

Entropische Kräfte

Warum sich repulsiv wechselwirkende Teilchen anziehen können

Clemens Bechinger, Hans-Hennig von Grünberg und Paul Leiderer

Entropie, eine anschaulich schwer faßbare Größe, kann in Vielteilchensystemen zu direkt beobachtbaren Kräften führen. Taucht man zwei große harte Kugeln in ein Bad aus kleinen harten Kugeln, so läßt sich eine effektive Kraft zwischen beiden großen Kugeln feststellen, die anziehend ist, und dies, obwohl keine attraktiven Paarwechselwirkungen existieren. Schon 1954 vorhergesagt, lassen sich nun solche entropischen Kräfte direkt nachweisen und vermessen. Sie sind in der statistischen Physik und der Biophysik von grundlegender Bedeutung, etwa für die Entmischung binärer Hartkugelmischungen oder die Koagulation roter Blutkörperchen.

Während eines Symposiums über Vielteilchenprobleme im Jahre 1957 in Hoboken, New Jersey, griff der Vorsitzende George Uhlenbeck zu einem ungewöhnlichen Mittel: Er ließ das Plenum über die Frage abstimmen, ob harte Kugeln kristallisieren können [1]. Aber die Abstimmung zeigte, daß die Experten in zwei Fraktionen gespalten waren – sie endete unentschieden. Ursache dieses Disputes war die damals vorherrschende Ansicht, daß die Bildung eines Kristalls aus einer Flüssigkeit nur bei Vorhandensein attraktiver Paarwechselwirkungen möglich ist. Die hiermit verbundene Energieabsenkung der kristallinen Phase überkompensiert nach dieser Vorstellung gerade die durch die kristalline Ordnung scheinbar reduzierte Entropie. Da harte Kugeln hingegen über keinerlei attraktive Wechselwirkung verfügen, hatte man die Kristallisation harter Kugeln für unmöglich gehalten. Doch gerade dies schienen Computersimulationen nahezulegen [2, 3].

Am Ende der Kontroverse stand die Einsicht, daß ein höherer Ordnungsgrad nicht automatisch mit einem Verlust an Entropie verbunden sein muß. Dies läßt sich folgendermaßen verstehen: Die maximale Raumerfüllung, die sich mit einer ungeordneten Kugelpackung (ran-

dom close packing, rcp) erzielen läßt, beträgt 64 %. Werden Kugeln dagegen auf einem kristallinen (z. B. hcp-) Gitter angeordnet, so läßt sich eine maximale Packungsdichte von 74 % erreichen. Während die Kugeln in der rcp-Anordnung in unmittelbarem Kontakt stehen, d. h. fest ineinander verkeilt sind, bietet also ein hcp-Kristall bei gleicher Packungsdichte immer noch einen gewissen Bewegungsspielraum für jede Kugel (Abb. 1.). Dieser Spielraum muß in der Entropiebilanz Berücksichtigung finden, sein Anteil nennt sich die Entropie des „freien Volumens“. Diese ist gegen die sich allein auf die Mittelpunkte der Kugeln beziehende Entropie (Konfigurationsentropie) aufzurechnen. Es zeigt sich, daß die ungeordnete Phase zwar stets eine höhere Konfigurationsentropie, aber für wachsende Packungsdichten eine so stark sinkende Entropie des freien Volumens hat, daß es ab einer Raumerfüllung von 54,5 % zu einem Übergang von der ungeordneten in die kristalline Phase kommt. Harte Kugeln kristallisieren also nicht trotz, sondern gerade wegen der Entropie.

Obwohl die Entropie hier also faktisch die Rolle einer attraktiven, die Kristallisation fördernden Kraft übernimmt, kann man sie in Hartkugelsystemen mit einheitlicher Kugelgröße schwerlich als solche erkennen oder messen. Ganz anders verhält es sich hingegen in Hartkugelmischungen, die aus großen und kleinen Teilchen bestehen (binäre Systeme). An solchen Systemen läßt sich sehr gut studieren, daß Entropie eine direkte, experimentell beobachtbare Kraft nach sich ziehen kann. So erfahren aufgrund solch einer entropischen Kraft zwei große harte Kugeln im Bad kleiner Kugeln eine effektive Anziehung, obwohl keine direkten attraktiven Wechselwirkungen vorhanden sind.

Dieser Effekt soll in Abb. 2 erklärt werden. Die dort gestrichelt eingezeichneten Bereiche kennzeichnen die Volumina, die für die Mittelpunkte der kleinen Kugeln nicht zugänglich sind. Sie werden

als „ausgeschlossene Volumina“ bezeichnet. Kommen sich die großen Kugeln so nahe, daß dies zu einem Überlapp ΔV ihrer ausgeschlossenen Volumina führt, steigt das den kleinen Kugeln zur Verfügung stehende Volumen an. Hiermit ist ein

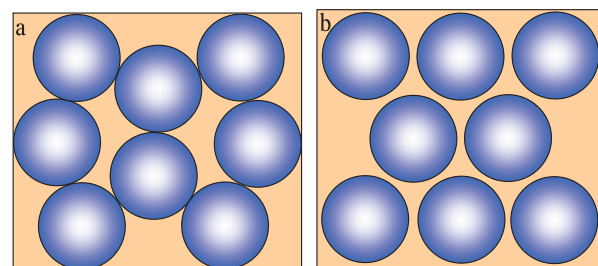


Abb. 1:

► a) Die zufällig dichtest gepackte Kugelpackung (random close packing) besitzt eine hohe Konfigurationsentropie, allerdings sind die einzelnen Kugeln fest gegeneinander verkeilt und haben daher eine geringe Entropie des frei zugänglichen Volumens.

► b) Bei der kristallinen Anordnung mit gleicher Packungsdichte verhält es sich dagegen umgekehrt, die einzelnen Kugeln können sich um ihre Gleichgewichtspositionen noch bewegen. Der damit verbundene Entropiegewinn führt zu einer Kristalli-

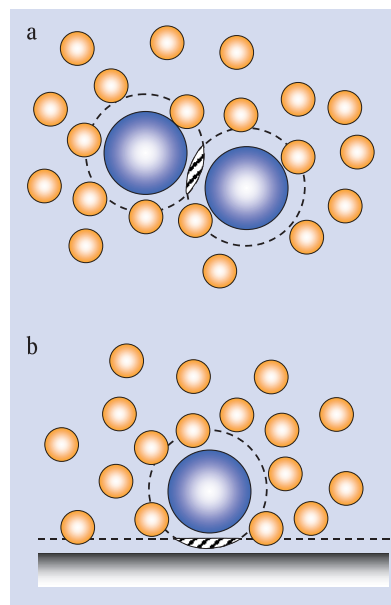


Abb. 2:

Hartkugelmischungen im Volumen (oben) und vor einer Wand. Die gestrichelten Bereiche kennzeichnen die für die Mittelpunkte der kleinen Kugeln ausgeschlossenen Volumina. Kommt es zu einem Überlapp dieser Bereiche, so wird die Entropie der kleinen Kugeln erhöht. Das führt zu einer effektiven, attraktiven Kraft zwischen großen Kugeln bzw. zwischen Kugel und Wand.

Dr. Clemens Bechinger, Dr. Hans-Hennig von Grünberg, Prof. Dr. Paul Leiderer, Universität Konstanz, Fakultät für Physik, Universitätsstraße 10, 78457 Konstanz

Entropiezuwachs des Systems verbunden. Betrachten wir die kleinen Kugeln mit der Anzahl N als ideales Gas, so erhöht sich die Entropie des Systems mit dem Volumen V um den Betrag $\Delta S = k_B N \ln((V + \Delta V)/V)$. Entsprechend sinkt die freie Energie F um den Wert

$$\Delta F = -T\Delta S. \quad (1)$$

Der Überlapp ausgeschlossener Volumina bringt also einen Energiegewinn mit sich, der rein entropischer Natur ist. Bezogen auf die beiden großen Kugeln kann dies als eine effektiv attraktive Wechselwirkung aufgefaßt werden. Die Reichweite des Potentials ist mit dem Durchmesser $2r$ der kleinen Kugeln identisch, da für $z > 2r$ der Überlapp ΔV verschwindet (z ist der Abstand zwischen den großen Kugeln). Auch für den Fall, daß sich ein großes Teilchen vor einer Wand befindet, kommt es bei kleinen Abständen wieder zu einem Überlapp ausgeschlossener Volumina und da-

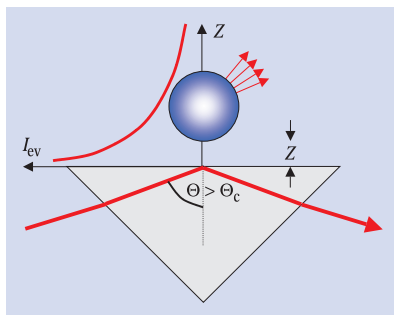


Abb. 3: Prinzip der evaneszenten Lichtstreuung. Ein kolloidales Teilchen (stark vergrößert) wird durch ein evaneszentes Lichtfeld beleuchtet und emittiert Streulicht. Aus der Intensität des Streulichts läßt sich der momentane Abstand des Teilchens vor der Wand berechnen. Wird die Messung über einen statistisch langen Zeitraum durchgeführt, erhält man hieraus das Potential des Teilchens vor der Wand.

mit zu einer attraktiven Kraft (Abb. 2, unten). Diese ist bis auf einen Geometriefaktor mit derjenigen in Abb. 2, oben, identisch. Anschaulich läßt sich dieser Effekt auch in einem kinematischen Bild verstehen: Ist der Abstand zwischen den großen Kugeln geringer als der Durchmesser einer kleinen Kugel, so wird der Zwischenraum zwischen den großen Teilchen vom Bombardement der kleinen Partikel abgeschirmt. Von „außen“ stoßen weiterhin kleine Kugeln auf die großen. Als Folge hiervon werden die beiden großen Kugeln zusammengeschoben.

Experimenteller Nachweis

Eine besonders elegante, weil berührungsfreie Methode, mit der sich entropische Kräfte nachweisen lassen, ist die evaneszente Lichtstreuung [4], die in Abb. 3 skizziert ist. Hierzu wird an der Oberfläche eines Glasprismas ein evaneszentes Lichtfeld erzeugt, dessen Intensität senkrecht zur Wand exponentiell abfällt. Dies geschieht durch Reflexion eines Laserstrahles knapp oberhalb des Winkels der Totalreflexion Θ_c . Befindet sich ein kolloidales Teilchen innerhalb der Abklinglänge des evaneszenten Feldes, so emittiert es Streulicht, aus dessen Intensität sich der momentane Abstand z der Partikeloberfläche vor der Wand berechnen läßt [5]. Aufgrund von Brownscher Bewegung des beobachteten Teilchens im Lösungsmittel ändert sich dessen Position ständig, so daß man schließlich eine Wahrscheinlichkeitsverteilung des Partikel-Wand-Abstandes aus den Streudaten errechnen kann. Für den Fall, daß sich das System während der Messung im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, läßt sich aus dieser Verteilung das Potential des Teilchens vor der Wand, $P(z)$, bestimmen.

Entropische Kraft auf harte Kugeln nahe einer Oberfläche

Abbildung 4 zeigt die Partikel-Wand-Potentiale eines negativ geladenen Kolloidteilchens aus Polystyrol (PS) mit einem Radius von $R = 3 \mu\text{m}$ für verschiedene Konzentrationen n von kleineren Teilchen in wäßriger Lösung. Für $n = 0$ erhält man das Potential 4a, welches zu größeren Abständen hin linear ansteigt. Ursache hierfür ist die Gravitation, die das Teilchen von oben an die horizontal stehende Wand drückt. Für kleinere Abstände wird das Potential durch die elektrostatische repulsive Wechselwirkung zwischen dem negativ geladenen Kolloidteilchen und der (in Kontakt mit Wasser) ebenfalls negativ geladenen Glasoberfläche bestimmt.

Gibt man nun zusätzlich kleinere Teilchen in das System, so wird aufgrund der oben besprochenen entropischen Effekte eine deutliche Änderung dieses Wechselwirkungspotentials beobachtet. Bei den kleinen Kugeln handelte es sich hier um in Wasser gelöste Polymerknäuel aus Polyethylenoxid (PEO), die einen Radius $r \approx 150 \text{ nm}$ besitzen. Diese sind ungeladen, und ihre

mittlere Wechselwirkung mit den Polystyrolteilchen entspricht in guter Näherung der zwischen harten Kugeln. Der Beitrag der PEO-Teilchen zur gesamten Streuintensität ist dabei zu vernachlässigen, so daß sich mit der evaneszenten Lichtstreuung wiederum das Potential des großen Teilchens – nun unter

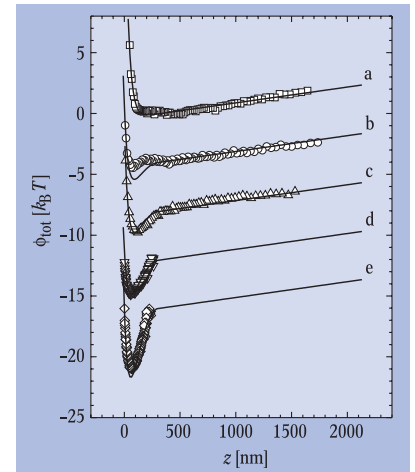


Abb. 4 Experimentell bestimmte Potentialkurven (Symbole) einer $3 \mu\text{m}$ großen PS-Kugel vor einer Wand für PEO-Konzentrationen $n = 0$ (a), $7,6 \mu\text{m}^{-3}$ (b), $10,2 \mu\text{m}^{-3}$ (c), $12,7 \mu\text{m}^{-3}$ (d) und $25,5 \mu\text{m}^{-3}$ (e). Der lineare Anstieg zu größeren Abständen hin wird durch die Gewichtskraft des PS-Teilchens verursacht, während die Potentiale bei kleinen Abständen durch die elektrostatische Wechselwirkung mit der Wand dominiert werden. Die durchgezogenen Linien entsprechen theoretischen Vorhersagen [7].

dem zusätzlichen Einfluß kleinerer Kugeln – vor einer Wand bestimmen läßt. Während das Potential bei großen Abständen unverändert bleibt, weicht es für kleinere Abstände bei schrittweiser Zugabe von PEO von der ursprünglichen Kurve 4a in Wandnähe deutlich ab. Offenbar wirkt auf das PS-Teilchen unterhalb ca. 300 nm ein zusätzliches attraktives Potential, das für sehr kleine Abstände durch die elektrostatische Repulsion mit der Wand überkompensiert wird. Dabei läßt bereits die Einsatzschwelle des Potentials ($300 \text{ nm} \approx 2r$) auf entropische Kräfte schließen. Für einen quantitativen Vergleich berechnet man den Überlapp der ausgeschlossenen Volumina zwischen der großen Kugel und der Wand als Funktion ihres Abstandes $V(z)$ und erhält unter Verwendung von Gleichung (1) und für $z \leq 2r$ die entropisch getriebene Energieabsenkung der großen Kugel im Bad der kleineren Kugeln vor einer Wand [6]:

$$\frac{\Delta F}{k_B T} = -n\pi \left[4Rr^2 + \frac{4}{3}r^3 \right] - n\pi \left[\frac{1}{3}z^3 + (R-r)z^2 - 4Rrz \right]. \quad (2)$$

Setzt man die experimentell bekannten PEO-Konzentrationen n sowie die entsprechenden Radien der Teilchen ein, so erhält man die durchgezogenen Kurven, die gut mit den Experimenten übereinstimmen [7] und damit die Existenz entropischer Kräfte in Mischungen aus Kolloiden und Polymeren eindeutig bestätigen.

Repulsive entropische Kraft

Die in Gl. (2) angegebene, ursprünglich von Asakura und Oosawa (AO) abgeleitete Formel beschreibt die entropischen Kräfte im Grenzfall geringer Dichten der kleinen Kugeln und kleiner Wand-Teilchen Abstände. Sie sagt stets eine effektive Anziehung voraus. Doch lassen sich bei größeren Abständen auch repulsive entropische Kräfte beobachten. Eine solche repulsive Wechselwirkung, die mit der AO-Theorie nicht zu verstehen ist, bedarf einer expliziten Berücksichtigung der bislang vernachlässigten Korrelationen zwischen den kleinen Kugeln [8]. Dies wollen wir wiederum am Beispiel zweier großer harter Kugeln inmitten einer Flüssigkeit von kleinen harten Kugeln diskutieren.

Will man Korrelationen einführen, so hat man dem Umstand Rechnung zu tragen, daß sich um die beiden großen Kugeln eine inhomogene Dichteverteilung $q(\vec{r})$ der angrenzenden Flüssigkeit einstellt. Aus dieser Verteilung errechnet sich die totale Kraft \vec{F} , die die Flüssigkeitsteilchen auf eine *einzelne* dieser großen Kugeln ausüben:

$$\vec{F} = -k_B T \int_O q(\vec{r}) d\vec{A}, \quad (3)$$

wobei O die Oberfläche der großen Kugeln und $d\vec{A}$ ein mit dem nach außen zeigenden Normalenvektor multipliziertes Flächenelement bezeichnet. Dieser Ausdruck, der sich direkt aus dem großkanonischen Potential [8] herleiten läßt, kann mit Hilfe des in der statistischen Physik bekannten Wand-Druck-Theorems plausibel gemacht werden. Danach ist der Ausdruck $k_B T q(r)$ auf der Oberfläche O als lokaler kinetischer Druck interpretierbar, den die Flüssigkeit kleiner Kugeln auf das Flächenelement $d\vec{A}$ der eingetauchten Kugel ausübt.

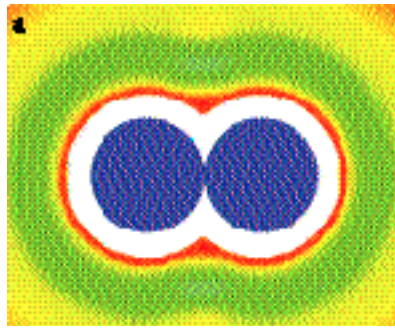
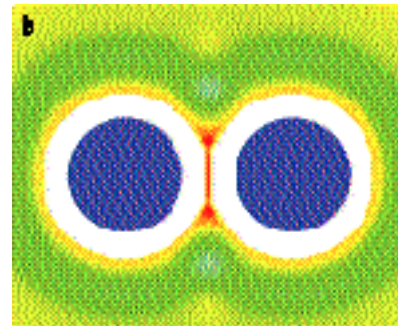


Abb. 5: Schnitt durch eine dreidimensionale Dichteverteilung [9] von kleinen harten Kugeln (Radius r) um zwei große harte Kugeln (blau, Radius $2r$). Der Farbcode geht von rot für Regionen hoher Dichte



über gelb nach grün für Regionen geringer Dichte. Die Dichteverteilung in (a) führt zu einer attraktiven entropischen Kraft zwischen den beiden blauen Kugeln, in (b) zu einer repulsiven.

Das Produkt beider Größen ist dann die Kraft auf das einzelne Flächenelement und das Integral über die gesamte berandende Fläche O folglich die totale Kraft. Diese Kraft auf eine *einzelne* Kugel kann als die effektive Wechselwirkungskraft zwischen *beiden* Kugeln verstanden werden, „effektiv“ natürlich deshalb, weil sie durch die Flüssigkeit moderiert und von ihr abhängig ist.

Mit Gl. (3) wird das Problem nun von den Kräften auf die Dichteverteilung der Flüssigkeit auf den Oberflächen der Kugeln (Kontakt-dichten) verlagert. Zunächst ist klar, daß eine einzelne, von anderen Objekten räumlich weit entfernte Kugel nie eine Netto-Kraft durch die Flüssigkeit wird erfahren können; denn die Dichteverteilung in ihrer Umgebung ist sphärisch symmetrisch, so daß sich die Kraftbeiträge auf die einzelnen Flächenelemente in der Summe gegeneinander aufheben. Wird dagegen ein zweites Objekt in die unmittelbare Nähe des ersten gebracht, ist diese sphärische Symmetrie und damit das Gleichgewicht zwischen den Kräften auf die Flächenelemente gestört, und aus Gl. (3) ergibt sich dann eine nicht-verschwindende Kraft.

Abbildung 5 illustriert diese Überlegungen. Berechnet wurde die dreidimensionale statische Dichteverteilung von kleinen harten Kugeln (Radius r) um zwei größere harte Kugeln ($R=2r$) mit Abstand z zwischen ihren Oberflächen. Abbildung 5a zeigt einen Schnitt durch die Dichteverteilung für den Fall, daß die beiden großen Kugeln einander berühren. Da die Verteilung der Mittelpunkte der kleinen Kugeln gezeigt ist, sind die beiden großen Kugeln von dem bereits er-

wähnten ausgeschlossenen Volumen (weiß) umgeben, in den die Mittelpunkte der kleinen Kugeln nicht eindringen können. Beide großen Kugeln werden, daran anschließend, von einer Region extrem hoher Flüssigkeitsdichte (rot) umschlossen – dies ist die Kontaktdichte –, auf die wiederum eine Region geringerer Dichte (gelb, grün) folgt.

Aus der stark anisotropen Kontaktdichtenverteilung in Abb. 5a ergibt sich unter Verwendung von Gl. (3) eine attraktive Kraft zwischen den beiden Kugeln. Eine repulsive Kraft hingegen errechnet sich für den in Abb. 5b gezeigten Abstand, bei dem die Dichte der kleinen Kugeln im Schlitz zwischen den bei-

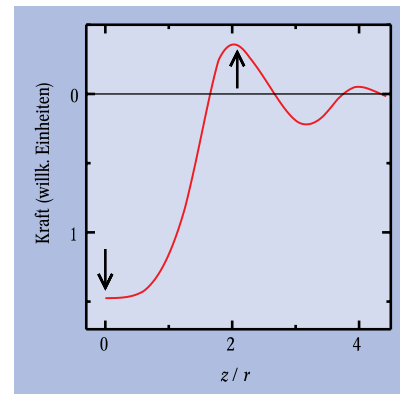


Abb. 6: Qualitativer Verlauf der entropischen Kraft zwischen zwei großen Kugeln mit Abstand z (Radius $R=2r$) im Bad kleiner Kugeln (Radius r). Die Kraft zeigt in Richtung der Verbindungsachse. Die Pfeile weisen auf Abstände, für die in Abb. 5 die Dichteverteilungen dargestellt sind.

den großen Kugeln besonders hoch ist. Dies läßt sich auf die Entstehung von Flüssigkeitsschichten zurückführen. In Abb. 5b hat sich eine erste solche Lage ausgebildet, und da der Abstand z zwischen den Kugeloberflächen nur knapp größer als $2r$ ist, hat das einzelne Flüssigkeitsteilchen in dieser Lage noch weniger Raum zur Verfügung, als es im Bulk hätte: Die Dichte ist entsprechend hoch. Das wird sich bei etwas größeren Abständen wieder ändern: Kurz bevor die nächste Lage zwi-

schen die Kugeln paßt, wird das Flüssigkeitsteilchen der Lage *mehr* Raum als im Bulk zur Verfügung haben, die Dichte also wieder abnehmen. Daraus ersieht man, daß und warum die Kontaktdichten im Schlitz als Funktion des Abstandes variieren. Folge ist, daß auch das Vorzeichen der Kraft zwischen den großen Kugeln in Korrespondenz zu den Lagen im Schlitz alterniert (Abb. 6). Dies wurde erst kürzlich in Experimenten bestätigt [10].

Bedeutung entropischer Kräfte

Wir haben gesehen, daß in binären Hartkugelmischungen attraktive Kräfte existieren. Diese können zu einer Entmischung bzw. Phasenseparation führen. Dem wirkt die Mischungsentropie entgegen, die eine möglichst homogene Verteilung der Kugelsorten anstrebt. Welcher von beiden Effekten dominiert, hängt u. a. von der Dichte sowie den Mischungs- bzw. Radienverhältnissen der beiden Teilchensorten ab. Die detaillierte Kenntnis

von Phasendiagrammen solcher Kugelmischungen ist aber nicht nur von grundsätzlichem physikalischen Interesse, sondern spielt auch in vielen industriellen Anwendungen eine Rolle, z. B. bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Medikamenten oder Papier, wo typischerweise bi- bzw. polydisperse Teilchenmischungen eingesetzt werden. Daneben werden entropische Kräfte auch in biologischen Systemen diskutiert. Als treibende Kraft für das Zusammenklumpen von roten Blutkörperchen war bislang die nicht-spezifische Adsorption von Plasmaproteinen vermutet worden. Allerdings existieren hierfür noch keine eindeutigen experimentellen Befunde [11]. Möglicherweise läßt sich dieser Effekt auch durch rein entropische Wechselwirkungen erklären.

* Diese Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 513 der DFG, Nanostrukturen an Grenzflächen und Oberflächen, gefördert.

Literatur

- [1] *Proceedings of the symposium on the many-body problem*, (New York, London, 1963) p. 498
- [2] B. J. Alder und T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957)
- [3] W. W. Wood und J. D. Jacobson, *J. Chem. Phys.* **27**, 1207 (1957)
- [4] J. Y. Walz, *Current opinion in colloidal interfaces & science* **2**, 600 (1997)
- [5] D. C. Prieve und J. Y. Walz, *Appl. Opt.* **32**, 1629 (1993)
- [6] S. Asakura und F. Oosawa, *J. Chem. Phys.* **22**, 1255 (1954)
- [7] D. Rudhardt, C. Bechinger und P. Leiderer, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1330 (1998)
- [8] B. Götzelmann, R. Evans und S. Dietrich, *Phys. Rev. E* **57**, 6785 (1998)
- [9] H. H. von Grünberg und R. Klein, *J. Chem. Phys.* **110**, 5421 (1999)
- [10] J. C. Crocker, J. A. Matteo, A. D. Dinsmore und A. G. Yodh, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4352 (1999)
- [11] J. Janzen und D. E. Brooks, *Clinical Hemorheology* **9**, 695 (1989)