

Gläsern unter die Oberfläche geschaut

Dank Oberflächenschmelzen ist die Teilchenmobilität unter der Oberfläche deutlich erhöht.

Thomas Voigtmann

Die Physik der Oberflächen birgt zahlreiche Überraschungen, nicht nur in modernen Anwendungen funktionalisierter Materialien, sondern auch bei grundlegenden Fragen aus dem Alltag, etwa warum man auch im tiefsten Winter noch Schlittschuh laufen kann. Erstaunlicherweise hält sich immer noch die irreführende Behauptung, es sei der hohe Druck der Kufen, der das Eis lokal zum Schmelzen bringe. Dieser Effekt reicht aber bei weitem nicht aus, um zu erklären, warum Eisflächen selbst bei Temperaturen tief unter dem Gefrierpunkt noch rutschig sind [1]. Michael Faraday hat um 1850 nach sorgfältigen Untersuchungen den Mechanismus des „Oberflächenschmelzens“ vorgeschlagen, um das Phänomen zu erklären: Die Eis-Oberfläche ist von einem dünnen Flüssigkeitsfilm benetzt, in dem die kristallin geordnete Struktur des Eises aufgebrochen ist. Dieser dünne Film bestimmt maßgeblich die Oberflächeneigenschaften nicht nur von Eis, sondern auch von zahlreichen anderen kristallinen Materialien.

Jedoch weisen nicht alle Festkörper eine kristalline Struktur auf. Gläser sind amorphe Festkörper, deren mikroskopische Struktur genauso ungeordnet ist wie die einer Flüssigkeit. Die Unterscheidung zwischen „fest“ und „flüssig“ ist in diesem Fall rein dynamischer Natur: Während sich Flüssigkeiten durch eine Beweglichkeit der Teilchen über große Längenskalen hinweg auszeichnen, ist diese Mobilität im Glas um Größenordnungen kleiner – und für Theoretikerinnen und Theoretiker nahezu Null. Dieser dramatische Unterschied in der Teilchendynamik tritt auf, obwohl sich die Struktur eines Glases nicht augenfällig von der einer Flüssigkeit unterscheidet. Dies ist einer der Gründe, warum die Mechanismen der Erstarrung von Flüssigkeiten zu Gläsern nach wie vor ein intensiv debattierter Gegenstand der Forschung sind [2].

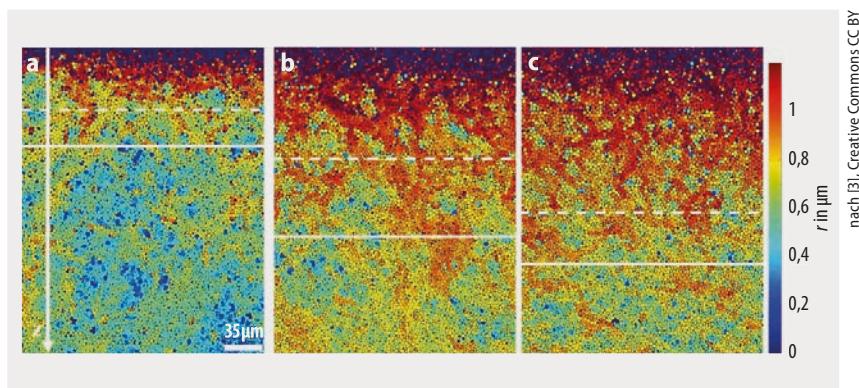


Abb. 1 Die Karte der Teilchenverschiebungen innerhalb eines Zeitfensters von rund 330 Sekunden, das für die langsame glasartige Dynamik charakteristisch ist, zeigt für die Teilchen des kolloidalen Glases nahe der Oberfläche (oben) einen sehr mobilen Flüssigkeitsfilm (rot: hohe Verschiebungen). Dessen Ausdehnung ins Innere des Glases hinein hängt stark von der Wechselwirkungsstärke ab.

Existiert ein Oberflächenschmelzen also auch bei Gläsern? Können diese an ihrer Oberfläche mit ihrer eigenen Flüssigkeit koexistieren? Und wie äußert sich dies, wenn es doch keinen Unterschied in der mikroskopischen Struktur der beiden Zustände gibt? Wie wirkt sich das Oberflächenschmelzen auf die Eigenschaften des Glases darunter aus? Diese Fragen sind Li Tian und Clemens Bechinger kürzlich nachgegangen [3]. Bekannt war, dass an der Oberfläche eines Glases eine Schicht entsteht mit niedrigerer Dichte als im Inneren des Festkörpers. Entsprechend steigt dort die Mobilität der Teilchen, und es kommt zum Analogon des Oberflächenschmelzens. Verblüffenderweise verbirgt sich unterhalb dieser Grenzschicht ein Bereich, in dem die Dichte des Materials zwar bereits einen konstanten Wert angenommen hat, die Teilchenmobilität aber dennoch deutlich erhöht ist. Das Oberflächenschmelzen des Glases beeinflusst demnach das Material im Innern über einen erstaunlich großen Bereich. In **Abb. 2b** ist zu sehen, dass der Bereich der Mobilitätsänderung bis 60σ geht (so durch die rote vertikale gestrichelte Linie suggeriert), also bis zu 60 Teilchenlagen.

Tian und Bechinger konnten diese bemerkenswerte „dynamische Grenzschicht unter der Grenzschicht“ mit einem besonderen Trick sichtbar machen. Zum einen haben sie kolloidale Gläser untersucht, also amorphe Materialien aus mikrometergroßen, in einem Lösungsmittel dispergierten Teilchen, deren Bewegung sich im Lichtmikroskop untersuchen lässt. Zum anderen haben sie als Lösungsmittel eine binäre Mischung nahe der kritischen Temperatur verwendet, bei der die Mischung entmischt. Nahe dieses kritischen Punktes treten langreichweitige Wechselwirkungen auf, was als (klassisches Analogon zum) Casimir-Effekt bekannt ist [4]. Dies ermöglichte es, über die Temperaturdifferenz zum kritischen Punkt der Entmischung die Wechselwirkungen zwischen den Kolloidteilchen des Glases sehr genau einzustellen. Erst dadurch bildet sich überhaupt eine stabile Oberfläche, und es lassen sich verschiedene Attraktionsstärken im Experiment realisieren. In nicht-kolloidalen Materialien entspricht das unterschiedlichen Temperaturen.

Unter dem Mikroskop lassen sich nun die amorphen Grenzschichten, gebildet von den kolloidalen Teilchen, zeitaufgelöst visualisieren

und zu jedem Teilchen Position und Verschiebung in einem bestimmten Zeitintervall zuordnen (**Abb. 1**). Der Flüssigkeitsfilm an der Oberfläche ist durch eine wesentlich höhere Mobilität der Teilchen gekennzeichnet. Beim Vergleich der gemessenen Dichteprofile mit den Profilen dieser Mobilität (**Abb. 2**) zeigt sich deutlich, dass diese Änderung der Teilchendynamik weit tiefer geht, als es der trivial zu erwartende Dichte-Effekt vorhersagt.

Die Erklärung dieses Phänomens hängt eng mit unserem Verständnis des Glasübergangs zusammen: Aus der Dichteänderung und der Mobilitätsveränderung leiten sich zwei Längenskalen ab – eine statische und eine neue, dynamische. Letztere beschreibt die Korrelationen, die zwischen der Bewegung räumlich weit voneinander entfernter Teilchen im Glas entstehen. Computersimulationen zeigten, dass die dynamische Längenskala an einer Temperatur nahe des Glasübergangs aufgrund subtiler kollektiver Effekte der Teilchendynamik maximal wird. Dadurch öffnet sich ein Temperaturbereich, in dem die dynamische Grenzschicht weit über die nur wenig veränderliche statische Schicht hinausgeht [5].

Die Untersuchung glasiger Oberflächen bietet zahlreiche Perspektiven: Die Tatsache, dass dünne amorphe Schichten eine wesentlich höhere Mobilität aufweisen als dicke, spielt

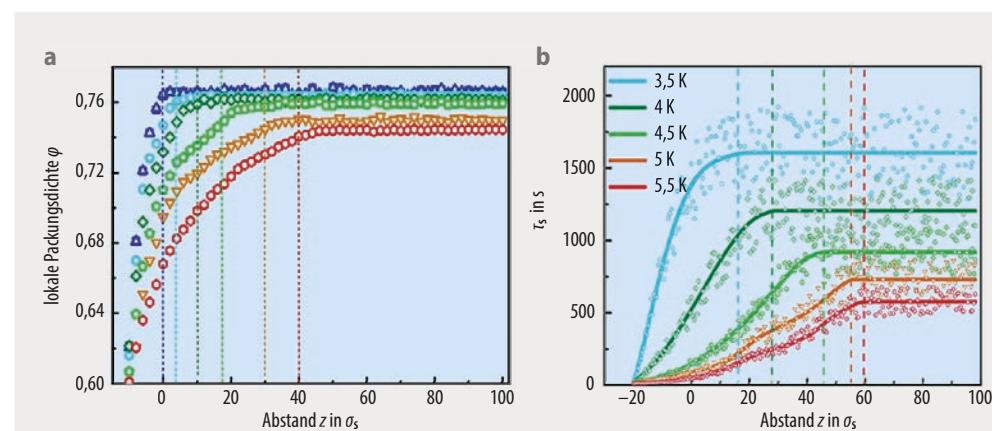


Abb. 2 Als Funktion des Abstands z (in Einheiten des Partikeldurchmessers σ_s) zu einem Referenzpunkt zeigt das kolloidale Glas eine Grenzschicht niedrigerer Dichte (a), deren Ausdehnung (markiert durch vertikale Linien) von der Wechselwirkungsstärke abhängt. Die inverse Mobilität τ_s ändert sich hingegen über einen weit größeren Bereich (b), sodass eine Schicht erhöhter Mobilität unterhalb der eigentlichen Grenzschicht entsteht.

eine wichtige Rolle für die Ionenleitfähigkeit in Batterien [6] oder für die Herstellung von besonders stabilen Gläsern und Polymerfilmen [7]. Nicht zuletzt könnte durch externe Kräfte induziertes Oberflächenschmelzen für die Reibung wichtig sein. Dieses Phänomen ist in vielen Anwendungen relevant, aber bislang nur unzureichend verstanden [8]. Die Arbeiten von Tian und Bechinger zeigen eine Methode auf, um solche Fragen quantitativ zu beantworten.

- [1] R. Rosenberg, Phys. Today **58**, 50 (2005)
- [2] L. Berthier und G. Biroli, Rev. Mod. Phys. **83**, 587 (2011)

- [3] Li Tian und C. Bechinger, Nat. Commun. **13**, 6605 (2022)
- [4] C. Hertlein et al., Nature **451**, 172 (2008)
- [5] H. Peng, H. Liu und Th. Voigtmann, Phys. Rev. Lett. **129**, 215501 (2022)
- [6] M. D. Ediger und J. A. Forrest, Macromolecules **47**, 471 (2014)
- [7] S. F. Swallen et al., Science **315**, 353 (2007)
- [8] E. Bayart, I. Svetlizky und J. Fineberg, Phys. Rev. Lett. **116**, 194301 (2016)

Der Autor

Prof. Dr. Thomas Voigtmann, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Institut für Materialphysik im Weltraum, Linder Höhe, 51147 Köln

Kurzgefasst

Verschmelzende Riesentropfen

Um zu untersuchen, wie sich Flüssigkeitstropfen ausbreiten und miteinander verschmelzen, haben Forschende der Cornell University und der Clemson University Experimente auf der Internationalen Raumstation durchgeführt. Aufgrund der dort herrschenden Mikrogravitation behalten die Tropfen ihre Kugelform und wachsen auf mehr als einen Zentimeter Durchmesser an (**Abb.**): Auf der Erde sind wenige Millimeter das Maximum. Damit verlangsamt sich ihre Dynamik, sodass das Verschmelzen mehr als eine halbe Sekunde dauert. Mit einer Rate

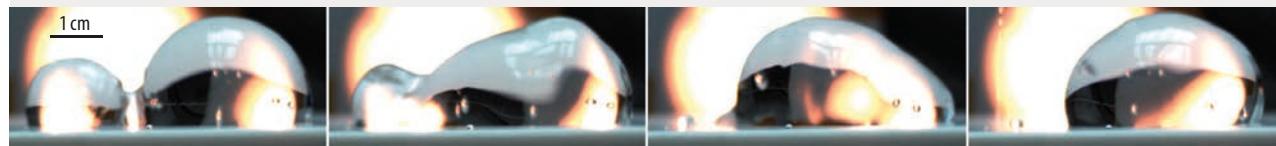
von 50,5 Bildern pro Sekunde nahm eine Kamera den Prozess auf und erlaubte eine detaillierte Beobachtung u. a. aller Kontaktwinkel der Tropfen zur Oberfläche. Der Vergleich der Daten mit Simulationen basierend auf dem Davis-Hocking-Modell zeigte, dass die Mobilität der Kontaktlinie als zusätzlicher Parameter nötig ist, um den Prozess korrekt zu beschreiben. Das Ergebnis hilft, das Verhalten von Wassertropfen auf wasserabweisenden Oberflächen besser zu verstehen, etwa bei selbstreinigenden Flächen.

J. McCraney et al., Phys. Fluids **34**, 122110 (2022)

Feinstrukturkonstante als Winkel

Forschende der TU Wien und der University of California Los Angeles haben eine neue Methode entwickelt, um die Feinstrukturkonstante direkt zu bestimmen. Sie beobachteten die schlagartige Änderung der Polarisationsrichtung eines linear polarisierten Laserstrahls beim Durchqueren einer nm-dicken Schicht $(\text{Cr}_{0,12}\text{Bi}_{0,26}\text{Sb}_{0,62})_2\text{Te}_3$. Die Richtung ändert sich in festen Winkelschritten, die von der Feinstrukturkonstante abhängen, sodass sich diese direkt ablesen lässt.

A. Shuvayev et al., Appl. Phys. Lett. **121**, 193101 (2022)



aus Phys. Fluids **34**, 122110 (2022)