

## ■ Gültig bis zum Glasübergang

In extrem weichen Kolloiden bleibt die Stokes-Einstein-Relation bis zum Glasübergang gültig.

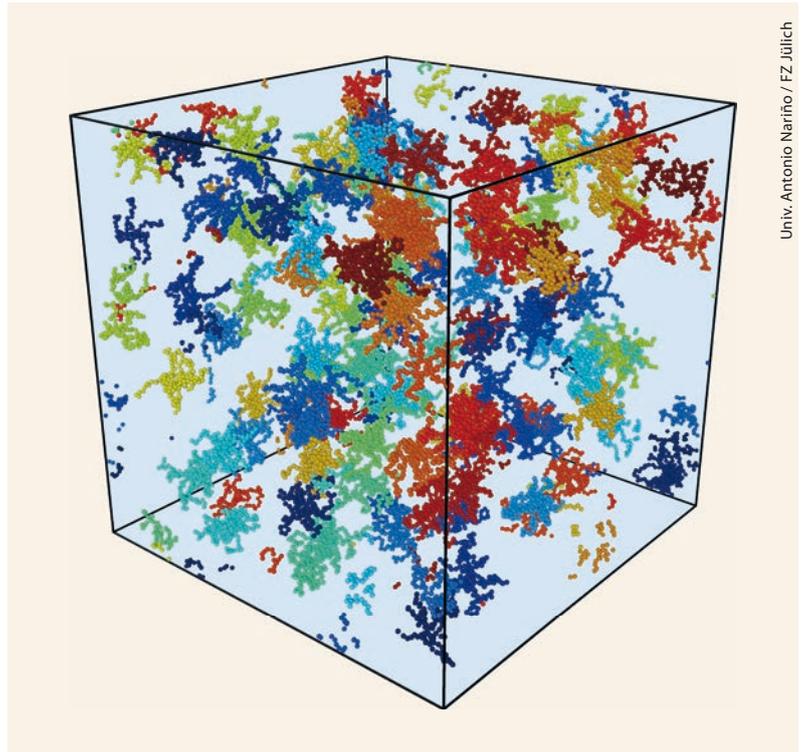
In einer seiner Arbeiten des Jahres 1905 stellte Albert Einstein den Bezug zwischen der makroskopischen Viskosität einer Flüssigkeit  $\eta$  und dem Diffusionskoeffizienten  $D$  mesoskopischer Teilchen (Kolloide) her, die in der Flüssigkeit eine Brownsche Bewegung ausführen:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (1)$$

Dabei verwendete er das Ergebnis von George Stokes für den Reibungskoeffizienten, das neben der Viskosität nur den Radius  $R$  der gelösten Partikel und die thermische Energie  $k_B T$  enthält. Mit diesem Ergebnis und der Interpretation der Brownschen Bewegung als stochastischem Prozess wies er den Weg, wie die Untersuchung von Kolloiden Einblick in die atomare Struktur der Materie geben kann [1].

Während die Stokes-Einstein-Relation (1) für verdünnte kolloidale Dispersionen unbestritten gilt, muss man sich bei Flüssigkeiten fragen, ob der Diffusionskoeffizient eines der Moleküle der Flüssigkeit mit ihrer makroskopischen Viskosität verknüpft ist. Während Stokes und Einstein einzelne Mikrometergroße Kolloide in einer gewöhnlichen Flüssigkeit betrachteten und die Reibung aus einer hydrodynamischen Betrachtung ableiteten, ist bei Flüssigkeiten fraglich, ob die Transportprozesse auf molekularer und makroskopischer Längenskala gekoppelt sind. Gerade in unterkühlten Flüssigkeiten bei Annäherung an den Glasübergang variieren Transportkoeffizienten wie  $\eta$  und  $D$  um viele Größenordnungen, sodass die Stokes-Einstein-Relation nicht a priori gilt.

Deshalb erregte dieses Jahr eine internationale Kooperation – geleitet vom ICS des Forschungszentrums Jülich – Aufsehen mit der Beobachtung, dass die Stokes-Einstein-Relation in Lösungen mizellarer Kolloide bis zum Glas-



Ultraweiche Kolloide bewegen sich einheitlich bis zum Glasübergang, wie

Experimente und Simulationen gezeigt haben.

übergang gültig ist [2]. Durch eine Kombination von dynamischer Lichtstreuung, gepulster Feld-Gradienten-NMR und Rheologie konnte ein Team um Sudipta Gupta und Dieter Richter zeigen, dass das Produkt  $D\eta$  konstant bleibt, obwohl  $\eta$  und  $D$  als einzelne Größen um mehr als einen Faktor  $10^3$  mit wachsender Konzentration (bei konstanter Temperatur) ansteigen bzw. abnehmen. Bei diesem Produkt handelt es sich um die effektive Viskosität der Dispersion, die aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den Kolloiden diejenige des Lösungsmittels weit übersteigt. Der kollektive dynamische Prozess, der dies bedingt und am Glasübergang ausfriert, ist als strukturelle Relaxation bekannt. Der Glasübergang der Dispersion tritt ein, wenn das System so hochviskos wird, dass sich ein weicher Festkörper bildet, der mechanischen Deformationen wie dem Kippen der Küvette elastisch widersteht. Wie Peter Pusey und William van Meegen 1986 zeigten,

weist der kolloidale Glasübergang viele Eigenschaften des Glasübergangs in molekularen Flüssigkeiten oder Schmelzen auf und erlaubt es aufgrund der zugänglichen Größen- und Zeitskalen, den Zusammenhang zwischen der Einzelteilchenbewegung und den makroskopischen Eigenschaften zu studieren. Bisherige Untersuchungen an Kolloiden konnten keine eindeutigen Aussagen zur Stokes-Einstein-Relation machen [3], da es nur vereinzelt gelang, die Teilchenbewegung und die makroskopische Rheologie an ein und derselben Probe zu messen (z. B. [4]).

Die Beobachtung, dass das Produkt  $D\eta$  am Glasübergang konstant ist, beleuchtet den Charakter der an der strukturellen Dynamik beteiligten mikroskopischen Prozesse. Bei der strukturellen Relaxation sind die Relaxationszeiten nämlich breit verteilt. Als Erklärung dafür dienen häufig räumlich verteilte Einheiten mit unterschiedlichen Zerfallszeiten. Die Stokes-

Einstein-Relation schränkt solche heterogenen Modelle stark ein, da diese erklären müssten, warum die Zerfallszeiten der räumlich getrennten Gebiete von den Kontrollparametern in gekoppelter Weise abhängen. Allgemein wurde die Stokes-Einstein-Relation daher als Indiz für eine räumlich stark gekoppelte und damit homogene Dynamik verstanden und Abweichungen als Indizien für heterogene Dynamik und räumliche Variationen der Teilchenmobilitäten. 1987 konnte Wolfgang Götze die starke Kopplung der strukturellen Dynamik auf allen Längenskalen in einer homogenen Beschreibung im Rahmen der sog. Modenkopplungstheorie ableiten und damit die Stokes-Einstein-Relation in unterkühlten Flüssigkeiten begründen [5].

In niedermolekularen unterkühlten Flüssigkeiten und allgemein in Simulationen wurden charakteristische Abweichungen von der Stokes-Einstein-Relation am Glasübergang seit den 1990er-Jahren beobachtet. Sie motivierten Theorien heterogener Dynamik unter anderem durch Verallgemeinerungen der Modenkopplungstheorie. Eine stochastische Feldtheorie betrachtet die räumliche Variation des Abstandes zum Glasübergang und sagt beispielsweise den Übergang zu einem fraktionalen Verhältnis  $D\eta^b \sim \text{konstant}$

(mit logarithmischen Korrekturen und  $b \approx 0,56$ ) vorher [6]. Zugänge mit Wurzeln in der Theorie der Spingläser betrachten den Grenzfall unendlich vieler Dimensionen, wo Mean-Field-Lösungen mit der Modenkopplungstheorie übereinstimmen sollen. Aktivierte Prozesse, die in endlichen Dimensionen möglich sind, brechen die Kopplung der Relaxationszeiten, sodass die Verletzung der Stokes-Einstein-Relation auf Abweichungen vom Mean-Field-Verhalten deutet [7].

Gupta et al. führten Messungen an sternförmigen Mizellen durch, die eine langsam-veränderliche, weiche Repulsion aufweisen. Ihre Beobachtungen deuten nun die faszinierende Möglichkeit an, dass Dispersionen weicher Kolloide einen theoretisch besser verstandenen, homogenen Glasübergang zeigen könnten (Abb. 1). Das experimentelle System ist so wohl charakterisiert, dass Simulationen mit effektiven Wechselwirkungen möglich waren, um diese Befunde zu bestätigen. Da sich die Wechselwirkungen zwischen Kolloiden in weitem Rahmen einstellen lassen, besteht die Hoffnung, räumlich heterogene Fluktuationen der Dynamik am kolloidalen Glasübergang zu kontrollieren und damit sichtbar zu machen. 110 Jahre nach Albert Einstein würden

Kolloide damit erneut Einblicke in atomare Phänomene bieten und dieses Mal zum Verständnis kollektiver Transportprozesse in unterkühlten Flüssigkeiten beitragen.

Matthias Fuchs

- [1] E. Frey und K. Kroy, Ann. Phys. 14, 20 (2005)
- [2] S. Gupta et al., Phys. Rev. Lett. 115, 128302 (2015)
- [3] W. C. K. Poon et al., Soft Matter 8, 21 (2012); die Autoren schätzen die Datenlage für Dispersionen harter Kolloide anders ein als die Autoren in [2]
- [4] N. Willenbacher et al., Soft Matter 7, 5777 (2011)
- [5] W. Götze, in: Liquids, Freezing and Glass Transition, hrsg. von J. P. Hansen, D. Levesque und J. Zinn-Justin, Elsevier, Amsterdam (1991), S. 287
- [6] T. Rizzo und Th. Voigtmann, EPL 111, 56008 (2015)
- [7] P. Charbonneau, Y. Jin, G. Parisi und F. Zamponi, PNAS 111, 15025 (2014)

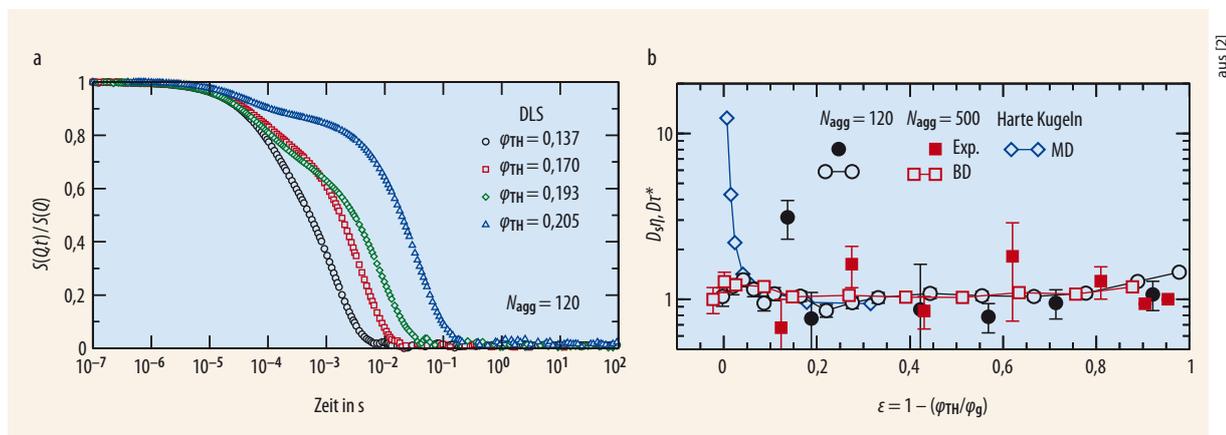


Abb. 1 Mittels dynamischer Lichtstreuung wurde für verschiedene Konzentrationen (gemessen als Volumensbruch  $\phi_{TH}$ ) der Dispersion mizellarer Kolloide (die Aggregationszahl  $N_{agg}$  variiert die Weichheit der Repulsion) die zeitabhängige Dichtekorrelationsfunktion gemessen (a). Die Verlangsamung der strukturellen Relaxation bei Annäherung an den Glasübergang verursacht einen zweistufigen Zerfall. Viskosität  $\eta$  und Diffu-

sionskoeffizient  $D$  variieren jeweils etwa um den Faktor  $10^3$ , dennoch bleibt das Produkt  $D\eta$  konstant (b). Während die Simulationen der weichen Partikel dies sogar bis oberhalb des Glasübergangs bei  $\phi_g$  untermauern, finden Simulationsdaten für Fluide harter Kugeln dagegen die starke Verletzung der Stokes-Einstein-Relation.