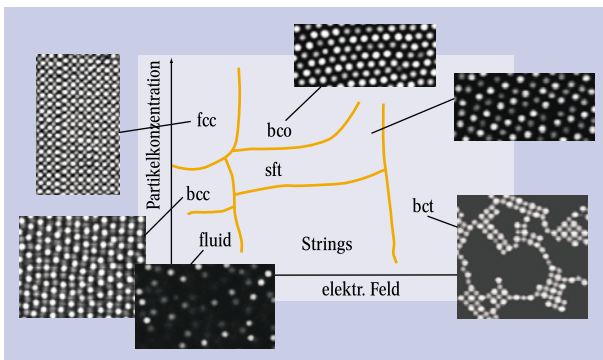


## Exotische Kristallphasen

*Wie sehen Kristalle von innen aus? Welche Zusammenhänge bestehen zwischen der Wechselwirkung der Kristallkonstituenten, der Struktur und den resultierenden Eigenschaften? Mit kolloidalen Dispersionen lassen sich diese grundlegenden Fragen modellhaft studieren.*

Kolloidale Dispersionen bestehen aus mikroskopischen Partikeln, die in einem Lösemittel dispergiert sind. Bei hinreichend starker Wechselwirkung bilden solche Systeme fluid oder kristallin geordnete Phasen aus, die mit Lichtstreuexperimenten oder hochauflösender Mikroskopie hervorragend zugänglich



Winzige Polymerkügelchen in einem Lösungsmittel sind ein Modellsystem für die Festkörperphysik, an dem sich z. B. der Kristallisationsvorgang untersuchen lässt. In Abhängigkeit von der Kugeldichte sowie einem äußeren elektrischen Feld, mit dem sich die Wechselwirkung zwischen den Kügelchen ändern lässt, weist das Phasendiagramm eine Vielfalt unterschiedlicher Strukturen auf.

sind. Aufgrund der weit reichenden Analogien zu atomaren Festkörpern und Flüssigkeiten spricht man daher auch von Kolloidkristallen und -fluiden. Im Gegensatz aber zu atomaren oder molekularen Festkörpern lässt sich bei kolloidalen Festkörpern das Verhältnis zwischen ordnend wirkender Wechselwirkungsenergie und thermischer Energie über weite Bereiche isotherm und gezielt einstellen. Dies bildet seit einigen Jahren den Ausgangspunkt für eine Vielzahl faszinierender und instruktiver Modellexperimente. Die bei Theoretikern beliebten harten Kugeln mit ihrer extrem kurzreichweitigen Abstoßung können durch Beschichtung mit polymeren „Haaren“ erzielt werden [1], langreichweitige elektrostatische Repulsion durch Ladungen auf der Partikeloberfläche [2]. Attraktive Wechselwirkungen lassen sich z. B. durch Zugabe eines nicht absorbierenden Polymers einführen [3]. Dies wird ergänzt durch eine erfolg-

reiche Modellierung der Wechselwirkungen und umfassende Vorhersagen zum Phasenverhalten und den resultierenden Eigenschaften [4]. Langreichweitig repulsive Systeme kristallisieren dabei in der offeneren kubisch raumzentrierten (bcc) Struktur, kurzreichweitig repulsive und attraktive Systeme in kubisch flächenzentrierten (fcc) oder zufallsgestapelten hexagonal dichten (rhcp) Packungen. Exotischere Phasen, wie orthogonal raumzentriert (bco), wurden für „langhaarige“ Systeme mit mittlerer Reichweite des Potentials vorhergesagt und gefunden.

In engem Zusammenspiel von Experiment, Theorie und Computersimulation werden neben den mittlerweile recht gut verstandenen Gleichgewichtseigenschaften auch Nichtgleichgewichtsphänomene wie die Konkurrenz zwischen Kristallisation und Glasübergang [1] oder der Einfluss externer Felder auf diese mechanisch äußerst fragilen Systeme intensiv untersucht [5]. Äußere Felder können aber auch die Wechselwirkung beeinflussen. Durch die gezielte Ausnutzung von durch elektrische Felder induzierten Polarisierungseffekten ist es nun Anand Yethiraj und Alfons v. Blaaderen erstmals gelungen, ein dreidimensionales Modellsystem mit anisotroper Wechselwirkung zu realisieren [6]. Damit wird ein wichtiger Schritt von einfachen Packungsproblemen mit hochsymmetrischen Lösungen (Apfelsinen in einer Kiste) zu solchen mit Vorzugsorientierung vollzogen.

Die Autoren verwenden fluoreszenzmarkierte Polymerpartikel mit einem Radius in der Größenordnung von  $1 \mu\text{m}$ . Diese befinden sich in einem organischen Lösemittel, dessen Dichte und Brechungsindex so gewählt werden, dass weder Sedimentation stattfindet noch bei höherer Konzentration die Suspension zu trüb wird. Die synthese-seitig vorhandene Ladung führt aufgrund der niedrigen Dielektrizitätskonstante zu einer langreichweitigen Abstoßung, die durch Zugabe eines Salzes abgeschirmt werden kann. Das Lösemittel besitzt andererseits hinreichenden dielektrischen Kontrast zu den Partikeln, um zwischen diesen durch ein hochfrequentes elektrisches Wechselfeld eine starke Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit Reichweiten im Bereich des Partikelabstands zu induzieren. Beide Wechselwirkun-

gen überlagern sich und es resultiert ein reichhaltiges Phasendiagramm mit einer ganzen Reihe bisher noch nicht beschriebener Strukturen (Abb.).

Ohne angelegtes Feld fanden Yethiraj und v. Blaaderen wie erwartet mit zunehmender Konzentration an Partikeln und abschirmendem Salz die Phasenfolge fluid/bcc/fcc. Dieses Szenario blieb auch im schwachen elektrischen Feld erhalten. Bei höheren Feldern fanden die Autoren aber weitere und bisher nicht beschriebene Strukturen. Ausgehend von der fluiden Phase kondensierten die Partikel bei gleichbleibend niedriger Konzentration bei mittlerem Feld in eine Perlenkettenphase (strings). Diese ist zwar im Prinzip von Untersuchungen so genannter elektro-rheologischer Flüssigkeiten bereits bekannt, hier aber erstmals in einem wohldefinierten Modellsystem realisiert. In Richtung höherer Konzentration wird die string-Phase durch einen Phasenübergang erster Ordnung von einer tetragonalen Phase getrennt. Diese ist raumerfüllend (sft; Kantenlängen der Einheitszelle:  $c = 2 \mu\text{m}$ ,  $a = b$ ,  $a/c = 1,864$ ). Wurde das Feld bei hoher Konzentration auf mittlere Werte erhöht, ließ sich zunächst ein fest-fest-Phasenübergang fcc/bco beobachten ( $c = 2,187 \mu\text{m}$ ,  $b = 1,244c$ ,  $a = 1,97c$ ), danach der Übergang in die sft-Phase und schließlich ein weiterer Übergang in eine dicht gepackte raumzentrierte tetragonale Phase (bct;  $a = b = 2,44 \mu\text{m}$ ,  $c = 2,0 \mu\text{m}$ ,  $a/c = 1,22 \approx \sqrt{3/2} = 1,2247$ ), wie sie für dipolare harte Kugeln vorhergesagt wurde. Gleichzeitig mit der Strukturänderung fanden die Autoren aber das Auftreten von partikelfreien Lücken zwischen den bct-kristallinen Bereichen, wobei das Lückenvolumen mit der Partikelkonzentration variierte.

Mit diesem System, dessen Wechselwirkung zwischen isotrop hartkugelig und weich-dipolar präzise zu variieren ist, ergibt sich die Möglichkeit zur Formulierung (und Beantwortung) neuartiger grundlegender Fragen der Physik kondensierter Materie. Beispielhaft stellen die Autoren die ausgeprägte Asymmetrie des Kristallisations- bzw. Schmelzprozesses am Übergang strings/bco vor. Erstarren und Schmelzen vollziehen sich über ganz unterschiedliche Mechanismen. Ein tieferes Verständnis des Phasenverhaltens und der Phasenumwandlungskinetik in

diesem Modellsystem sollte aber auch direkte Implikationen für die Anwendung elektrorheologischer Fluide mit ihren im Feld veränderlichen Fließeigenschaften haben. Eine Fixierung der neu gefundenen Strukturen (z. B. durch Einbettung in eine polymere Matrix) sollte weiterhin zu Materialien mit hochinteressanten optischen Eigenschaften führen. Nicht zu unterschätzen ist aber vor allem der ästhetische Genuss und dadurch der motivierende Charakter dieser Arbeiten, bei denen man unmittelbar sehen kann, wie verschiedenste Wechselwirkungen beim Aufbau exotischer Strukturen einander ergänzend zusammenwirken.

THOMAS PALBERG

- [1] W. van Meegen, Transport Theory and Statistical Phys. **24**, 1017 (1995)
- [2] A. K. Sood, Solid State Physics **45**, 1 (1991)
- [3] V. J. Anderson, H. N. W. Lekkerkerker, Nature **416**, 811 (2002)
- [4] H. Löwen, A. R. Denton, J. K. G. Dhont (Hrsg.), J. Phys. Condens. Matter **11**, 10047 (1999)  
Proc. CECAM Workshop on Effective Interactions and Phase Transitions in Colloidal Suspensions, Lyon, France, 1999
- [5] H. Löwen, J. Phys. Condens. Matter **13**, R415 (2001)
- [6] A. Yethiraj und A. v. Blaaderen, Nature **421**, 513 (2003)

## Carnot und die Quanten

**Fortschritte in der Halbleitertechnologie und der Quantenoptik machen es denkbar, Wärmemaschinen zu konstruieren, die Quanteneffekte ausnutzen. Dabei stellt sich die Frage, wie es solche quantenmechanischen Wärmemaschinen mit dem Carnotschen Grenzwert für den Wirkungsgrad halten.**

Sadi Carnot erkannte Anfang des 19. Jahrhunderts, dass jede Wärmekraftmaschine nicht nur eine Wärmequelle benötigt, sondern auch ein Kühlbad für die Abwärme. Das Temperaturgefälle treibt die Maschine an und bestimmt ihren maximalen Wirkungsgrad. Wenn beide Bäder dieselbe Temperatur haben (oder wenn gar nur ein Bad vorhanden ist) und wenn das gesamte System sich auch sonst im thermischen Gleichgewicht befindet, dann ist keine Leistungserzeugung möglich. Diese Einsicht ist der Kern des Zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre.

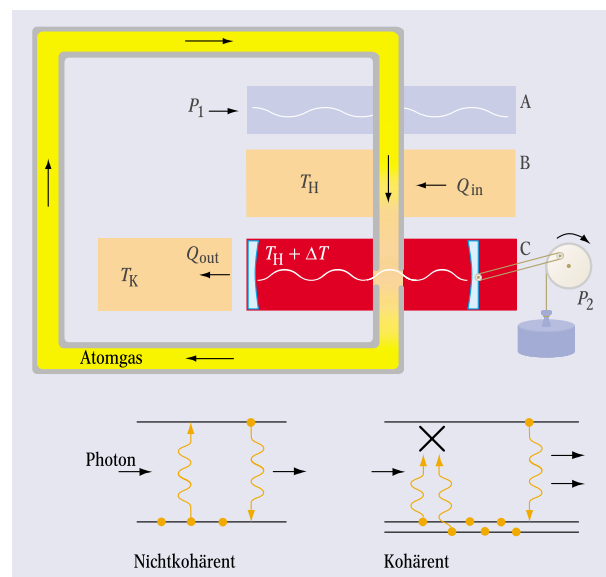
Vor kurzem hat nun die Forschergruppe um Marlan Scully (Texas A&M University) und Herbert Walther (MPI für Quantenoptik, Garching) eine quantenoptische Wärmekraftmaschine vorgeschlagen, die dem Anschein nach mit nur einem Wärmebad auskommt [1]. Das Kernstück dieses Vorschlages ist ein Mikrolaser-Hohlraum, der von zwei Spiegeln gebildet wird (siehe C in der Abbildung). Der eine Spiegel ist beweglich und dient, von Photonendruck getrieben, als Kolben. In einem Carnot-ähnlichen Kreislauf (nicht dargestellt) kann das Photonengas von einem heißen Bad ( $T_H$ ) Wärme empfangen, Arbeit erzeugen ( $P_2$ ) und Restwärme an ein Kühlbad ( $T_K$ ) abgeben.

Wärme wird dem Photonengas zugeführt durch ein Gas heißer Zwei-Niveau-Atome, deren Elektronenzustände mit dem Hohlraum resonant sind. Wenn die Zustände gemäß einer hohen Temperatur bevölkert sind, sich also relativ viele Elektronen in dem oberen der beiden Niveaus befinden, dann ist die Wahrscheinlichkeit für stimulierte Emission relativ hoch und die für Photonenabsorption relativ gering. Dementsprechend erhöht sich die Photonendichte im Hohlraum, bis sich ein Gleichgewicht von Absorption und Emission einstellt, das heißt, bis die Temperatur des Photonengases dem des Atomgases entspricht. Wenn man es dabei beliebe, dann wäre die vorgeschlagene Quantenmaschine nichts anderes als eine neue Realisierung des klassischen Carnot-Kreislaufes.

Der Clou ist nun, dass die Autoren vorschlagen, zur Wärmezufuhr ein kohärentes Atomgas zu benutzen, das drei Zustände hat, wobei die beiden niedrigeren sehr nahe beieinander liegen und quantenmechanisch überlagert sind. Das heißt, die zwei tiefen Niveaus haben beide einen endliche Wahrscheinlichkeitsamplitude und eine wohldefinierte gegenseitige Phase. Die Kohärenz führt nun zu Interferenz zwischen den Übergangswahrscheinlichkeiten und ändert die Wahrscheinlichkeit für die Photonenabsorption. Wenn die Phase zwischen den beiden kohärenten Grundzuständen gerade 180 Grad beträgt, dann unterbindet destruktive Interferenz die Anregung von Elektronen aus den tiefen Zuständen in den angeregten Zustand. Die Absorption von Photonen durch das Atomgas wird also reduziert, während die stimulierte

Emission aus dem oberen (nichtkohärenten) Zustand unverändert bleibt. Im Resultat stellt sich eine größere Photonendichte ein als der Temperatur des Atomgases entspricht. Dieses Prinzip ist bekannt von inversionslosen Lasern, in denen Verstärkung auftritt, weil Photonenabsorption durch destruktive Interferenz reduziert wird [2].

Wie in der Abbildung illustriert,



Eine quantenoptische Carnot-Maschine. Ein Atomgas durchläuft in einem geschlossenen Kreislauf zunächst einen Mikrowellenresonator, der eine kohärente Überlagerung zwischen zwei beinahe entarteten Grundzuständen der Atome erzeugt. Ein Wärmebad (B) bringt die Temperatur des Gases auf  $T_H$ , bevor es in einen Mikrolaser eingebracht wird. Die Kohärenz des Atomgases macht Photonenabsorption unwahrscheinlich, lässt aber, unter Kohärenzverlust, Photonenemission zu. Dies führt zu einer Photonentemperatur im Resonator, die höher ist als  $T_H$ , und ein Carnot-ähnlicher Prozess (nicht gezeigt) erlaubt Leistungserzeugung sogar dann, wenn das Kühlbad dieselbe Temperatur hat wie das Wärmebad, also wenn  $T_K = T_H$ . Allerdings ist die erzeugte Leistung  $P_2$  kleiner als die Leistung  $P_1$ , die nötig ist, um die Kohärenz in jedem Durchlauf neu zu erzeugen. Ohne Kohärenz funktioniert die Maschine nur, wenn  $T_K < T_H$ .

ließe sich dieser Effekt ausnutzen, indem man in einem geeigneten Atomgas zunächst mit einem Mikrowellengenerator (A) Phasenkohärenz erzeugt und das Gas dann auf die Badtemperatur  $T_H$  bringt (B). Wenn das Atomgas anschließend im Mikrolaser (C) in Kontakt mit dem Photonengas gebracht wird, führt die reduzierte Wahrscheinlichkeit der Photonenabsorption zu einer überhöhten Photonendichte und damit einer Photonentemperatur  $T_H + \Delta T$  (C). Der höhere Druck erlaubt den Entzug von Arbeit, und das Kühlbad kann dem Photonengas selbst dann noch Wärme entziehen, wenn  $T_K = T_H$ , das heißt, Wärmebad und Kühlbad können identisch sein.

Das thermodynamisch Entscheidende ist nun, dass die Kohärenz

Prof. Dr. Thomas Palberg, Institut f. Physik, Universität Mainz, Staudinger Weg 7, 55099 Mainz,