

Zweidimensionale Festkörper

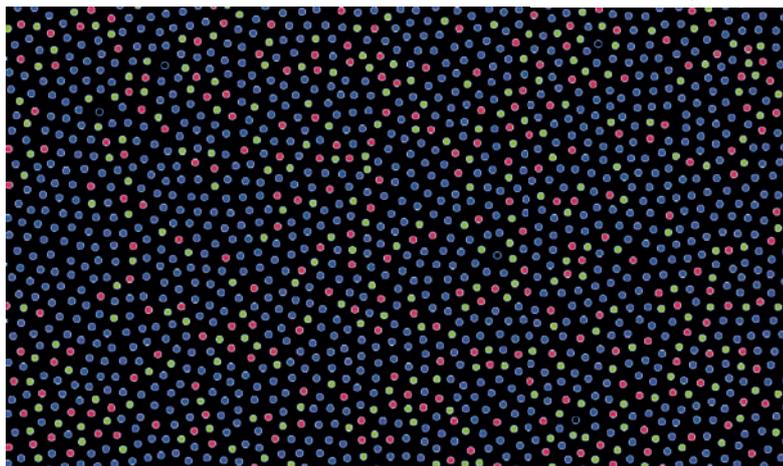
Mithilfe kolloidaler Teilchen lassen sich das Schmelzen von Kristallen und der Glasübergang in zwei Dimensionen besser verstehen.

Georg Maret

Kolloide sind mikrometergroße, in Flüssigkeit suspendierte Teilchen. Ihre Bewegungen lassen sich einfach im Lichtmikroskop verfolgen. Optische und magnetische Kräfte erlauben es, die Teilchen zu manipulieren und ihre gegenseitige Wechselwirkung einzustellen. Daher sind Kolloide ideale Modellsysteme, um die Dynamik von Festkörpern auf „atomarer“ Skala zu untersuchen.

Das Schmelzen kristalliner oder amorpher Festkörper ist ein alltägliches Phänomen und einer der wichtigsten Prozesse bei der Herstellung diverser Werkstoffe und Gegenstände. Umso erstaunlicher mag es erscheinen, dass die mikroskopischen Vorgänge beim Schmelzen, bei der Kristallisation oder der glasigen Erstarrung immer noch weitgehend unverstanden sind. Wie kommen Atome oder Moleküle im Kristallverband oder Glas aus dem „Käfig“ heraus, den ihre Nachbarn erzeugen? Die Frage erinnert an das Problem, den ersten Zuckerwürfel aus der Packung herauszuholen oder Zugang zum Buffet einer großen Tagung zu bekommen. Dazu sind offenbar kollektive Bewegungen der Nachbarn notwendig. Deren Komplexität macht verständlich, warum es bisher noch keine mikroskopische Theorie des Schmelzens in drei Dimensionen gibt.

Wie immer bei Packungsproblemen spielt die Raumdimension eine große Rolle. So ist es in einer Dimension prinzipiell unmöglich, dass Teilchen ihre Plätze wechseln, denn wie sollten sie auch aneinander vorbei kommen? Nach Peierls bedeutet dies, dass in einer linearen Kette von Atomen die thermischen Fluktuationen der Abstände statistisch unabhängig kumulieren. Sie nehmen mit der Wurzel der Distanz zu, was jede langreichweitige Ordnung verhindert: In einer Dimension gibt es demnach bei endlicher Temperatur keine Kristalle. Das Gleiche gilt in etwas abgeschwächter Form auch für zwei Dimensionen. Die Zahl der nächsten Nachbarn, nun typischerweise vier oder sechs, ist immer noch zu klein, um zu verhindern, dass die Verschiebungen der Atome divergieren; diese hängen jetzt logarithmisch von der Distanz ab. Auch in 2D sind Kristalle instabil, jedoch erst auf großen Längenskalen. Nur in höheren Dimensionen kann der Kristall langwelligen thermischen Fluktuationen standhalten. Diese Tatsache ist auch als Mermin-Wagner-Theorem bekannt.



Nachdem ein Kolloidkristall geschmolzen ist, haben viele Teilchen in der flüssigen Phase fünf oder sieben (grün bzw. rot) Nachbarn statt sechs (blau) wie im Kristall.

Wenn Defekte aufbrechen

Im Gegensatz zu 3D gibt es für 2D voll ausgearbeitete Theorien des Schmelzens, die bekannteste geht auf Kosterlitz, Thouless, Halperin, Nelson und Young zurück [1–3]. Die Grundidee dieser KTHNY-Theorie besteht darin, dass durch thermische Verrückungen der Atome in der kristallinen Phase spezielle lokale elastische Verzerrungen entstehen. Man stelle sich ein regelmäßiges Dreiecksgitter vor. Jedes Atom hat darin sechs nächste Nachbarn (blaue Teilchen in Abb. 1a). Thermische Auslenkungen können vier benachbarte Atome so verschieben, dass je zwei davon stattdessen fünf (grün) bzw. sieben (rot) nächste Nachbarn besit-

KOMPAKT

- In zwei Dimensionen (2D) läuft der Schmelzprozess zweistufig ab: Zunächst entstehen nur wenige Dislokationen, und die Orientierungsordnung bleibt erhalten. Geht sie verloren, wird aus dem Kristall eine isotrope Flüssigkeit.
- Die KTHNY-Theorie sagt alle für den Schmelzprozess relevanten physikalischen Eigenschaften eines 2D-Systems als Funktion des Elastizitätsmoduls und der Frank-Konstante voraus.
- Kolloidale 2D-Systeme eignen sich nicht nur dazu, die KTHNY-Theorie zu überprüfen, sondern auch dazu, die mikroskopischen Prozesse des Glasübergangs in zwei Dimensionen zu untersuchen.

Prof. Dr. Georg Maret, Fachbereich Physik, Universität Konstanz, 78457 Konstanz – Preisträgerartikel anlässlich der Verleihung des Gentner-Kastler-Preises 2011.

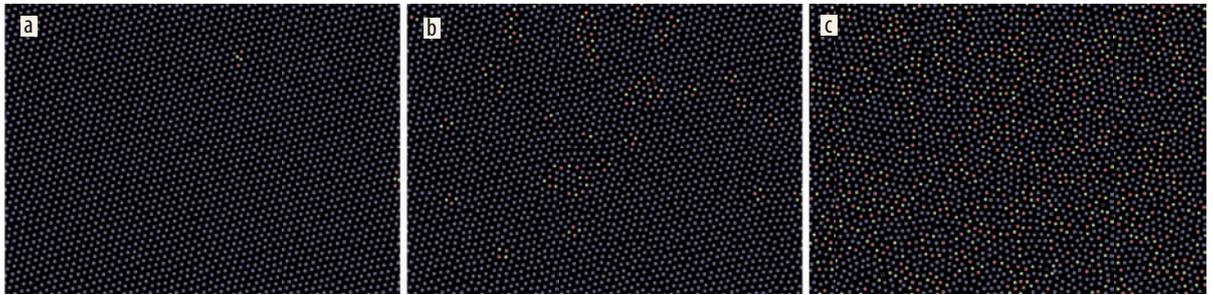


Abb. 1 Das Schmelzen in zwei Dimensionen geschieht in mehreren Etappen, wie diese Schnappschüsse von magnetischen Kolloidteilchen bei verschiedenen Magnetfeldern zeigen. Bei einer

Temperatur $T < T_m$ existiert ein hexagonaler Kolloidkristall mit wenigen (hier zwei) thermisch angeregten Dislokationspaaren (a). Bei $T_m < T < T_i$ entsteht eine hexatische Phase mit gepaarten und unge-

paarten Dislokationen, welche die langreichweitige Periodizität zerstören (b). Die flüssige Phase bei $T > T_i$ enthält viele gepaarte und ungepaarte Disklinationen (c).

zen. Dabei sind also zwei gebundene 5-7-Paare (Dislokationspaare) mit entgegengesetzter Orientierung entstanden. Durch das Auftreten der Dislokationen als antiparalleles Paar bleibt die Dichte der Gitterlinien der Atome im Kristall global unverändert, was bei einzelnen Dislokationen nicht der Fall wäre. Die elastische Verzerrung des Gitters beschränkt sich auf die unmittelbare Umgebung des Dislokationspaares und beansprucht somit nur eine relativ kleine elastische Energie. Bei höherer Temperatur nimmt die Zahl solcher Paare mehr und mehr zu, bis diese bei einer typischen Temperatur T_m in einzelne Dislokationen aufbrechen. Dieser Prozess zerstört die Translationsordnung des Kristalls, er schmilzt (Abb. 1b). Trotz der fehlenden Translationsordnung bleibt die Orientierungsordnung bis auf lokale Verzerrungen global erhalten, denn die Dislokationen verschieben zwar die Gitterlinien, ändern aber global nicht deren Richtung. Wegen ihrer Orientierungsordnung ähnelt die Struktur bei $T \geq T_m$ der eines flüssigen Kristalls mit hexagonaler Symmetrie. Diese hexatische Phase kann fließen, indem sich die freien Dislokationen verschieben; sie hat aber einen elastischen Widerstand gegen Verzerrung der Orientierung. Wird diese Phase weiter aufgeheizt, können die Dislokationen bei einer Temperatur $T_i > T_m$ in einzelne Defekte mit Koordinationszahlen fünf bzw. sieben dissoziieren. Diese Disklinationen haben verschiedene Orientierungssymmetrien, nämlich in unserem Beispiel fünf- bzw. siebenzählige. Treten isolierte Disklinationen auf, geht auch die Orientierungsordnung der hexatischen Phase verloren. Jetzt ist der Kristall

endgültig zur isotropen Flüssigkeit geworden (Abb. 1c). Der Schmelzprozess läuft also in zwei Stufen ab.

Da die KTHNY-Theorie nur die Erzeugung und Dissoziation der gerade diskutierten elastischen Verzerrungen beschreibt, kann sie als Materialparameter lediglich die elastischen Konstanten des Mediums enthalten. Dies sind im Kristall der Elastizitätsmodul Y , das Maß für den Widerstand des Festkörpers gegen Verscherung und Kompression, und in der hexatischen Phase die Frank-Konstante F_A , die die Steifheit der orientierten flüssigen Phase gegen Verbiegung der Orientierung angibt. Die KTHNY-Theorie sagt daher alle für den Schmelzprozess relevanten physikalischen Eigenschaften des Systems als Funktion von Y und F_A vorher (Infokasten). Dies gilt insbesondere für die Werte der Übergangstemperaturen T_m und T_i , aber auch für die temperaturabhängigen Größen, welche die strukturelle Ordnung innerhalb der drei Phasen beschreiben. Dies sind die im Kasten definierten Ordnungsparameter g_G für translatorische Ordnung und g_6 für Orientierungs-

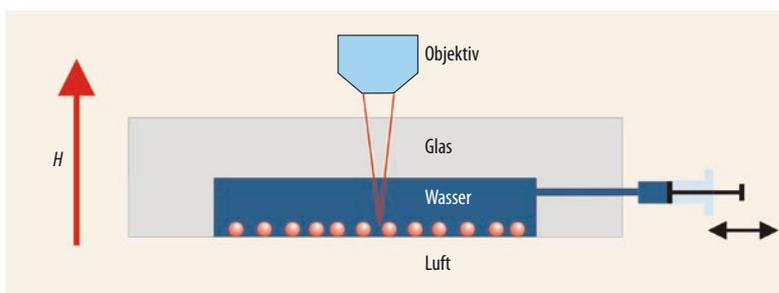


Abb. 2 Magnetische Kolloidteilchen, die sich frei an der Wasser-Luft-Grenze eines vollständig ebenen hängenden Wassertropfens bewegen können, bilden ein

ideales Modellsystem, um beispielsweise das Schmelzen von Kristallen zu untersuchen. Mithilfe des Magnetfelds H lässt sich eine effektive Temperatur einstellen.

DIE KTHNY-THEORIE

Die Theorie des zweistufigen Schmelzens in 2D durch Dissoziation gepaarter topologischer Defekte verknüpft alle relevanten physikalischen Größen mit den elastischen Eigenschaften des Systems, d. h. mit dem E-Modul Y des 2D-Kristalls und der Frank-Konstante F_A der hexatischen Phase, denn die Bindungsenergie der Dislokationspaare ist proportional zu Y und die der Disklinationenpaare proportional zu F_A [2, 3]. Daher sind auch die Übergangstemperaturen T_m und T_i durch Y und F_A bestimmt, der Kristall schmilzt bei $T_m = (a_0^2 / 16\pi k_B) Y$ und die hexatische Phase bei $T_i = (\pi / 72 k_B) \cdot F_A$. Hier bedeuten a_0 die Gitterkonstante und k_B die Boltzmann-Konstante. Die Translationskorrelationsfunktion $g_G(r) = \langle \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \rangle$ (mit einem reziproken Gittervektor \mathbf{G} und der Teilchenposition \mathbf{r}), welche die Periodizität des Gitters misst, fällt in der kristallinen Phase algebraisch wie $r^{-\eta_6}$ ab, mit $\eta_6(T_m) = 1/3$ am Schmelzpunkt kristall-hexatisch, während sie in der hexatischen und flüssigen Phase exponentiell abfällt, d. h. die Korrelationen sind kurzreichweitig. Die Orientierungskorrelationsfunktion $g_6(r, t) = \langle \exp[i6\theta(r, t)] \rangle$ (mit $\theta(r, t)$ für die Richtung einer Bindung zwischen Nachbarn) ist in der kristallinen Phase konstant (langreichweitige Orientierungsordnung), variiert in der hexatischen Phase wie $r^{-\eta_6}$, mit $\eta_6(T_i) = 1/4$ am hexatisch-isotropen Übergang, und zerfällt in der fluiden Phase exponentiell.

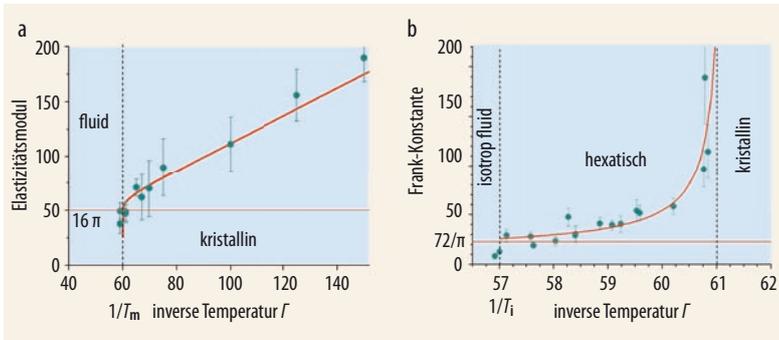


Abb. 3 Stellt man die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls γ und der Frank-Konstante F_A des 2D-Kolloidsystems von der Temperatur dar, zeigen sich deutlich der Existenzbereich der hexatischen Phase und die von der Theorie vorhergesagten universellen Werte 16π bzw. $72/\pi$ an den Phasenübergängen.

ordnung. Eine der interessantesten und erstaunlichen Vorhersagen der Theorie ist, dass der Elastizitätsmodul des Kristalls bei T_m und die Frank-Konstante der hexatischen Phase bei T_i jeweils universelle Werte annehmen, unabhängig von der speziellen Art des Systems oder der Art und Stärke der Paarwechselwirkung zwischen den Teilchen oder Atomen.

Ein ideales Modellsystem

Kolloidale 2D-Systeme eignen sich besonders, um die KTHNY-Theorie zu überprüfen. Dazu trägt die einfache Visualisierung der Teilchen und Kontrolle ihrer Wechselwirkung ebenso bei wie die Tatsache, dass sich die Teilchenbewegung auf eine Ebene einschränken lässt [4]. Hierzu bietet sich ein System an, bei dem sich paramagnetische Kolloide frei an der ideal glatten Wasser-Luft-Grenzfläche eines planaren hängenden Tropfens bewegen können (Abb. 2). Aufgrund ihrer Größe (3 oder 5 μm Durchmesser) und Dichte (1,5 g/cm^3) drückt die Schwerkraft die Teilchen so an die Grenzfläche, dass thermische Auslenkungen aus der Ebene vernachlässigbar sind. Es bedarf allerdings eines erheblichen experimentellen Aufwandes und einiger Tricks, um die Wasserfläche bei einem typischen Durchmesser von 8 mm innerhalb weniger Nanometer plan und horizontal zu halten, und dies über Wochen [5]. Dieser Zeitraum ist notwendig, da

ein Kolloidteilchen eine Zeit von der Größenordnung mehrerer Sekunden benötigt, um einen Teilchen-Teilchen-Abstand zurückzulegen, während diese Zeit für Atome in einem echten Kristall bei Femtosekunden liegt.

Ein vertikales Magnetfeld induziert in den Kolloidteilchen magnetische Dipolmomente, die eine mit $1/r^3$ abfallende repulsive Wechselwirkung in der Ebene bewirken. Diese lässt sich bequem von außen steuern. Der Quotient aus magnetischer Wechselwirkungsenergie und thermischer Energie definiert einen Wechselwirkungsparameter Γ . Bei hohen Magnetfeldern und kleinem T (großes Γ) überwiegt die magnetische Repulsion die thermischen Fluktuationen, und das System nimmt eine Struktur an, bei der die Abstände zwischen den Teilchen maximal sind. Bei kleinem Γ liegt hingegen die flüssige Phase vor. Γ spielt daher die Rolle einer inversen effektiven Temperatur des Systems [6], die sich durch das Magnetfeld einstellen lässt, während das Experiment selbst bei konstanter Labortemperatur bleibt. Ein Mikroskop mit einer Videokamera erlaubt es, die Bewegungen von typisch 5000 Teilchen über Wochen zu verfolgen. Die Schnappschüsse der magnetischen Kolloidteilchen zeigen bei verschiedenen Magnetfeldern, sprich verschiedenen Γ -Werten, kristalline, hexatische und isotrope fluide Phasen (Abb. 1).

Das durch die KTHNY-Theorie vorhergesagte Verhalten der Korrelationsfunktionen für Translation und Orientierung, $g_C(r)$, $g_S(r)$ und $g_S(r=0, t)$ (Info-

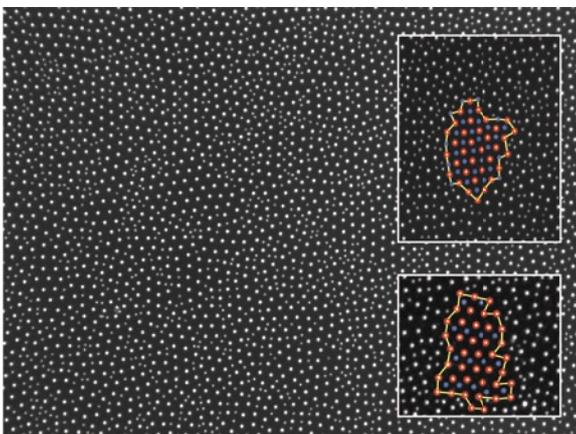


Abb. 4 Mischungen aus Kolloidteilchen zwei verschiedener Größen (Durchmesser 2,8 und 4,5 μm) bilden ein global ungeordnetes glasartiges System mit vereinzelt lokalen Kristallstrukturen (rechts).

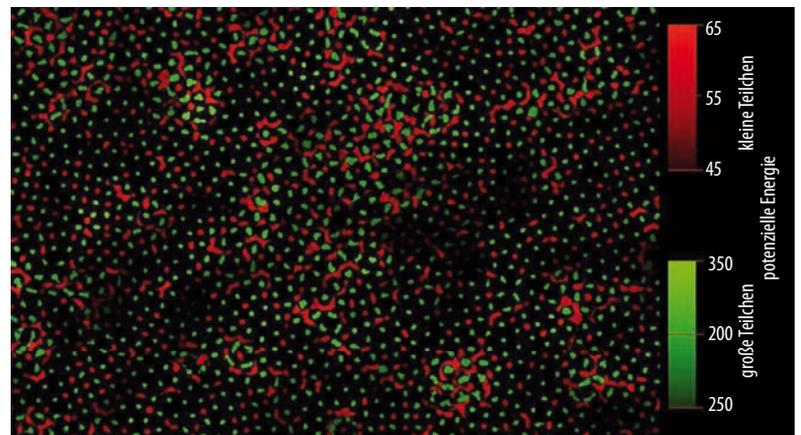


Abb. 5 Über einen Zeitraum von 80 000 Sekunden gemessene Trajektorien der großen (grün) und kleinen (rot) Teilchen des binären 2D-Glases im Vergleich zur berechneten lokalen magnetischen

Energie, die als Helligkeit dargestellt ist. In den Regionen größerer struktureller Unordnung beobachtet man eine höhere lokale magnetische Energie und größere Teilchenbewegungen.

kasten) wurde in allen Phasen experimentell verifiziert [6, 7], sogar die Werte der kritischen Exponenten $\eta_G(T_m) \approx 1/3$ und $\eta_G(T_i) \approx 1/4$. Eine feine Variation des angelegten Magnetfeldes erlaubt es, Γ_m und Γ_i genau zu bestimmen. Wegen der zentralen Rolle der elastischen Konstanten in der KTHNY-Theorie haben wir auch Y und F_A experimentell näher untersucht. Dazu kann man die thermischen Positionsschwankungen im Gleichgewicht analysieren und daraus die Phononenspektren ableiten [4]. Im Limes langer Wellenlängen liefern die Spektren des Kristalls und die Orientierungsfluktuationen der hexatischen Phase unmittelbar den E-Modul Y und die Frank-Konstante F_A . Y sinkt mit zunehmendem T und erreicht bei T_m tatsächlich den universellen Wert 16π (Abb. 3). In ähnlicher Weise nimmt die Frank-Konstante F_A bei T_i den erwarteten Wert $72/\pi$ an. Auch die gemessenen Werte von T_m und T_i stimmen mit der Vorhersage der KTHNY-Theorie und den Messwerten von Y bei T_m und F_A bei T_i gut überein. Insgesamt ist dies somit das bisher klarste Experiment, um die KTHNY-Theorie zu verifizieren, und dazu das einzige, das alle ihre wesentlichen Aspekte quantitativ bestätigt [4].

Und der 2D-Glasübergang?

Die mikroskopischen Prozesse bei der glasigen Erstarrung sind seit langem Gegenstand reger Forschungstätigkeit. Wie bei den Kristallen lassen sich auch bei den Glasbildnern die Bewegungen einzelner Atome oder Moleküle nicht direkt visualisieren. Auch hier bieten sich kolloidale Systeme als 3D-Modellsysteme an [8]. Erstaunlicherweise wurde dem Glasübergang in 2D bisher kaum Beachtung geschenkt. Abb. 4 zeigt den Schnappschuss einer binären Mischung aus paramagnetischen Teilchen mit zwei verschiedenen Größen in unserem 2D-Experiment. Vermischen sich die Teilchen, geht offenbar die langreichweitige Ordnung verloren. Obwohl bei Mischungen großer und kleiner Teilchen im Konzentrationsverhältnis einfacher ganzer Zahlen Kristallstrukturen theoretisch möglich sind [9], bilden sich solche niedersymmetrischen Strukturen innerhalb einer Beobachtungsdauer von mehreren Monaten nicht bzw. maximal über Distanzen weniger Gitterkonstanten aus [10]. Die über große Bereiche gemittelten Paarkorrelationsfunktionen $g(r)$ der Teilchenpositionen sowie deren zeitabhängige mittlere Verschiebungsquadrate $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ deuten darauf hin, dass sich das binäre 2D-System über einen weiten Parameterbereich wie ein gewöhnlicher 3D-Glasformer verhält: Die Oszillationen von $g(r)$ fallen schnell ab, was auf nur kurzreichweitige Ordnung hinweist, und $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ zeigt bei Zeiten nach der Kurzzeitrelaxation ein beim Abkühlen zunehmend ausgeprägtes Plateau gefolgt von einem Verhalten, das einer viskosen Flüssigkeit entspricht (α -Relaxation) [11].

Die Untersuchungen der lokalen Prozesse in der Nähe des Glasübergangs dieses Systems stehen erst am Anfang. Die Teilchentrajektorien zeigen, dass das Sys-

tem dynamisch stark heterogen ist (Abb. 5), wobei Teilchen in stärker geordneten Bereichen eher langsamer diffundieren. Da sowohl die Teilchenpositionen als auch das magnetische Paarwechselwirkungspotential bekannt sind, lässt sich die zeitabhängige Energielandschaft in Echtzeit berechnen. In Abb. 5 sind Anzeichen für eine klare Korrelation zwischen der Höhe der Energielandschaft, der lokalen Unordnung und der lokalen Beweglichkeit der Teilchen sichtbar.

Unser 2D-Modellsystem eröffnet weitere Möglichkeiten, aktuelle Fragen der kondensierten harten und weichen Materie mit „atomarer“ Auflösung zu untersuchen, etwa Kristallisation, Keimbildung, Fließverhalten oder den Einfluss von Berandungen. Dies liegt unter anderem daran, dass sich Kolloide mit optischen Pinzetten einfach manipulieren lassen. Darüber hinaus ist dieses System aufgrund seiner gut kalibrierten Parameter äußerst attraktiv für quantitative Vergleiche mit Theorie und numerischer Simulation.

*

Ich danke einer großen Zahl ehemaliger und derzeitiger Mitarbeiter, allen voran Klaus Zahn und Peter Keim, die das beschriebene System über viele Jahre entwickelt, verfeinert und bereits auf zahlreiche physikalische Fragen erfolgreich angewendet haben.

Literatur

- [1] J. M. Kosterlitz und D. J. Thouless, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 124 (1972)
- [2] B. I. Halperin und D. R. Nelson, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 121 (1978)
- [3] A. P. Young, *Phys. Rev. B* **19**, 1855 (1979)
- [4] H. H. von Grünberg, P. Keim und G. Maret, *Phase Transitions in Two-Dimensional Colloidal Systems*, in: G. Gompper und M. Schick (Hrsg.), *Soft Matter*, Bd. 3, Wiley-VCH, Weinheim (2007)
- [5] F. Ebert, P. Dillmann, G. Maret und P. Keim, *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 083902 (2009)
- [6] K. Zahn, R. Lenke und G. Maret, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2721 (1999)
- [7] K. Zahn und G. Maret, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3656 (2000)
- [8] L. Cipelletti und E. R. Weeks, *Glassy Dynamics and Dynamical Heterogeneity in Colloids*, in: L. Berthier et al. (Hrsg.), *Dynamical Heterogeneity in Glasses, Colloids and Granular Matter*, Oxford University Press, Oxford (2011)
- [9] L. Assoud et al., *Euro Phys. Lett.* **80**, 48001 (2007); J. Fornleitner et al., *Soft Matter* **4**, 480 (2008)
- [10] F. Ebert, P. Keim und G. Maret, *Eur. Phys. J. E* **26**, 161 (2008)
- [11] H. König, R. Hund, K. Zahn und G. Maret, *Eur. Phys. J. E* **18**, 287 (2005)

DER AUTOR

Nach dem Physikstudium an der Universität Bonn und der TU München promovierte Georg Maret am Hochfeld-Magnetlabor der MPG und des CNRS in Grenoble, wo er später als Senior Scientist bis 1993 das Verhalten weicher Materie und biologischer Systeme in hohen Magnetfeldern untersuchte. Anschließend war er bis 1997 Direktor des Institut Charles Sadron für Polymerforschung in Strasbourg und ist seitdem Professor für Experimentalphysik an der Universität Konstanz. Kürzlich wurde ihm ein Reinhart-Koselleck-Projekt zur Untersuchung des Magnetspürsinnns von Brieftauben mittels dynamischer Vielfachstreuung von Infrarotlicht im Gehirn zugesprochen.

