science **287**, 625 (2000).