

■ Hilfe für das Wachstum

Experimente mit Kolloiden erlauben es, das Wachstum von Kristallen an Fremdkeimen zu beobachten.

Seit jeher war es für die Herstellung von Materialien oder Werkzeugen essenziell, die Bildung von Kristallen aus einer flüssigen Phase (Schmelze) genau zu verstehen und handhaben zu können. Denn die genaue Zusammensetzung eines Materials aus seinen kristallinen Körnern bestimmt maßgeblich dessen Eigenschaften. So versucht man beispielsweise, die Korngrößenverteilung gezielt durch Zugabe von Fremdkeimen zu beeinflussen, an denen bevorzugt Kristallite wachsen und die dadurch die Verteilung homogener machen sollen. Die Kristallbildung weckt zudem ein ästhetisches Interesse, wenn man nur an die Vielfalt und Formenpracht von Eiskristallen denkt. In beiden Beispielen können wir meistens nur das Endstadium der Kristallbildung beobachten, wenn die Kristallite schon eine mesoskopische Größe von mindestens mehreren tausend Atomlagen erreicht haben und ihr weiteres Wachstum sehr gut mit makroskopischen Konzepten aus der Thermodynamik und Kinetik zu verstehen ist. Was aber passiert auf der Mikroskala, wenn ein kristalliner Keim anfängt, sich zu bilden und nur ein paar Atomlagen Durchmesser hat? Auf atomaren Skalen entscheidet sich ja letztendlich, wie schnell Kristalle entstehen und in welcher Form sie weiterwachsen.

Allerdings sind in Metallen die Atome sehr klein ($< 1 \text{ nm}$), und die Keimbildung geht sehr schnell – Atome in der Schmelze diffundieren auf einer Zeitskala von etwa 10^{-12} s . Daher können hier nicht einmal modernste Streumethoden ein zeitaufgelöstes Bild – und zwar im Fourier-Raum – liefern. Eine Alternative ist es, einfache große „Atome“, nämlich Kolloidteilchen (meistens aus Polymeren) mit einem Radius von etwa einem Mikrometer, zu verwenden. Deren Bewegung in einem Lösungsmittel entspricht der bekannten Brownschen Bewegung, und die

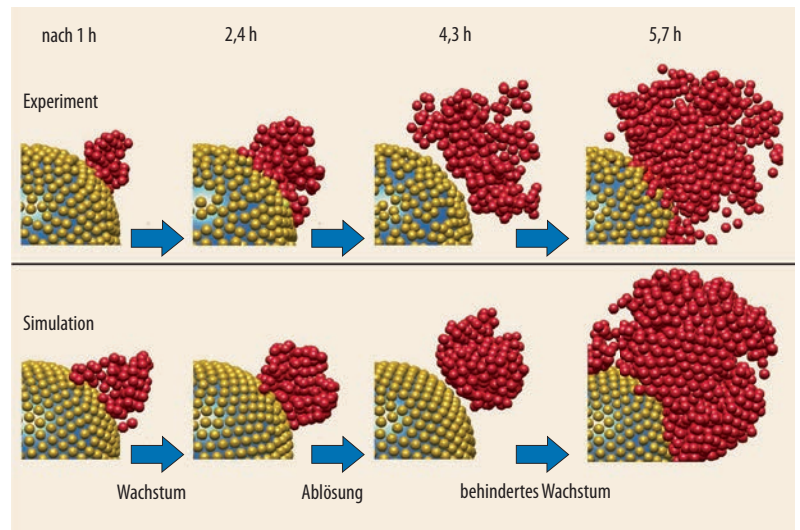


Abb. 1 Schnappschüsse des kristallinen Zustands der Probe zu vier verschiedenen Zeiten. Der Fremdkeim (hellblau) ist bedeckt von einer relativ dichten Monolage aus harten Kugeln (gelb). Auf die-

ser wächst anfangs der Kristallit (rot), löst sich dann von der Oberfläche des Fremdkeims ab und wächst verlangsamt weiter. Harte Kugeln, die zur flüssigen Phase gehören, sind nicht eingezeichnet.

Diffusion spielt sich auf einer Zeitskala von Sekunden ab. Damit sind lichtmikroskopische Methoden in der Lage, die Bewegung jedes einzelnen „Atoms“ zeitaufgelöst zu verfolgen. Wechselwirkungen zwischen den „Atomen“ lassen sich zudem verschieden einstellen: Im einfachsten Fall sind die „Atome“ harte Billardkugeln, realisiert durch Plexiglas-Kolloide in organischen Lösungsmitteln. Eine längerreichweitige Abstoßung entsteht über schwach abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkungen, z. B. im Fall geladener Polystyrol-Kolloide in Elektrolytlösungen. Und attraktive Kräfte mit unterschiedlicher Reichweite sind über die Hinzugabe von Polymerknäueln möglich. Mit diesen Variationsmöglichkeiten lässt sich die Übergangskinetik zwischen verschiedenen Phasen (gasförmig, flüssig, fest, glas- oder gelartig, quasikristallin...) quasi in Zeitlupe untersuchen.

Ein überaus wichtiges, klassisches Resultat in diesem Zusammenhang war der experimentelle Nachweis, dass rein harte Kugeln kristallisieren [1], dass also für einen stabilen Kristall keine Anziehung zwischen „Atomen“ erforderlich ist.

Wie dieser Kristallisationsprozess in der homogenen Flüssigkeit detailliert abläuft, ist in [2] beschrieben.

In einer unterkühlten homogenen Flüssigkeit müssen sich Kristallkeime über thermische Fluktuationen bilden und können nur ab einer kritischen Mindestgröße weiterwachsen. Bei dieser kritischen Größe erreicht gemäß des klassischen Modells der homogenen Keimbildung die freie Energie des Keims ein Maximum. Sie wird aus einer positiven Oberflächenenergie zwischen Schmelze und Keim sowie einem negativen Volumenbeitrag gebildet, der die Stabilität des Kristalls gegenüber der unterkühlten Flüssigkeit berücksichtigt. Dieses Maximum bestimmt die Energiebarriere, welche die Fluktuationen überwinden müssen, und damit die Zeitskala für die Keimbildung. Anschaulich ist klar, dass sich die Energiebarriere für die Bildung des kritischen Keims und damit auch dessen Entstehungszeit verringern, wenn er an einer geeigneten Oberfläche wächst, die eine geringere Grenzflächenenergie mit dem Kristall aufweist als mit der Flüssigkeit (heterogene Keimbildung). Eine solche Oberfläche kann eine ebene

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].

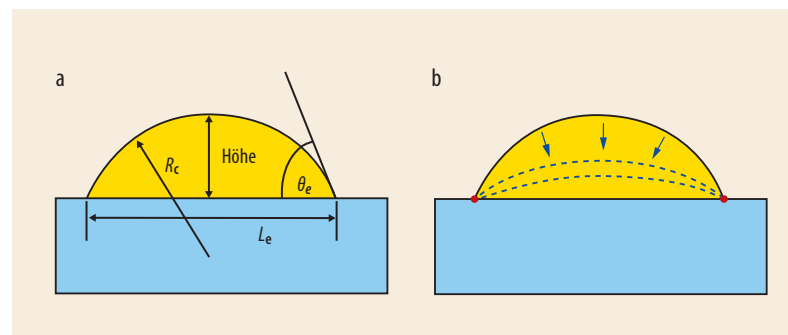


Abb. 1 Im Gleichgewicht lässt sich ein Tropfen (bzw. eine Oberflächen-Nanoblase) durch die Höhe, den Krümmungsradius R_c , die Breite L_e und den Gleichgewichtskontaktwinkel θ_e beschreiben (a). Wenn die Dreiphasengrenzlinie (ein Kreis, von dem in dieser Ansicht nur die

beiden roten Punkte zu sehen sind) „gepinnt“ ist, nimmt R_c zu beim Verdampfen des Tropfens (oder analog dem Schrumpfen des Volumens der Nanoblase 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