

Wand sein, welche die Schmelze begrenzt, aber auch die Oberfläche eines „Schmutzteilchens“ (Fremdkeim). In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat ein Düsseldorfer Team um Stefan Egelhaaf und Hartmut Löwen die Kristallisation an solchen Fremdkeimen detailliert untersucht [3]. Dazu haben die Physiker in eine Flüssigkeit aus harten Kugeln (Durchmesser 1,83 μm) eine große Kugel (Durchmesser 28 μm) als Fremdkeim eingebracht und die Trajektorien aller Teilchen der Probe als Funktion der Zeit aufgenommen. Die Auswertung der Anordnung seiner nächsten Nachbarn zeigt für jedes Teilchen, ob es zur kristallinen oder flüssigen Phase gehört. Daraus ergibt sich folgendes Szenario, das auch durch teilchenbasierte Simulation mittels Brownscher Dynamik bestätigt wird (Abb. 1): Anfänglich bildet sich in der Tat recht schnell ein kritischer Keim auf der Oberfläche des Fremdteilchens und wächst dort weiter. Nach Erreichen einer neuen, größeren kritischen Größe löst

er sich jedoch ab, um diejenigen Eigenspannungen zu minimieren, die durch das Fremdteilchen entstehen. Der Keim wächst verlangsamt weiter, aber es bilden sich in dieser Phase keine weiteren kristallinen Teilchen in der Nähe des Fremdkeims, da dieser das weitere Wachstum ausbremst. Dieses Wechselspiel des Keims zwischen Beschleuniger in der Fluktuationsphase, in welcher sich der kritische Keim bildet, und Bremser in der Wachstumsphase ist überraschend und sollte charakteristisch für heterogene Keimbildung sein. In der Praxis induzieren sowohl ebene Wände (sofern ihre Kristallstruktur anders ist) als auch Fremdkeime Eigenspannungen in den wachsenden Keimen und unterliegen damit diesem Szenario.

Die mikroskopische Analyse von Kristallisationsprozessen in Kolloidsystemen ist daher vielversprechend auch für materialwissenschaftliche Anwendungen. In den letzten Jahren haben sich vermehrt Kollaborationen zwischen Inge-

nieuren und Physikern gebildet, die solche Modellsysteme auf ihre weitere Tragfähigkeit untersuchen [4]. Ein Beispiel ist die „Materials Genome Initiative“ aus den USA, welche die quantitative Vorhersage von Materialeigenschaften voranbringen will. Hierzulande interessieren sich Arbeitsgruppen unter anderem für die Frage, wie man innere Grenzflächen (Korngrenzen) gestalten, steuern oder gezielt verunreinigen muss, damit sich bestimmte makroskopische Eigenschaften wie Härte oder Elastizität einstellen [4]. Hier gilt es, viele noch offene Fragen zu beantworten.

Martin Oettel

- [1] P. N. Pusey und W. van Meegen, *Nature* **320**, 340 (1986)
- [2] T. Schilling et al., *Phys. Rev. Lett.* **105**, 025701 (2010)
- [3] E. Allahyarov et al., *Nat. Comms.* **6**, 7110 (2015)
- [4] H. Emmerich, P. Virnau, G. Wilde und R. Spatschek (Hrsg.), *Heterogeneous Nucleation and Microstructure Formation*, EPJ ST **223** (2014)

■ Kleine Blasen und große Rätsel

Winzige gasgefüllte Blasen, die an Oberflächen haften, sind über Tage stabil. Die Ursache dafür wurde nun gefunden.

Die Benetzbarkeit von Oberflächen und Prozesse an Grenzflächen zwischen fester und flüssiger bzw. flüssiger und gasförmiger Phase spielen in vielen Bereichen des täglichen Lebens ebenso eine herausragende Rolle wie in vielen technischen Anwendungen. Das Spektrum reicht von Klebstoffen, Farben und Beschichtungen von Haushalts- oder medizinischen Gegenständen bis hin zur Erzaufbereitung und der Reduktion von Reibungskräften bei Schiffen. Durch chemische und physikalische Modifizierung, vor allem durch Mikro- und Nanostrukturierung, lassen sich mittlerweile viele Oberflächen so verändern, dass sie von Wasser oder anderen Flüssigkeiten vollkommen benetzt werden oder die Flüssigkeit einen Kontaktwinkel θ nahe 180° aufweist [1].

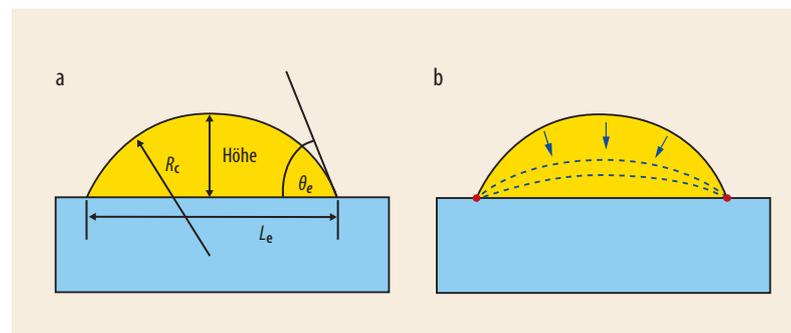


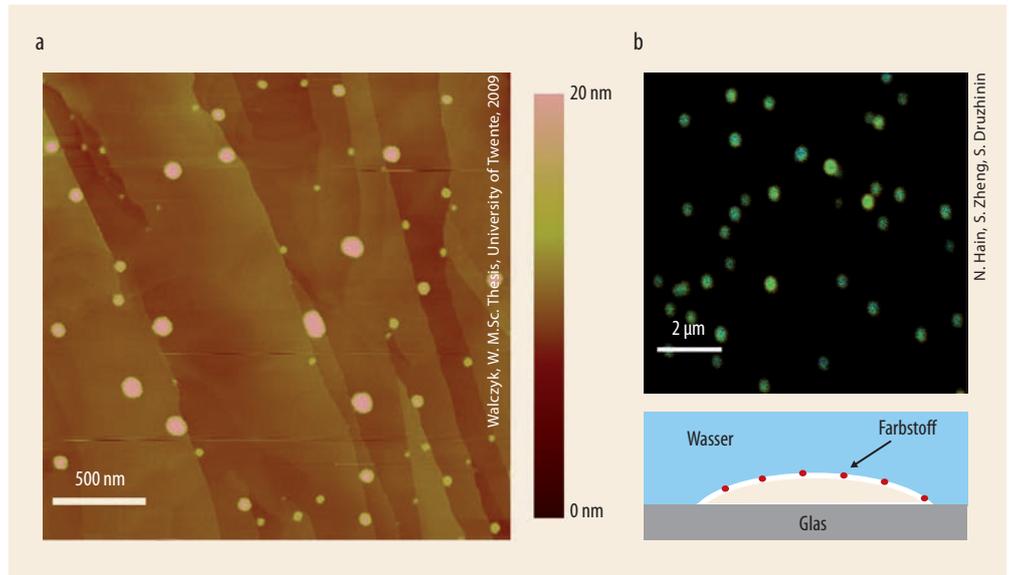
Abb. 1 Im Gleichgewicht lässt sich ein Tropfen (bzw. eine Oberflächen-Nanoblaste) durch die Höhe, den Krümmungsradius R_c , die Breite L_e und den Gleichgewichtskontaktwinkel θ_e beschreiben (a). Wenn die Dreiphasengrenzlinie (ein Kreis, von dem in dieser Ansicht nur die

beiden roten Punkte zu sehen sind) „gepinnt“ ist, nimmt R_c zu beim Verdampfen des Tropfens (oder analog dem Schrumpfen des Volumens der Nanoblaste durch Gasdiffusion aus dem Hohlraum hinaus).

Die auf der Young-Gleichung beruhende Beschreibung der makroskopischen Benetzung von Oberflächen ($\gamma_{\text{sg}} = \gamma_{\text{sl}} + \gamma_{\text{lg}} \cos\theta_e$) lässt sich durch entsprechende Modelle erweitern, um die ma-

roskopischen Kontaktwinkel als Funktion der Oberflächenspannung der Flüssigkeit γ_{lg} , der Grenzflächenenergien (γ_{sg} und γ_{sl} für die Fest-Gas- und die Festflüssig-Grenzfläche) und der

Abb. 2 a) AFM-Höhenbild von Oberflächen-Nanoblasen auf Graphit (aufgenommen in Wasser): Die Blasen haben eine Breite von einigen 100 nm und eine Höhe von ca. 10 bis 30 nm). (b) Fluoreszenzlebensdauer-Mikroskopieaufnahme von Farbstoff-markierten Oberflächen-Nanoblasen auf Glas: Die beobachtete Lebensdauer des angeregten Zustandes des Farbstoffes τ weist das Vorliegen einer Wasser-Gas-Grenzfläche an den beobachteten Objekten und damit von gasgefüllten Oberflächen-Nanoblasen nach, da τ der unabhängig bestimmten Lebensdauer τ_{gl} der Farbstoffmoleküle an der Wasser-Luft-Grenzfläche entspricht.



Oberflächenbeschaffenheit aus-zudrücken. Interessant wird es bei der Betrachtung von dynamischen Prozessen (Tropfenverdampfung) oder bei sehr kleinen, an Oberflächen anhaftenden gasgefüllten Hohlräumen, den hier diskutierten „Oberflächen-Nanoblasen“ (Abb. 1). Auf der Nanometerskala betrachtet, hat die Fest-flüssig-Grenzfläche, vor allem für Oberflächen in Kontakt mit Wasser, jedoch bislang großes Kopferbrechen verursacht [2]. Im Experiment wurden an dieser Grenzfläche Nanoblasen beobachtet, deren Existenz, Stabilität und Eigenschaften den etablierten Modellen zum Teil vollkommen zu widersprechen schienen.

Solche Oberflächen-Nanoblasen wurden zuerst zur Erklärung von Kraftmessungen postuliert und später durch Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) direkt beobachtet (Abb. 2a) [2]. Diese Blasen besitzen aufgrund der typischen Dimensionen sehr kleine Krümmungsradien R_c , was nach der Laplace-Gleichung ($\Delta p = 2\gamma_{lg} / R_c$) einen immensen Innendruck nach sich zieht. Daher sollte ihre Lebensdauer weniger als eine Millisekunde betragen [3]. Tatsächlich sind sie aber über mehrere Tag stabil. Auch bei den Kontaktwinkeln gibt es einen eklatanten Widerspruch [2].

Sind die beobachteten Oberflächen-Nanoblasen nun wirklich gasgefüllt und wenn ja, wie lässt sich die beobachtete Stabilität erklären?

Ist am Ende sogar die physikalische Beschreibung der Grenzflächen im Sinne einer Kontinuumsbeschreibung nicht mehr möglich? Trotz zahlreicher experimenteller Fortschritte auf diesem Gebiet schossen immer neue Theorien ins Kraut, und die unterschiedlichsten Erklärungsansätze wurden vergeblich herangeführt. So wurden beispielsweise eine veränderte lokale Oberflächenspannung, verlangsamte Diffusionsprozesse von Gas durch eine an der Gas-flüssig-Grenzfläche adsorbierten Schicht von Verunreinigungen oder Nichtgleichgewichtsphänomene bemüht. Keine „Theorie“ konnte jedoch die abgesicherten Beobachtungen befriedigend erklären.

Kürzlich ist es nun Detlef Lohse und Xuehua Zhang an der Universität Twente gelungen, dem „Mysterium“ der Nanoblasen endgültig den Zahn zu ziehen und für einzelne Blasen die Stabilität in überzeugender Art und Weise ohne Einführung neuer physikalischer Sachverhalte oder Postulierung weiterer, nicht nachprüfbarer Annahmen zu erklären [4]. Um die elegante, quantitative Erklärung der ungewöhnlichen Stabilität würdigen zu können, bedarf es zuerst einer kurzen Analyse der Fakten: Oberflächen-Nanoblasen treten auf verschiedensten Oberflächen in gasübersättigtem Wasser auf. Die ersten direkten experimentellen Beobachtungen beruhten vor allem auf AFM-Messungen (Abb. 2a).

Diese prinzipiell invasive Technik kann nicht per se Oberflächen-Nanoblasen und andere topografische Strukturen wie Öltröpfchen [5] in Höhenbildern voneinander unterscheiden. Zudem ist bei der Messung darauf zu achten, dass die Nanoblasen nicht deformiert werden oder es zu systematischen Fehlern kommt [6]. Daher wurde das Experiment anfangs auch grundsätzlich in Frage gestellt. Durch komplementäre schwingungsspektroskopische Untersuchungen, Fluoreszenzmikroskopie und vor allem AFM-Messungen in entgastem Wasser gelang jedoch der indirekte Nachweis, dass die Oberflächen-Nanoblasen mit Gas gefüllt sind (Abb. 2b).

Zentraler Ausgangspunkt der Arbeit von Lohse und Zhang ist die Beobachtung, dass die Kontaktlinie der Nanoblasen an chemischen oder strukturellen Inhomogenitäten (Defekten) „angeheftet“ (gepinnt) ist [7]. Dadurch gilt die Young-Gleichung nicht mehr, und R_c nimmt bei abnehmenden Volumen zu und folglich der Laplace-Druck ab (Abb. 1b). Die quantitative Berechnung beispielsweise des Kontaktwinkels für eine einzelne stabile Nanoblase beruht auf der Diffusionsgleichung, dem Laplace-Druck sowie dem bekannten Gesetz von Henry zur Beschreibung von Löslichkeiten.

Der zentrale Punkt ist die Übersättigung ζ der Flüssigkeit mit Gas, die im Gleichgewicht den Laplace-

Druck kompensiert. Dadurch erhielten Lohse und Zhang einen Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtskontaktwinkel der gepinnten Nanoblaste θ_e , der Übersättigung ζ und der Größe dieser Blase, ausgedrückt durch eine charakteristische Breite L bzw. kritische Breite L_c . Der Krümmungsradius im Gleichgewicht beträgt:

$$R_e = L_c / (2\zeta).$$

Weiterhin gilt:

$$\theta_e = \arcsin(\zeta L / L_c).$$

Diese Erklärung macht nicht nur vorherige Erklärungsversuche obsolet, sondern sagt auch voraus, dass freie Nanoblasten in der Flüssigkeit nicht stabil sein können und bis zu welcher Größe Oberflächen-Nanoblasten stabil sind. Große Blasen können aufgrund des kleineren Laplace-Drucks, bedingt durch den größeren Krümmungsradius, den Zustrom an Gas aus der übersät-

tigten wässrigen Phase in die Blase hinein nicht kompensieren und wachsen daher kontinuierlich an. Schließlich löst sich diese Blase von der Oberfläche ab und steigt in der Lösung auf.

Stabile Oberflächen-Nanoblasten, deren Größe man nun einfach berechnen kann, lassen sich also ohne die Annahme von veränderten Gesetzmäßigkeiten erklären. Zudem gibt es keinen Grund zur Annahme, dass Wasser eine Sonderrolle einnimmt, sodass sich für andere Flüssigkeiten (mit anderer Gaslöslichkeit) die Kriterien für das Auftreten stabiler Oberflächen-Nanoblasten vorhersagen lassen. Diese Arbeit ist sowohl grundlegend als auch für Anwendungen von Bedeutung. Dazu zählen z. B. die Reinigung von Oberflächen, die Erzaufbereitung und andere grundlegende Prozesse an (Bio-)Grenzflächen zwischen festen und flüssigen Phasen.

Holger Schönherr

- [1] H.-J. Butt, G. K. Auernhammer und D. Vollmer, *Physik Journal*, Februar 2015, S. 25
- [2] V. S. J. Craig, *Soft Matter* **7**, 40 (2011)
- [3] P. S. Epstein und M. S. J. Plesset, *Chem. Phys.* **18**, 1505 (1950)
- [4] D. Lohse und X. Zhang, *Phys. Rev. E* **91**, 031003(R) (2015)
- [5] R. P. Berkelaar, E. Dietrich, G. A. M. Kip, E. S. Kooij, H. J. W. Zandvliet und D. Lohse, *Soft Matter* **10**, 4947 (2014)
- [6] W. Walczyk und H. Schönherr, *Langmuir* **30**, 11955 (2014)
- [7] Y. Liu und X. Zhang, *J. Chem. Phys.* **138**, 014706 (2013)

Prof. Dr. Holger Schönherr,
Physikalische
Chemie I, Univer-
sität Siegen
Adolf-Reich-
wein-Str. 2,
57076 Siegen