

Wenn drei Körper mehr sind als drei Paare

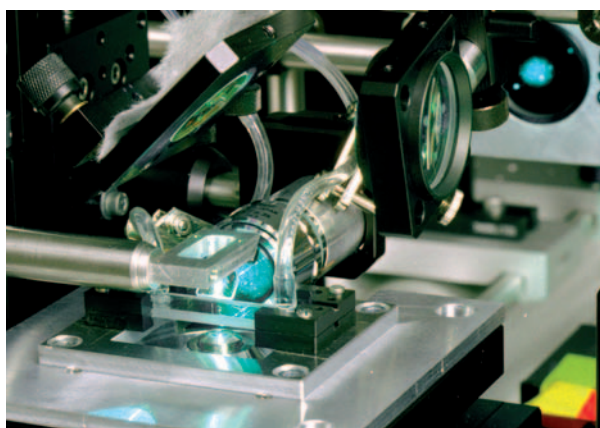
Mehrkörper-Wechselwirkungen in kolloidalen Systemen

Clemens Bechinger und Hans-Hennig von Grünberg

Das Superpositionsprinzip ist ein zentrales Konzept der Physik. So lassen sich mit seiner Hilfe mehrere gleichzeitig an ein Teilchen angreifende Kräfte zu einer einzigen effektiven Kraft zusammenfassen, was Probleme oft wesentlich vereinfacht. Doch nicht immer genügt es, die Gesamtwechselwirkung eines Systems als Summe von Paarwechselwirkungen aufzufassen. Es gibt durchaus Fälle, wo die Wechselwirkung eines Paares durch die räumliche Nähe weiterer Teilchen beeinflusst wird, sodass Kräfte eben nicht mehr paarweise superponierbar sind. Solche Mehrkörper-Wechselwirkungen haben oft ganz konkrete physikalische Effekte zur Folge. Dreikörper-Wechselwirkungen sind nun in Kolloidsuspensionen das erste Mal direkt vermessen worden.

Die Eigenschaften eines makroskopisch großen Körpers hat man physikalisch verstanden, wenn man sie zurückgeführt hat auf die Wechselwirkungen zwischen den mikroskopisch kleinen Bausteinen, aus denen der betreffende Körper aufgebaut ist. Doch was ist hier mit dem Wort „Wechselwirkung“ konkret gemeint? Von zentraler Bedeutung ist zunächst der Begriff des Paarpotentials, also die abstandsabhängige Wechselwirkungsenergie zwischen einem *isolierten* Paar der mikroskopischen Bausteine. Hierauf basierend lässt sich die gesamte Wechselwirkungsenergie des Systems einfach als Summation über alle Paare verstehen. Oft, aber eben nicht immer, ist das eine gute Näherung. Tatsächlich gibt es auch Systeme, wo ein paarweises Verständnis der Wechselwirkung völlig unzureichend ist. Dann muss neben den Paaren auch die gemeinsame Wechselwirkung von drei, vier und mehr Teilchen Berücksichtigung finden.

Ein schönes Beispiel für solche Mehrkörper-Wechselwirkungen findet sich bei den Dispersionskräften (auch van-der-Waals-Kräfte genannt). Dispersionskräfte wirken zwischen allen Atomen und Molekülen, selbst wenn diese elektrisch vollkommen neutral sind und eine perfekt sphärisch symmetrische Ladungsverteilung haben. Anschaulich lässt sich die Dispersionskraft leicht verstehen. Man betrachte zwei unpolare Atome, etwa zwei Helium-Atome, die sich in großem Abstand zueinander befinden: Nur über die Zeit gemittelt ist die Ladungsverteilung der Atome wirklich sphärisch symmetrisch, in einer kurzen Momentaufnahme wird sie es



In kolloidalen Suspensionen lassen sich Dreikörper-Kräfte direkt nachweisen. Das Foto zeigt ein Detail des experimentellen Aufbaus. Man erkennt einen blauen Laserstrahl, welcher aus dem Bildhintergrund kommend mit Hilfe eines Mikroskopobjektivs in die flache Probenzelle im Vordergrund fokussiert wird. Durch die Wechselwirkung der Kolloidteilchen mit dem Laserstrahl lässt sich deren Bewegung präzise kontrollieren.

gewiss nicht sein, sondern ganz im Gegenteil ein Dipolmoment und auch höhere Multipolmomente aufweisen. Ein solches instantanes Dipolmoment erzeugt am Ort des anderen Atoms ein elektrisches Feld und induziert so wiederum ein Dipolmoment. Die Wechselwirkung dieser beiden Dipolmomente führt zur van-der-Waals-Anziehung und ihrer typischen Abstandsabhängigkeit proportional zu $1/r^6$.

Das effektive Potential

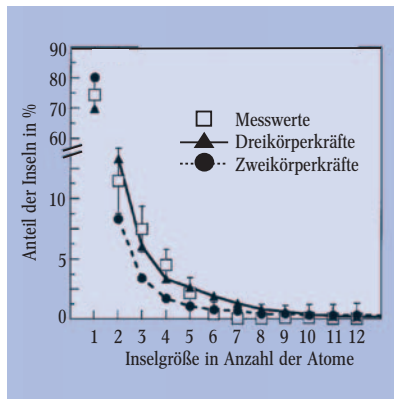
Was passiert aber, wenn nicht zwei, sondern drei Helium-Atome miteinander wechselwirken? Die Antwort darauf findet sich in einer alten Arbeit von Axilrod und Teller [1]. Das elektrische Feld, welches von einem instantanen Dipolmoment eines Atoms ausgeht, erreicht nun ein anderes Atom auf zwei Wegen; auf dem direkten Weg und auf indirektem Wege über das Feld des am Ort des dritten Atoms induzierten Dipolmomentes. Diesen letzteren Anteil erfasst und berücksichtigt das Axilrod-Teller-Dreikörper-Potential, das von den Abständen aller drei Atome und den Winkeln zwischen ihren Verbindungsachsen abhängt. Anders als bei drei Masseteilchen oder drei Punktladungen ist also bei drei Atomen die totale Wechselwirkungsenergie nicht einfach die Summe aus den Wechselwirkungsenergien der beteiligten Atompaare, sondern man hat zusätzlich noch eine Dreikörper-Energie zu berücksich-

Prof. Dr. Clemens Bechinger, 2. Physikalisches Institut, Pfaffenwaldring 57, 70550 Stuttgart;
Prof. Dr. Hans-Hennig von Grünberg, Institut für Chemie, Karl-Franzens Universität Graz, A-8010 Graz

tigen. Damit ist klar, dass Dispersionskräfte „nicht-additiv“ sind. Dass die Wechselwirkung zweier Teilchen von der Präsenz und dem Ort eines dritten Teilchens abhängt, ist ein nicht für jeden Physiker alltäglicher Gedanke, denn die Superponierbarkeit von Kräften ist ja in vielen Gebieten der Physik etwas ganz Selbstverständliches.

Die Vielteilchenphysik füllt ganze Regale in den Bibliotheken und hat viele Spielarten. Es empfiehlt sich daher genau zu definieren, was man unter Mehrteilchen-Wechselwirkung verstanden wissen will. Die Mehrteilchen-Wechselwirkungen, um die es hier gehen soll, basieren auf dem Begriff des „effektiven“ Potentials. Wenn man die Wechselwirkungsenergie zweier Helium-Atome durch eine abstandsabhängige Funktion, ein Paarpotential, beschreibt, vereinfacht dies das Problem bereits stark, denn die Helium-Atome selbst sind ja wiederum aus einem Atomkern und Elektronen mit jeweils eigenen Freiheitsgraden zusammengesetzt. Diese werden aber in dem Paarpotential nicht explizit berücksichtigt, sondern wurden „ausintegriert“. Konkret bedeutet dies, dass man die totale Energie des Systems von Elektronen und Kernen als Funktion des Kernabstandes berechnet. Diese Kurve lässt sich dann als das Paarpotential zwischen den Atomen, genauer als das effektive Paarpotential, interpretieren. Das Wort „effektiv“ soll dabei daran erinnern, dass das Paarpotential aus einem Mittelungsprozess über alle beteiligten Freiheitsgrade (Elektronen und Kernbausteine) resultiert.

Abb. 2: Experimentell beobachtete und berechnete Inselverteilung von Stickstoff auf Fe(100). Die Annahme von rein paarweisen Wechselwirkungspotentialen gibt den Verlauf deutlich schlechter wieder als die zusätzliche Berücksichtigung von Dreikörper-Wechselwirkungen [15].



Der Vorteil von effektiven Potentials liegt natürlich in der enormen Reduktion des Problems auf wenige relevante Freiheitsgrade, was nicht zuletzt bei Computersimulationen eine oft entscheidende Rolle spielt. Solche durch ein Ausintegrieren gewonnenen Wechselwirkungspotentiale haben nun die ganz wesentliche Eigenschaft, dass Mehrkörper-Wechselwirkungen auftreten können, dass es also Anteile an der totalen Energie geben kann, die nicht durch eine Summation von effektiven Paarpotentialen erfasst werden, sondern für die das Ensemble von Teilchen als Gesamtheit begriffen werden muss (siehe Infokasten „Effektive Potentiale“).

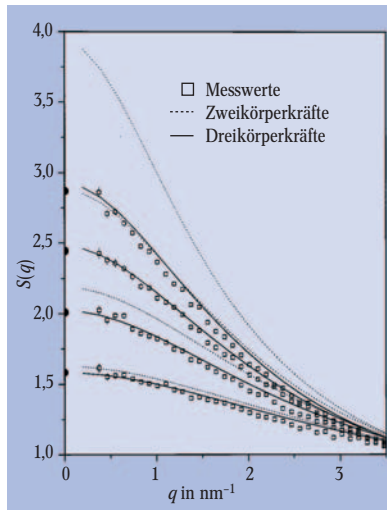


Abb. 1: Statischer Strukturfaktor $S(q)$ für flüssiges Xenon bei $T=297,6$ K für verschiedene Dichten ρ . Auch hier lassen sich gemessene und theoretische Kurven nur dann in Übereinstimmung bringen, wenn man die Dreikörper-Kräfte berücksichtigt [7].

Beispiele für Mehrkörper-Wechselwirkungen

Mehrkörper-Kräfte lassen sich vernachlässigen, wenn sie nur zu kleineren Korrekturen der im Übrigen durch die Paarwechselwirkungen gut genäherten Energie führen. Auf der anderen Seite gibt es aber auch Fälle, wo Mehrkörper-Kräfte eine wichtige Rolle spielen. Ein besonders einprägsames Beispiel dafür – bekannt unter dem Namen „Kristallstruktur-Paradoxon“ – findet sich abermals bei den Edelgasen: Analysiert man Edelgaskristalle auf der Grundlage der experimentell sehr gut vermessenen Paarpotentiale, so findet man, dass die Energie der hcp-Kristallstruktur um etwa 0,01 % geringer sein sollte als die tatsächlich beobachtete fcc-Struktur [2]. Auch werden Bindungsenergien errechnet, die im Vergleich zum Experiment zwischen 4 % und 9 % zu gering ausfallen. Mit dem

Dreikörper-Potential von Axilrod und Teller verringert sich diese Diskrepanz zwar auf nur noch etwa 1 %, die vorhergesagte Kristallstruktur aber bleibt hcp! Spät in dieser weit in die sechziger Jahre zurückreichenden (übrigens sehr spannenden) Forschungskontroverse werden weitere Dreikörper-Kräfte in die Rechnungen mit einbezogen, nämlich solche, die auf nicht-additive Austauschkräfte zurückgehen. Erst vor kurzem haben dann moderne quantenchemische ab-initio-Berechnungen von Edelgas-Trimeren gezeigt [3], dass damit die fcc-Struktur tatsächlich um 0,01 % stabiler als die hcp-Struktur ist. Mehrkörper-Kräfte bestimmen hier also wesentlich die Kristallstruktur!

Des Weiteren spielen Mehrkörper-Potentiale eine ganz wesentliche Rolle in ionischen Kristallen, Clustern oder Schmelzen, ebenso für Ionen in Wasser [4] oder auch, wenn man sich für die genaue Anordnung von Ionenrümpfen in metallischen Systemen (Clustern, Kristallen, Flüssigkeiten) interessiert [5]. Ferner lassen sich gewisse spannungsinduzierte Wechselwirkungen in metallischen Verbindungen auf Mehrkörper-Effekte zurückführen [6].

Auf subatomarer Skala wollen wir das Beispiel von Triton nennen, dem aus zwei Neutronen und einem Proton bestehenden Kern des Wasserstoffisotops Tritium (^3H). Rechnungen, die ausschließlich Paarpotentiale berücksichtigen, unterschätzen die Bindungsenergie von Triton um mehr als 10 %. Hierfür werden Dreikörper-Wechselwirkungen verantwortlich gemacht, die bereits Ende der 50er-Jahre diskutiert wurden [8]. Auch in molekularen Systemen, vor allem in Molekulkristallen [9], sind Mehrkörper-Kräfte oft nicht zu vernachlässigen. Als Beispiel seien hier Simulationsstudien von Wasser genannt. Berücksichtigt man nur Paarpotentiale, so würde man aufgrund von Simulationen eine Wasserstoffbrücke pro Molekül weniger vorhersagen als experimentell tatsächlich beobachtet wird. Erst die Berücksichtigung von Dreikörper-Potentiale in den Simulationen führt zu einer realistischen räumlichen Ausrichtung der Wassermoleküle und damit zu einer annähernd korrekten Zahl von Wasserstoffbrückenbindungen pro Molekül [10]. In derselben Studie wurde

außerdem gezeigt, dass die innere Energie von Wasser zu immerhin 15 % auf Dreikörper-Potentiale zurückzuführen ist. Ähnliches gilt auch für flüssige Edelgassysteme, wo Struktur und Thermodynamik in vergleichbarem Maße von Mehrkörper-Kräften bestimmt sind [11]; ein schönes Beispiel dafür zeigt Abb. 1. Dort ist der Strukturfaktor $S(q)$, der die Struktur von Kristallen und Flüssigkeiten quantifiziert, für flüssiges Xenon abgebildet. Deutlich zu erkennen ist, dass sich nur bei Berücksichtigung von Paar- und Dreikörper-Potentiale eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erreichen lässt.

Asymmetrische Hart-Kugel-Mischungen mit Teilchentypen, die sich in der Größe stark unterscheiden, sind in den letzten Jahren durch kolloidale Suspensionen experimentell realisiert worden und sind als Modelle für makromolekulare Lösungen interessant [12]. In diesen Systemen sind die großen Kugeln von vielen kleinen umgeben, die, einmal ausintegriert, zu einer effektiven Anziehung zwischen den großen Teilchen führen. Auch für diese so genannten Verarmungskräfte gibt es natürlich Drei- und Mehrkörper-Potentiale [13]. Ein benachbarter Fall sind ganz ähnliche Mehrkörper-Potentiale, die man in Kolloid-Polymermischungen findet [14]. Beschließen wollen wir diese Liste (die sich beliebig fortsetzen ließe) mit einem aktuellen Beispiel aus der Oberflächenphysik: Stickstoffatome, die im Submonolagen-Bereich auf einer Eisen (100) Oberfläche adsorbiert werden, formen dort Inseln von N Atomen. Die experimentell mittels Rastertunnelmikroskopie bestimmte Häufigkeitsverteilung der Inselgrößen $P(N)$ lässt sich nur dann in Einklang mit theoretischen Vorhersagen bringen, wenn man zusätzlich zu den Paarpotentialen auch Dreikörper-Kräfte berücksichtigt (Abb. 2) [15].

Experimente mit kolloidalen Suspensionen

Die Beispiele verdeutlichen, dass Mehrkörper-Wechselwirkungen für die korrekte Beschreibung unserer Welt nicht wegzudenken sind und dass ihre Wirkung sich in den unterschiedlichsten physikalischen Systemen zumindest indirekt nachweisen lässt. Hierbei liegt die Betonung auf dem Wort „indirekt“. Direkte Informationen über Mehrkörper-Wechselwirkungen lassen sich dagegen nur erhalten, wenn die Ortskoordinaten der beteiligten Teilchen extrem genau bestimmt werden können, was in atomaren Systemen schwierig ist. Denn meist liegen in solchen Systemen Positionsinformationen nur in Form von Strukturfaktoren bzw. Paarkorrelationsfunktionen vor, d. h. in einer über die Positionen vieler Teilchen integrierten Form.

Ganz anders jedoch verhält es sich in kolloidalen Suspensionen, in Systemen also, in denen mesoskopisch große Teilchen in einer Flüssigkeit dispergiert sind. Hier können die Positionen aller Teilchen, eben wegen ihrer Größe, sehr präzise bestimmt werden. Das ist der wohl wichtigste Grund, warum kolloidale Suspensionen sich für Untersuchungen von Mehrkörper-Problemen geradezu anbieten. Ein weiterer ist, dass sich die Wechselwirkungen zwischen den Kolloiden hier – im Gegensatz zu atomaren Systemen – vom Experimentator von außen gezielt verändern und so auf das jeweilige Problem hin maßschneidern lassen.

Mit solchen Kolloidsuspensionen aus elektrisch geladenen Teilchen mit einem Durchmesser von 990 nm gelang es uns erstmals, die Dreikörper-Wechselwirkung experimentell *direkt* zu bestimmen [16, 17]. Mit einer gerasterten optischen Pinzette (siehe Infokasten) wurde zunächst ein eindimensionales Potential für die Teilchen erzeugt, um deren Diffusion auf einen definierten

Effektive Potentiale

Effektive Potentiale werden immer dann verwendet, wenn die Wechselwirkung eines Typs von Teilchen (Typ A) beeinflusst wird von einem anderen Typ von Teilchen (Typ B), für den man sich aber eigentlich gar nicht interessiert. Man lässt dann die B-Teilchen ganz aus der Betrachtung herausfallen und berücksichtigt ihren Einfluss durch effektive Wechselwirkungspotentiale zwischen den A-Teilchen, ersetzt also das tatsächlich mehrkomponentige System durch ein effektiv einkomponentiges. Die effektiven Wechselwirkungspotentiale sind dabei so gewählt, dass die totalen Energien in beiden Systemen, dem tatsächlichen und dem einkomponentigen Ersatzsystem, möglichst nahe beieinander liegen. Formal geschieht das durch das Ausintegrieren aller Freiheitsgrade der Teilchensorte B. H_A und H_B seien der Hamiltonian der A- und B-Teilchen und H_{AB} der Wechselwirkungsterm zwischen den beiden, und

also $H = H_A + H_{AB} + H_B$ der Hamiltonian des Gesamtsystems. Mit ihm schreibt sich die Helmholtzsche freie Energie,

$$\exp(-\beta F) = \text{Tr}_A \text{Tr}_B \exp(-\beta H)$$

wobei Tr_A und Tr_B die Phasenraum-Integrale der Teilchensorten A und B bezeichnen ($\beta = 1/kT$). Tr_A und Tr_B wirken jeweils nur auf die Koordinaten der Teilchen A und B, H_A hängt nur von den Positionen $\{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}$ der Teilchen A ab, H_B nur von denen der B-Teilchen und H_{AB} von den Koordinaten beider Teilchensorten. Damit lässt sich obige Gleichung umschreiben und man erhält

$$\exp(-\beta F) = \text{Tr}_A \exp(-\beta(H_A + F_B)),$$

mit dem ebenfalls nur noch von $\{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}$ abhängigen Ausdruck $\exp(-\beta F_B) = \text{Tr}_B \exp(-\beta(H_{AB} + H_B))$. Diese Umschreibung legt nahe, dass $H_A + F_B$ als der effektive Hamiltonian $H_{\text{eff}} = H_A + F_B$ eines einkomponentigen Ersatzsystems aufgefasst wer-

den darf, in dem nur noch die Freiheitsgrade $\{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}$ der Teilchensorte A explizit zu berücksichtigen sind. Die effektiven Kräfte zwischen den Teilchen dieses neuen Systems kann man durch entsprechende Ableitungen aus $H_{\text{eff}}(\{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\})$ gewinnen. Bis hierher wurden zwar keinerlei Näherungen gemacht, aber auch nicht viel gewonnen; denn $H_{\text{eff}}(\{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\})$ kann in komplizierter Weise von sämtlichen Koordinaten von Teilchensorte A abhängen. Eine ungemeine Erleichterung wäre eine von nur einer einzigen Variablen abhängige Funktion, ein effektives Paarpotential, u_{eff} , mit dessen Hilfe man bestmöglich $H_{\text{eff}}(\{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\})$ annähern können sollte, $H_{\text{eff}}(\{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}) \cong \sum_{i < j} u_{\text{eff}}(\mathbf{R}_{ij})$ wobei $R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ (zusätzlich auftretende Volumenterme wurden an dieser Stelle ignoriert). Strikt gültig ist dieser Schritt nur für zwei sphärisch symmetrische Teilchen vom Typ A, denn dann ist $u_{\text{eff}}^{(2)}(R_{ij}) = H_{\text{eff}}(R_{ij})$.

Verwendet man dieses $u_{\text{eff}}^{(2)}$ nun in dieser Gleichung auch in Fällen, wo man ein System aus N Teilchen (also ein System bei endlicher Dichte ρ) vorliegen hat, so macht man sehr oft einen groben Fehler, denn $H_{\text{eff}}(\{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\})$ kann Mehrkörper-Anteile beinhalten, die sich durch eine Summe über Paarpotentiale einfach nicht fassen lassen. Zwar gibt es eine Reihe ausgeklügelter Methoden, statt $u_{\text{eff}}^{(2)}$ ein geeigneteres $u_{\text{eff}}^{(l)}$ zu wählen, um wenigstens Teile dieses Fehlers zu kompensieren. Doch gilt dieses $u_{\text{eff}}^{(l)}$ dann auch nur für die entsprechende Dichte (die Potentiale sind „nicht transferabel“), und obige Gleichung braucht trotz allem nicht erfüllt zu sein, weil eben nicht alle Mehrkörper-Anteile sich in $u_{\text{eff}}^{(l)}$ absorbieren lassen. Zustandsabhängige effektive Paarpotentiale sind also kein gleichwertiger Ersatz für eine vollständige Beschreibung eines Systems durch Summen von Paar- und Mehrkörper-Potentiale.

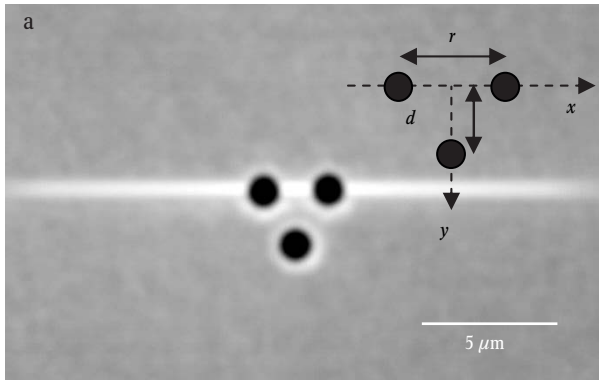


Abb. 3: Videobild einer kolloidalen Anordnung zur experimentellen Bestimmung von Dreikörper-Wechselwirkungen (a). In der rechten oberen Ecke sind die im Text verwendeten Abstände definiert. Die horizontale helle Linie ist der mit einem Galva-

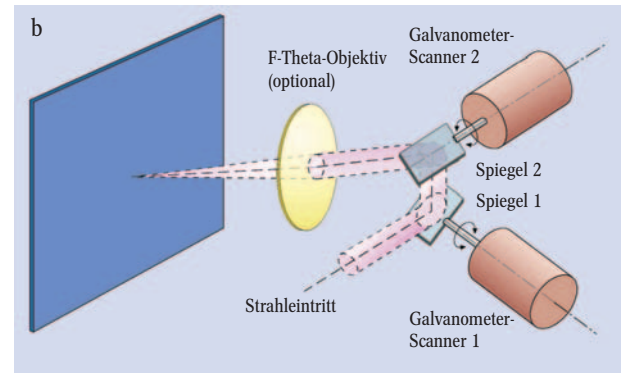
nometer-Scanner (b, Quelle: SCANLAB AG) gerasterte Strahl einer optischen Pinzette, welche zwei der drei Teilchen entlang der Linie in einem Lichtpotential lokalisiert. Das dritte Teilchen wird durch eine weitere optische Pinzette räumlich fixiert.

Bereich zu begrenzen (Abb. 3). Den Verlauf des Lichtpotentials können wir experimentell bestimmen, indem zunächst ein einzelnes Kolloidteilchen in der Linienfalle eingefangen wird, wo es eine Brownsche Bewegung ausführt. Durch eine Bilderkennungssoftware lässt sich die Teilchentrajektorie und daraus wiederum die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(x_1, y_1)$ ermitteln. Da sich das System im thermischen Gleichgewicht befindet, lässt sich aus der Boltzmann-Verteilung, $P(x_1, y_1) \propto \exp\{-\beta u_L(x_1, y_1)\}$ direkt auf das Lichtpotential $u_L(x, y)$ schließen. Im zweiten Schritt wurde dann ein weiteres Teilchen in die Linienfalle eingebracht und wiederum die – nun vierdimensionale – Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(x_1, y_1, x_2, y_2) = P_{12} \exp\{-\beta(u_L(x_1, y_1) + u_L(x_2, y_2) + u(r))\}$ ermittelt. Die Größen (x_i, y_i) bezeichnen die Positionen des i -ten Partikels relativ zum Minimum des Lichtpotentials und $u(r)$ das abstandsabhängige Paarpotential der beiden Kolloidteilchen. Da das Paarpotential nur vom Abstand r zwischen den Kolloidteilchen und nicht von deren absoluten Positionen abhängt, lässt sich die vierdimensionale Wahrscheinlichkeitsverteilung auf eine eindimensionale Verteilung $P(r)$ abbilden [16]. Hieraus lässt sich dann bei Kenntnis von u_L das Paarpotential $u(r)$ experimentell ermitteln. Tatsächlich beobachten wir ein abgeschirmtes Coulomb-Potential (Yukawa-Potential), welches dem theoretisch erwarteten Verlauf für das Paarpotential zweier geladener Kolloidteilchen entspricht.

Das Paarpotential wird benötigt, um im nächsten Schritt das Dreiteilchen-Potential bestimmen zu können. Hierzu wurde ein zusätzliches, drittes Teilchen in die Nähe der beiden anderen gebracht (Abb. 3). Der Einfachheit halber wurde das Teilchen genau entlang der Mittelsenkrechten bezüglich des Minimums von u_L positioniert (Abstand d in Abb. 3) und dort mit Hilfe eines zeitlich konstanten, scharf fokussierten Laserstrahls festgehalten. Wird nun – analog zu oben – die Abstandsverteilung $P(r)$ der beiden Teilchen in der optischen Linienfalle gemessen, so enthält das aus $P(r)$ gewonnene $u(r)$ die gesamte Wechselwirkungsenergie der Kolloidteilchen, also von allen drei Teilchen im System,

$$u(r, d) = u_{\text{Paar}}(r_{12}) + u_{\text{Paar}}(r_{13}) + u_{\text{Paar}}(r_{23}) + u_{123}(r_{12}, r_{13}, r_{23}).$$

Dabei bezeichnet r_{ij} den Abstand zwischen dem i -ten und j -ten Teilchen und u_{123} die Dreiteilchen-Wechselwirkungen, die nun von den Koordinaten aller drei Teilchen abhängt. Damit lässt sich u_{123} in unserem Sys-



tem als Differenz von der gemessenen Gesamtenergie und der Summe der zuvor gemessenen Paarpotentiale $u_{\text{Paar}}(r_{12}) + u_{\text{Paar}}(r_{13}) + u_{\text{Paar}}(r_{23})$ direkt bestimmen.

Abbildung 4 zeigt das Ergebnis dieser direkten Messung von Dreikörper-Potentialen. Bemerkenswert ist, dass sowohl Stärke als auch Reichweite dieser zusätzlichen Wechselwirkung vergleichbar mit der Paarwechselwirkung ist [17]. Allerdings ist das Vorzeichen negativ, d. h. im Gegensatz zur Paarwechselwirkung ist die Dreikörper-Wechselwirkung zwischen gleichnamig geladenen Kolloiden attraktiv.

Um diese Wechselwirkung in einem mikroskopischen Bild verstehen zu können, muss man sich zunächst daran erinnern, dass die Paarwechselwirkung zwischen geladenen Kolloiden ein effektives Paarpotential ist. Dies folgt aus einer Rechnung, in der man die Freiheitsgrade der nm großen Ionen (Mikroionen) im Lösungsmittel ausintegriert, um die effektive Wechselwirkung zwischen den μm großen, geladenen Kolloiden (Makroionen) zu gewinnen. Eine Summe über die Paarpotentiale wird deswegen nicht der totalen Energie entsprechen, eben weil – wie im Infokasten

tem als Differenz von der gemessenen Gesamtenergie und der Summe der zuvor gemessenen Paarpotentiale $u_{\text{Paar}}(r_{12}) + u_{\text{Paar}}(r_{13}) + u_{\text{Paar}}(r_{23})$ direkt bestimmen.

Abbildung 4 zeigt das Ergebnis dieser direkten Messung von Dreikörper-Potentialen. Bemerkenswert ist, dass sowohl Stärke als auch Reichweite dieser zusätzlichen Wechselwirkung vergleichbar mit der Paarwechselwirkung ist [17]. Allerdings ist das Vorzeichen negativ, d. h. im Gegensatz zur Paarwechselwirkung ist die Dreikörper-Wechselwirkung zwischen gleichnamig geladenen Kolloiden attraktiv.

Um diese Wechselwirkung in einem mikroskopischen Bild verstehen zu können, muss man sich zunächst daran erinnern, dass die Paarwechselwirkung zwischen geladenen Kolloiden ein effektives Paarpotential ist. Dies folgt aus einer Rechnung, in der man die Freiheitsgrade der nm großen Ionen (Mikroionen) im Lösungsmittel ausintegriert, um die effektive Wechselwirkung zwischen den μm großen, geladenen Kolloiden (Makroionen) zu gewinnen. Eine Summe über die Paarpotentiale wird deswegen nicht der totalen Energie entsprechen, eben weil – wie im Infokasten

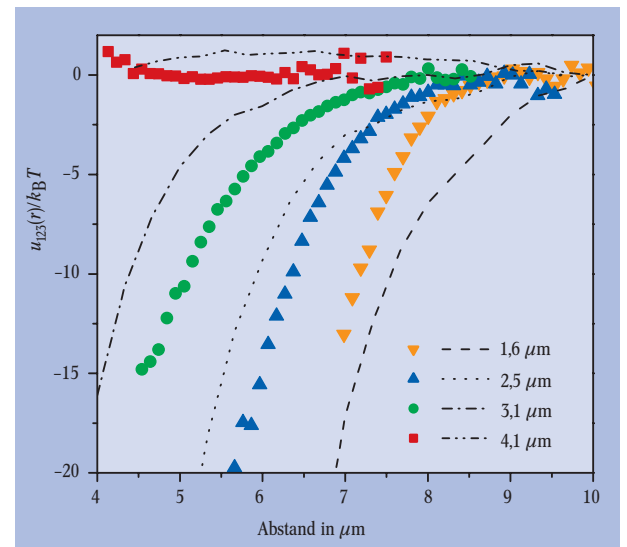


Abb. 4: Vergleich zwischen gemessener (Symbole) und berechneter (Linien) Dreikörper-Wechselwirkung in einem System aus drei geladenen Kolloidteilchen in Wasser [16, 17]. Die Zahlen der Legende beziehen sich auf den in Abb. 3 definierten Abstand d des dritten Teilchens von den beiden Teilchen in der Linienfalle. Die Werte der x -Achse beziehen sich auf den Abstand r aus Abb. 3.

„Effektive Potentiale“ erklärt – man die unvermeidlichen Mehrteilchen-Potentiale vernachlässigt. Ein tieferes Verständnis gewinnt man mit Hilfe von Poisson-Boltzmann-Rechnungen. Während man mittels der Poisson-Gleichung das elektrostatische Potential für eine fest vorgegebene Ladungsverteilung bestimmt, findet die Poisson-Boltzmann-Gleichung immer dann Verwendung, wenn die Ladungsverteilung selbst wieder über einen Boltzmann-Faktor $\exp(-e\phi/kT)$ vom Potential ϕ abhängt. Mit Hilfe der Poisson-Boltzmann-Gleichung ermittelt man also neben dem Potential auch die genaue Verteilung von Mikroionen um die geladenen Kolloidpartikel. Für die in den Experimenten realisierten Kolloid-Geometrien wurden solche Poisson-Boltzmann-Rechnungen durchgeführt und die Mikroionen-Verteilungen und darauf aufbauend die theoretischen Dreikörper-Wechselwirkungspotentiale berechnet [16]; sie sind in Abb. 4 als Linien dargestellt und zeigen eine qualitativ gute Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten. Die Rechnungen zeigen außerdem, dass die Konzentration der kleinen Ionen zwischen den drei großen Kolloidteilchen weniger stark ansteigt, als eine entsprechende lineare Überlagerung von Ionenverteilungen um zwei Kolloide erwarten ließe. Letzten Endes kann der Effekt damit auf die Nichtlinearität der zugrunde liegenden Poisson-Boltzmann-Gleichung zurückgeführt werden [16].

Unser Experiment zielte zunächst nur darauf ab, Dreikörper-Potentiale zwischen geladenen Kolloiden experimentell erst einmal nachzuweisen. Von unmittelbar praktischem Nutzen sind die gemessenen Potentiale dabei nicht. Um sie etwa in einer Simulation einer Kolloidsuspension verwenden zu können, müsste man ihre volle Abhängigkeit von den drei räumlichen Koordinaten kennen. Von den vielen möglichen Anordnungen dreier Kolloide im Raum haben wir aber nur eine einzige experimentell realisiert und untersucht. In dieser Hinsicht könnte möglicherweise die in Abb. 5 dargestellte, numerisch ermittelte, bisher aber nur ansatzweise verstandene Skalierungseigenschaft von Dreikörper-Potentiale zwischen Kolloiden nützlich sein.

Über die Wirkung von Mehrkörper-Kräften in ver-

schiedenen physikalischen Systemen haben wir eingangs berichtet. Was nun ist der makroskopische Effekt von Mehrkörper-Kräften in kolloidalen Suspensionen? Um Trunkierungseffekte zu verhindern, tut man gut daran, eine theoretische Beschreibung zu wählen, die tatsächlich alle Mehrkörper-Kräfte (und nicht nur eine Auswahl) berücksichtigt. Als praktisch gangbarer Weg hat sich eine Simulationsmethode erwiesen, die Poisson-Boltzmann-Rechnungen für die Bestimmungen

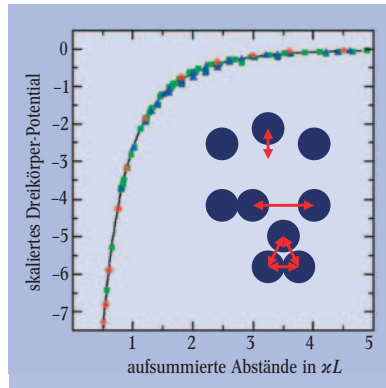


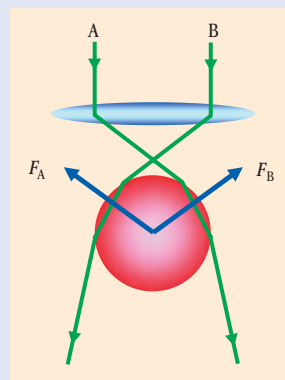
Abb. 5: Theoretisch ermittelte Dreikörper-Potentiale zwischen geladenen Kolloiden für drei verschiedene Anordnungen der Kolloide [18]. In den Rechnungen wurden die Abstände entlang der roten Linien variiert (grüne Viereck-Symbole für obere, rote Kreise für untere, blaue Dreiecke für mittlere Anordnung), doch aufgetragen wurden die Potentiale für jede Anordnung über der Summe L aller auftretenden Abstände, wodurch alle errechneten Potentiale aufeinanderfallen. Die Dreikörper-Potentiale scheinen also statt von dreien nur von einer Raumkoordinate abzuhängen.

der Mikroionen-Verteilungen mit dem herkömmlichen molekulardynamischen Simulationsverfahren für die kolloidalen Freiheitsgrade verbindet. Abbildung 6 zeigt das unter Verwendung dieser Methode gewonnene Phasendiagramm einer ladungsstabilisierten kolloidalen Suspension. Es wird aufgespannt von der Temperatur und dem mittleren Abstand d_{nn} der Kolloide in Einheiten der Debyeschen Abschirmlänge $1/\kappa$, (letztere ist ein Maß für die Dicke der Ionenhülle um die Kolloide). Dabei sind wir von fcc- (blaue Kreise) und bcc- (blaue Vierecke) Kristallen ausgegangen und haben den Zustandspunkt bestimmt, bei dem der jeweilige Kristall aufzuschmelzen beginnt. Die rote Linie zeigt demgegenüber die Schmelzlinie, wie man sie errechnet, wenn man das einfache Yukawa-Paarpotential verwendet, also naiv dem Paarbild vertraut. Man erkennt bei kleinen Werten von κd_{nn} einen markanten Unterschied. Er demonstriert, dass in kolloidalen Systemen sich

Optische Pinzetten

Dielektrische Teilchen mit einem Brechungsindex n_T , die sich in einer Umgebung mit dem Brechungsindex $n < n_T$ befinden, lassen sich mit einem Laserstrahl einfangen und in ihrer Position kontrollieren. Die ersten Experimente hierzu wurden von Ashkin durchgeführt, der erstmals den experimentellen Nachweis von Lichtkräften erbrachte. Prinzipiell müssen zwei verschiedene Arten von Lichtkräften unterschieden werden. Wenn ein Teilchen ein Photon der Wellenlänge λ reflektiert, so wird auf dieses Teilchen der doppelte Photon-Impuls, d. h. $\Delta p = 2h/\lambda$ übertragen und das Teilchen wird beschleunigt. Neben diesem Strahlungsdruck, der u. a. auch für den immer von der Sonne weggerichteten

Teil von Kometenschwänzen verantwortlich ist, existiert eine weitere optische Kraft, die auf dem Gradienten des Lichtfeldes beruht. Das Prinzip lässt sich mit nebenstehender Abbildung



Das Prinzip der optischen Pinzette (vgl. Text).

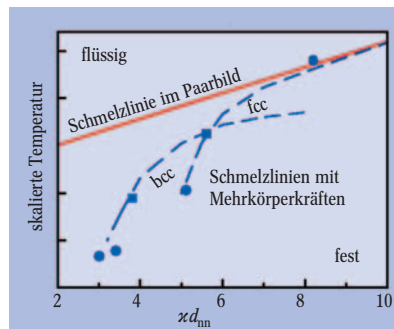
anschaulich verstehen, die den schematische Verlauf eines fokussierten Laserstrahls (Teilstrahlen A, B) durch ein dielektrisches Teilchen zeigt. Jede Brechung des Lichtstrahls ist mit einer entsprechenden Impulsänderung verbunden, die zu einer Kraft $F_{A,B}$ auf das Teilchen führt, die von der Intensität des jeweiligen Lichtstrahls abhängt. Diese Kraft besitzt neben einer Komponente, die dem oben diskutierten Lichtdruck entgegen gesetzt ist, auch horizontale Anteile, die sich nur wegheben für den Fall, dass sich das Teilchen genau im Mittelpunkt des z. B. gaußförmig angenommenen Strahlprofils befindet. Mit diesem einfachen Bild aus der geometrischen Optik lässt sich verstehen, dass ein

hochbrechendes Kolloidteilchen in den Bereich höchster Intensität gezogen wird, wie dies bei einer optischen Pinzette tatsächlich der Fall ist. Eine etwas allgemeinere Erklärung von Lichtkräften geht vom Dipolmoment \mathbf{P} aus, welches das elektrische Feld \mathbf{E} eines Lichtfeldes in einem Teilchen induziert. Die potentielle Energie des Dipols ist dann gegeben durch $V = -\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}$, und mit $\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}$ (α ist die Polarisierbarkeit) erhält man $V \propto -\alpha I$, d. h. die Energie eines Teilchens nimmt ab, wenn es in den Bereich hoher Lichtintensität I rückt, also hin zum Fokus eines Laserstrahls bzw. in die Mitte des Strahlprofils.

Mehrkörper-Kräfte nicht aufheben, sondern tatsächlich einen nachweisbaren Effekt auf die Schmelztemperatur haben.

Da Kolloide als Modellsysteme eingeführt wurden, stellt sich abschließend die Frage, was sich aus den obigen Ergebnissen nun hinsichtlich anderer, etwa atomarer Systeme lernen lässt. Zunächst natürlich die eher grundsätzliche Erkenntnis, dass, wo Freiheitsgrade ausintegriert werden, das Auftreten von (auch experimentell nachweisbaren) Mehrkörper-Potentialen der Normalfall und nicht die Ausnahme ist. Sodann die Frage nach der Bedeutung Wechselwirkungen höherer

Abb. 6: Phasendiagramm einer kolloidalen Suspension in einer theoretischen Beschreibung mit und ohne Mehrkörper-Kräften [19].



Ordnung: denn immer, wenn man Mehrkörper-Kräfte bis zu einer gewissen Ordnung in eine theoretische Beschreibung miteingebunden hat, stellt sich die Frage, warum die nächst höhere Ordnung vernachlässigt werden darf. Auch diese Frage kann man wiederum modellhaft an kolloidalen Suspensionen studieren. So haben wir in jüngsten Untersuchungen gezeigt, dass die Vierkörper-Potentiale zwischen geladenen Kolloiden unter bestimmten Umständen wiederum repulsiv sind und zum Teil den Effekt der attraktiven Dreikörper-Potentiale wieder aufheben. Unklar ist, warum das so ist, und ob sich Vorhersagen machen lassen, ob die höheren Wechselwirkungen systematisch ihr Vorzeichen wechseln, wie es auch in Monte-Carlo-Simulationen von Polymeren beobachtet wurde [20].

Am besten aber erklärt das Messprinzip der weiter oben vorgestellten experimentellen Dreikörper-Studie [16, 17], warum der Modellcharakter von Kolloiden so oft betont wird und kolloidale Suspensionen als Modellsysteme für viele grundlegende Frage der statistischen Physik so erfolgreich sind [21]. Dreikörper-Wechselwirkungen wurden hier nicht indirekt nachgewiesen, d. h. durch ihre Wirkung auf eine andere Größe, sondern es wurde vielmehr gemessen, wie ein drittes Teilchen die Wechselwirkung zweier Teilchen beeinflusst. Damit zeichnet das Messprinzip ganz direkt das Bild nach, mit dem man auch anschaulich Dreikörper-Kräfte erklären würde. Unmittelbarer als in unserem Experiment mit drei Kolloiden lassen sich Dreikörper-Kräfte also kaum nachweisen.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei Matthias Brunner und Jure Dobnikar, die ganz wesentlichen Anteil an den hier vorgestellten Experimenten und Studien gehabt haben. Ferner bedanken wir uns bei Jörg Baumgartl, Carsten Ruß, Rudolf Klein, Paul Leiderer, Emmanuel Trizac und Roland Roth für die Mithilfe, die vielen Anregungen, vor allem aber für die vielen bohrenden Fragen.

Literatur

- [1] B. M. Axilrod und E. Teller, *J. Chem. Phys.* **11**, 299 (1943)
- [2] K. F. Niebel und J. A. Venables (Hrsg.), *Rare gas solids*, Bd. 1, Academic Press, New York (1976), Kap. 9
- [3] V. F. Lotrich und K. Szalewicz, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1301 (1997)
- [4] D. Spangberg und K. Hermansson, *J. Chem. Phys.* **119**, 7263 (2003)
- [5] J. Hafner, *From Hamiltonians to phase diagrams*, Springer, Berlin, Heidelberg (1987)
- [6] V. N. Bugaev, H. Reichert, O. Shchyglo, A. Udyansky, Y. Sikula und H. Dosch, *Phys. Rev. B* **65**, 180203(R) (2002)
- [7] J. M. Bomont und J. L. Bretonnet, *Phys. Rev. B* **65**, 224203 (2002)
- [8] J. I. Fujita und H. Miyazawa, *Prog. Theor. Phys.* **17**, 360 (1957)
- [9] M. Pierrot (Hrsg.), *Structure and properties of molecular crystals*, Bd. XXII, Elsevier, Amsterdam (1990)
- [10] E. M. Mas, R. Bukowski und K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **118**, 4404 (2003)
- [11] N. Jakse, J. M. Bomont und J. L. Bretonnet, *J. Chem. Phys.* **116**, 8504 (2002)
- [12] C. Bechinger, H. H. v. Grünberg und P. Leiderer, *Phys. Blätt.*, Dezember 1999, S. 53
- [13] D. Goulding und S. Melchionna, *Phys. Rev. E* **64**, 011403 (2001)
- [14] P. G. Bolhuis, A. A. Louis und J. P. Hansen, *Phys. Rev. E* **64**, 021801 (2001)
- [15] L. Österlund, M. O. Pedersen, I. Stensgaard, E. Laegsgaard und F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4812 (1999)
- [16] J. Dobnikar, M. Brunner, H. H. v. Grünberg und C. Bechinger, *Phys. Rev. E* **69**, 031402 (2004)
- [17] M. Brunner, J. Dobnikar, H. H. v. Grünberg und C. Bechinger, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 078301 (2004)
- [18] C. Russ, R. v. Roij, M. Dijkstra und H. H. v. Grünberg, *Phys. Rev. E* **66**, 011402 (2002)
- [19] J. Dobnikar, R. Zehak und H. H. v. Grünberg, *Europhys. Lett.* **61**, 695 (2003)
- [20] P. G. Bolhuis, A. A. Louis und J. P. Hansen, *Phys. Rev. E* **64**, 021801 (2001)
- [21] C. Bechinger, *Phys. Blätt.*, Juli/August 2000, S. 75

Die Autoren

Clemens Bechinger (rechts) wechselte nach seiner Diplomarbeit an der Universität Heidelberg für seine Promotion an die Uni Konstanz. Anschließend ging er als Postdoc an das National Renewable Energy Laboratory in die USA. Im Jahr 1999 habilitierte er sich an der Universität Konstanz mit experimentellen Untersuchungen kolloidaler Suspensionen in eingeschränkten Geometrien. Für diese Arbeiten wurde er ein Jahr später mit dem Walter-Schottky-Preis ausgezeichnet. Seit Mai 2003 leitet er das 2. Physikalische Institut an der Universität Stuttgart.



Hans Hennig von Grünberg hat in Aachen und Berlin studiert und promoviert, war anschließend Postdoc an der Oxford University und wurde 1998 Assistent am Lehrstuhl von Prof. Rudolf Klein am Fachbereich Physik der Universität Konstanz, wo er auch seine daran anschließende Zeit als Heisenbergstipendiat verbrachte. Anfang 2004 folgte er einem Ruf an die Universität Graz.