

Phasenübergänge durch topologische Defekte

Das Schmelzen zweidimensionaler Kristalle

URS GASSER | GEORG MARET | PETER KEIM

Die „KTHNY-Theorie“ sagt voraus, dass zweidimensionale Kristalle in zwei Stufen schmelzen. Dabei durchlaufen sie eine hexatisch genannte Zwischenphase. Ihre Existenz und die von der Theorie beschriebenen mikroskopischen Mechanismen des Schmelzens in zwei Dimensionen konnten wir nun experimentell bestätigen. Dazu setzten wir ein System aus kolloidalen Mikrometerpartikeln ein.

Phasenübergänge wie das Gefrieren von Wasser und das Schmelzen von Eis sind für uns alltägliche Erscheinungen. Ihr Verständnis ist in der Physik von fundamentaler Bedeutung. Da sie auf makroskopischer Ebene oft leicht wahrzunehmen und mitzuverfolgen sind, mag es erstaunen, dass die mikroskopischen Mechanismen des Gefrierens und Schmelzens von dreidimensionalen (3D) Systemen bis heute nicht bekannt sind. Dies liegt daran, dass die Bausteine der meisten Materialien – Atome oder Moleküle – wegen ihrer winzigen Dimensionen und ihrer schnellen Dynamik experimentell nur schwer zugänglich sind.

Im Gegensatz zu 3D-Systemen ist das theoretische Verständnis von niedrig-dimensionalen Systemen besser. Zudem sind Systeme mit eingeschränkter Dimensionalität weniger künstlich, als es auf den ersten Blick erscheinen mag: Phänomene, die auf Oberflächen beschränkt sind, wie das Wachstum von Kristallen auf Substraten, beschreibt man in der Physik oft sehr erfolgreich durch zweidimensionale (2D) Modelle. So haben in den 1970er-Jahren John Michael Kosterlitz, David Thouless, Bertrand Halperin, David Nelson und A. Peter Young die KTHNY-Theorie des Schmelzens in zwei Dimensionen entwickelt, in der topologische Defekte des Kristallgitters eine zentrale Rolle spielen [1-3]. Bislang fehlten jedoch Experimente, die ihre Voraussagen überprüften. Das gelang uns nun erstmals mit einem System aus Kolloidteilchen in Mikrometergröße, die sich an der Grenzfläche eines Wassertropfens zu einem zweidimensionalen „Kristall“ anordnen können. Wir beobachteten, dass diese tatsächlich einen zweistufigen Schmelzprozess so durchlaufen, wie es die KTHNY-Theorie voraussagt. Das Experiment stellen wir hier vor.

Nach der KTHNY-Theorie treten knapp unterhalb der Schmelztemperatur topologische Defekte in Paaren im Kris-

tallgitter auf. Beim Schmelzübergang trennen sich die beiden Defekte eines Pairs und zerstören die geometrischen Eigenschaften des Kristallgitters. Ursprünglich wurde diese Theorie für den Phasenübergang zur Suprafluidität von dünnen Heliumfilmen entwickelt. Sie kann jedoch auf eine ganze Klasse von 2D-Systemen, wie das magnetische XY-Modell oder den elektronischen Wigner-Kristall auf kryogenen Oberflächen, angewendet werden. Halperin und Nelson entwickelten diese Theorie weiter und zeigten, dass der Schmelzübergang von Gittersystemen in zwei Stufen verlaufen muss [3]. Dabei werden die Translations- und Rotationssymmetrie des 2D-Kristalls nicht bei derselben Temperatur gebrochen, und zwischen Kristall und Flüssigkeit existiert eine in 3D unbekannt Zwischenphase. Diese hexatische Phase verhält sich bei Rotationsscherungen wie ein Kristall, auf lineare Scherkräfte reagiert sie dagegen wie eine Flüssigkeit.

Im Allgemeinen geht bei einem Phasenübergang eine hochsymmetrische Hochtemperaturphase bei einer kritischen Temperatur in eine Tieftemperaturphase mit niedrigerer Symmetrie über. Mit Symmetrie ist hier eine Unabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften des Systems bezüglich einer geometrischen Transformation gemeint. Eine hohe Symmetrie bedeutet, dass es viele solche Transformationen gibt. Dagegen ist eine niedrige Symmetrie nur durch wenige, zu Invarianz führende Transformationen gekennzeichnet. Eine flüssige Phase sieht im zeitlichen Mittel an jedem Ort gleich aus, hat also eine kontinuierliche Translationsymmetrie. Das gilt genauso in jeder Richtung, weshalb auch ihre Rotationssymmetrie kontinuierlich ist. Deshalb ist es möglich, das flüssige System durch beliebig viele kontinuierliche Transformationen wieder in sich selbst zu überführen. Bei einem Kristall ist dies nicht der Fall, denn

ABB. 1 | EINDIMENSIONALE SPINWELLE



Eindimensionale Spinwelle im magnetischen XY-Modell. Über ihre Wellenlänge L hinweg drehen sich die magnetischen Momente von Nachbar zu Nachbar von 0 bis 2π .

nur wenige diskrete Translationen oder Rotationen bilden ihn auf sich selbst ab. Folglich hat er eine niedrigere Symmetrie als die Flüssigkeit. Das mag im ersten Moment nicht einleuchten, liegt aber nur daran, dass wir in der Umgangssprache oft Symmetrie fälschlicherweise mit Ordnung assoziieren.

Eng mit der Symmetrie sind die elastischen Eigenschaften eines Stoffes verknüpft. Um eine Ordnung zu erzeugen oder zu erhalten, die aus einer kontinuierlichen Symmetrie eine diskrete macht, muss es rückstellende Kräfte geben. Genau das bewirkt der Schermodul eines Festkörpers: Seinetwegen behält ein Kristall seine Form und jeder Baustein – ob Atom oder Molekül – bleibt auf seinem Gitterplatz. In der flüssigen Phase verschwindet der Schermodul, weil diese eine kontinuierliche Translationssymmetrie besitzt. Deshalb sind ihre atomaren oder molekularen Bausteine leicht gegeneinander verschiebbar. Für das Verständnis unserer Forschungsarbeit ist noch eine grundsätzliche Feststellung wichtig: Besitzt ein System eine diskrete Richtungssymmetrie, dann muss es auch einen elastischen Modul für Rotationssteifigkeit haben.

Eigenschaften zweidimensionaler Kristalle

Zweidimensionale Kristalle weisen gegenüber 3D-Kristallen einige Besonderheiten auf. Streng genommen gibt es in zwei Dimensionen nämlich keine richtigen Kristalle mit echter langreichweitiger Ordnung. Das ist eine direkte Konsequenz der reduzierten Dimensionalität. Die Ursache für die Zerstörung der Translationssymmetrie eines Kristalls über große Abstände – also über viele Plätze des Kristallgitters – hinweg sind thermisch angeregte, langwellige Fluktuationen. Bei 3D-Systemen wächst die für die Zerstörung der langreichweitigen Ordnung nötige Energie mit der Größe des Kristalls, was die langreichweitige Ordnung unterhalb der Schmelztemperatur stabilisiert. Bei 2D-Kristallen bleibt diese Energie hingegen endlich, egal wie groß das System ist. Betrachten wir also genügend große Distanzen, dann überwinden die Fluktuationen diese Schwelle und zerstören so die langreichweitige Ordnung im 2D-Kristall.

Für den allgemeinen Fall eines 2D-Kristalls ist der Beweis für diesen Zusammenhang recht kompliziert, er gelang David Mermin [4]. Anschaulich verstehen lässt er sich jedoch anhand eines besonderen „Kristalls“, nämlich einem niedrig-dimensionalen System, das aus untereinander wechselwirkenden magnetischen Momenten besteht. Wellen aus Elektronenspins werden übrigens als Mechanismus hinter der Hochtemperatur-Supraleitung vermutet.

Wir betrachten als Beispiel eine Kette der Länge L aus N ferromagnetisch gekoppelten magnetischen Momenten, die im Grundzustand alle parallel stehen. Verkippt ein Moment aus dieser Gleichgewichtslage um einen kleinen Winkel ϕ , so benötigt es dafür eine Energie, die proportional zu ϕ^2 ist. Dies kommt daher, dass im Gleichgewicht keine Kräfte auf das Moment wirken. Wird es jedoch ausgelenkt, wachsen die Rückstellkräfte linear und die Energie folglich quadratisch mit ϕ an.

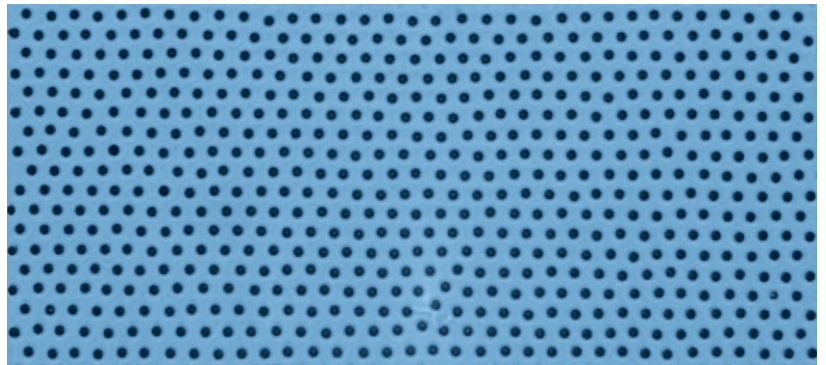


Abb. 2 Mikroskopische Aufnahme eines zweidimensionalen Kolloidkristalls mit hexagonaler Symmetrie. Der Ausschnitt misst $500 \times 190 \mu\text{m}^2$, die Kolloidteilchen sind jeweils $4,5 \mu\text{m}$ groß.

Wir stellen uns nun eine Mode mit der Wellenlänge L vor (Abbildung 1). L überspannt dabei das komplette System, ist also die längstmögliche Wellenlänge. Der Verkipfungswinkel zwischen benachbarten magnetischen Momenten ist dann

$$\phi = \frac{2\pi}{N} \propto \frac{2\pi}{L}.$$

Addiert man nun die Energie E für alle N Momente auf, erhält man

$$E \propto N\phi^2 \propto L \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2.$$

Im Gegensatz zum eindimensionalen Fall ist aber in zwei Dimensionen die Anzahl der Momente $N \propto L^2$ und in drei Dimensionen $N \propto L^3$. Für die Energie ergibt sich somit

$$E \propto L^2 \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 \text{ in 2D und}$$

$$E \propto L^3 \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 \text{ in 3D.}$$

Somit werden langwellige Fluktuationen in 3D-Systemen unterdrückt, weil die benötigte Energie mit der Systemgröße L divergiert. Dies ist aber in einer oder zwei Dimensionen nicht der Fall. Für einen 2D-Kristall bedeutet das, dass die Abweichung $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ eines Partikels von seinem idealen Gitterpunkt \mathbf{R} divergiert, im Mittel gilt:

$$\langle |\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')| \rangle \propto \ln(|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|).$$

Diese logarithmische Divergenz fällt erst allmählich mit wachsenden Distanzen ins Gewicht. Deshalb kann man von einem zweidimensionalen Kristall sprechen, obwohl eine langreichweitige Ordnung fehlt, denn im mittleren Skalenbereich sehen wir eine ausgeprägte kristalline Ordnung. Das zeigt der Ausschnitt eines kolloidalen 2D-Kristalls in Abbildung 2. Dieses Modellsystem stellen wir im nächsten Abschnitt genauer vor. Der Kristall dieser Abbildung zeigt eine hexagonale Struktur. Diese bildet sich immer aus, wenn die Wechselwirkung zwischen den Gitterbausteinen radial-

symmetrisch ist, denn sie ergibt in zwei Dimensionen die dichteste „Kugel“-Packung.

Als Maß für die diskrete Translationsymmetrie des Kristalls dient die Translationskorrelationsfunktion $G_T(r)$ (genaue Definition siehe www.phiuз.de unter „Special Features/Zusatzmaterial zu den Heften“). Für den Fall, dass auf dem Platz \mathbf{R} des Kristallgitters ein Partikel vorhanden ist, gibt sie die Wahrscheinlichkeit an, mit der auch bei $\mathbf{R} + \mathbf{r}$ ein Partikel auf seinem Gitterplatz sitzt. Ist der Abstand r zwischen beiden klein, dann können wir erwarten, dass die Partikel in Bezug aufeinander fast auf ihren idealen Gitterplätzen sitzen. Bei 2D-Kristallen sinkt diese Wahrscheinlichkeit mit wachsendem r , weil die langwelligen Fluktuationen zunehmend stören. Folglich nähert sich die Translationskorrelationsfunktion keinem konstanten Wert, sondern fällt langsam mit einem algebraischen Verhalten gegen Null ab:

$$G_T(r) \propto r^{-\eta_T}$$

wobei η_T ein Maß für die Steifigkeit des Kristalls ist. Die Translationsordnung in einem 2D-Kristall wird deshalb quasi-langreichweitig genannt. In einer Flüssigkeit reicht die Translationsordnung dagegen nur über eine kurze Distanz, sie zerfällt exponentiell mit wachsendem r .

Bei der Schmelztemperatur eines 2D-Kristalls zerfällt die quasi-langreichweitige in eine kurzreichweitige Ordnung. Diesen Übergang beschreibt die KTHNY-Theorie durch die thermische Erzeugung und Dissoziation von topologischen Defekten. Nahe der Schmelztemperatur T_m treten dabei Dislokationspaare im Kristallgitter auf, die es lokal verzerren. Wie Abbildung 3 zeigt, bewirkt ein Dislokationspaar lokal, dass dort vier Partikel nicht die sonst üblichen sechs Nachbarpartikel haben: Je zwei haben stattdessen fünf (grün) oder sieben (orange) Nachbarn. Sie bilden als 5/7-Paar eine Dislokation. Solche Versetzungen werden durch Burgers-Vektoren beschrieben. Abbildung 4a veranschaulicht das am Beispiel einer Versetzung, der Burgers-Vektor (blauer Pfeil) entspricht dort einem Gittervektor. Man sieht sofort,

dass eine Dislokation im hexagonalen Gitter grundsätzlich sechs verschiedene Orientierungen haben kann.

Um die in Abbildung 4a gezeigte, einzelne Dislokation zu erzeugen, müssen die beiden dort rot gekennzeichneten Gitterlinien ins Gitter eingefügt werden. Durch eine lokale Deformation des Gitters ist das nicht möglich, weshalb solche Versetzungen auch topologische Defekte heißen. Ein Dislokationspaar kann jedoch völlig lokal durch thermische Anregung mit antiparallelen Burgers-Vektoren entstehen (Abbildung 3). Ist die Temperatur hoch genug, können die Dislokationspaare dissoziieren und durch den Kristall diffundieren (Abbildung 3b). Sie können sogar wieder annihilieren, wenn sie auf passende Dislokationen mit entgegengesetzten Burgers-Vektoren treffen und mit ihnen verschmelzen. Daher stellt sich eine thermische Verteilung nach einem Dissoziationsgleichgewicht ein.

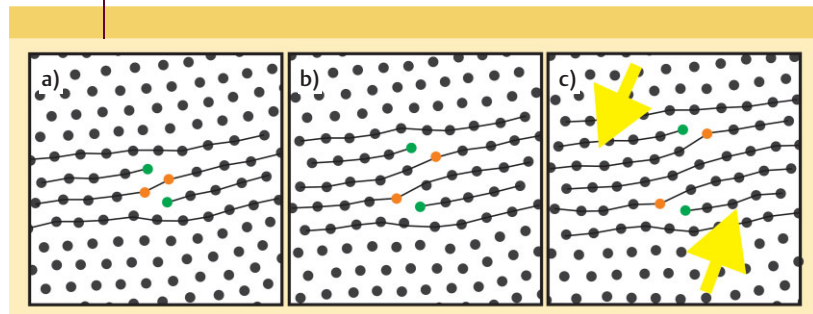
Das Auftreten von Dislokationen zerstört die diskrete Translationsymmetrie. Auf den verschiedenen Seiten der Versetzung verschieben sich die Gitterpunkte relativ zueinander. Abbildung 3c zeigt, wie Dislokationen als „Antwort“ auf eine Scherung entstehen. Die gelben Pfeile stellen Scherkräfte dar, die im Kristall zur Entstehung von Dislokationspaaren führen, falls die Scherspannung groß genug ist.

Oberhalb der Schmelztemperatur T_m reicht allein die thermische Energie des Gitters aus, um Dislokationspaare zu bilden und diese in Dislokationen aufzuspalten. Es braucht dafür keine äußeren Kräfte mehr: Das System ist „weich“ geworden und reagiert auf lineare Scherungen wie eine Flüssigkeit. Halperin und Nelson [5] erkannten jedoch, dass die Phase, die durch die Dissoziation von Dislokationspaaren entsteht, immer noch eine diskrete Orientierungssymmetrie aufweist. Folglich ist sie keine isotrope Flüssigkeit. Trotz vorhandener Dislokationen können wir, wie in Abbildung 3 gezeigt, Gitterlinien einzeichnen. In diesem Zwischenzustand gibt es drei solcher Scharen von Linien, die sich jeweils unter einem Winkel von 60 Grad schneiden. Wegen dieser Anisotropie mit sechszähliger Direktor (sechszähliges Richtungsfeld) hat sich für den thermodynamischen Zustand zwischen Kristall und isotroper Flüssigkeit der Name hexatische Phase eingebürgert.

Ein quantitatives Maß für die Orientierungsordnung ist die Korrelationsfunktion $G_6(r)$ (Näheres siehe www.phiuз.de unter „Special Features/Zusatzmaterial zu den Heften“). Sie gibt an, wie gut die Orientierungen der nächsten Nachbarn bei zwei Teilchen, die sich im Abstand r voneinander befinden, im Mittel übereinstimmen. Im Kristall ist die Orientierungsordnung sowohl in 2D als auch in 3D langreichweitig, und entsprechend nimmt $G_6(r)$ für $r \rightarrow \infty$ einen endlichen Wert zwischen null und eins an. In der hexatischen Phase ist die Orientierungsordnung nur leicht gestört, und die Korrelationsfunktion zeigt einen quasilingreichweitigen, algebraischen Zerfall:

$$G_6(r) \propto r^{-\eta_6}$$

ABB. 3 | DISLOKATIONSPAAR



Partikel mit fünf nächsten Nachbarn sind grün dargestellt, solche mit sieben nächsten Nachbarn orange. a) Dislokationspaar bei minimalem Abstand. b) Bei ausreichend hoher Temperatur können sich die beiden Dislokationen des Paares trennen. c) Dislokationspaare können auch durch eine Scherung des Kristalls (gelbe Pfeile) entstehen.

wobei η_6 ein Maß für die Rotationssteifigkeit ist. Die Translationskorrelationsfunktion $G_T(r)$ dagegen zerfällt in der hexatischen Phase schon exponentiell und ist deshalb kurzreichweitig (siehe www.phiu.de unter „Special Features/Zusatzmaterial zu den Heften“).

Schließlich geht die hexatische Phase bei einem zweiten Übergang bei höherer Temperatur in die isotrop flüssige Phase über. Bei diesem Übergang wird auch die Orientierungsordnung zerstört. Ursache ist das Auftreten einer zweiten Klasse von topologischen Defekten, die Disklinationen genannt werden. Sie entstehen, wenn genügend thermische Energie vorhanden ist, um ein einzelnes 5/7er-Paar – eine Dislokation – in je eine Fünfer- und eine Siebener-Disklination aufzubrechen (Abbildung 4 rechts). Diese können dann frei auseinander diffundieren, wobei sie die Orientierungssymmetrie brechen. Auch Disklinationen sind topologische Defekte, da sie nicht einzeln durch lokale Störung des idealen Gitters erzeugt werden können. Sowohl der erste Übergang von der kristallinen in die hexatische Phase als auch der zweite zur isotropen Flüssigkeit sind kontinuierliche Phasenübergänge.

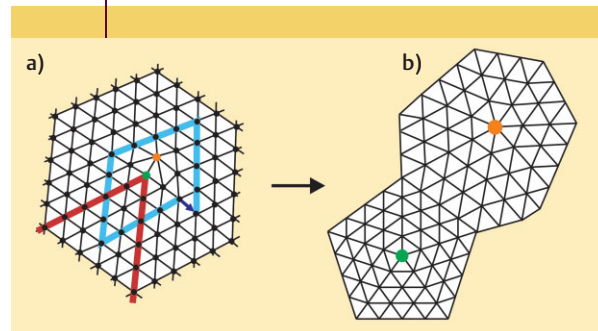
Kolloidales Modellsystem

Da die KTHNY-Theorie auf fundamentalen Eigenschaften eines 2D-Kristalls basiert, sollte sie für ganz verschieden aufgebaute Kristalle mit unterschiedlichen Paarpotentialen gelten. In Experimenten an verschiedenen 2D-Systemen konnte allerdings die theoretisch vorhergesagte hexatische Phase lange Zeit nicht nachgewiesen werden. Auch Computersimulationen lieferten keine schlüssigen Resultate. Deshalb wurde die Existenz des kontinuierlichen Schmelzens durch Defekte lange Zeit kontrovers diskutiert [6-9].

Der experimentelle Nachweis, dass es Schmelzen nach der KTHNY-Theorie tatsächlich gibt, gelang erstmals mit Hilfe eines kolloidalen Systems. Solche Systeme enthalten in einem Lösungsmittel Kolloide. Definitionsgemäß sind das Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 10 nm und 10 μm . Solche Kolloide sind so klein, dass sie Brownsche Diffusion zeigen. Die Stärke der Wechselwirkung zwischen zwei Partikeln ist vergleichbar mit derjenigen zwischen Atomen oder Molekülen in gewöhnlicher kondensierter Materie. Da Kolloidpartikel aber viel größer als Moleküle sind, sind die Partikeldichte und die Energiedichte um einen Faktor 10^{12} bis 10^{15} geringer als in einem atomaren oder molekularen System. Um den gleichen Faktor sind folglich auch die elastischen Moduln kleiner als jene von atomaren oder molekularen Stoffen. Deshalb gehören kolloidale Systeme wie Flüssigkeiten oder biologisches Gewebe zur Weichen Materie (siehe Physik in unserer Zeit 2003, 34(1), 12 und 19).

Kolloidsysteme können wie gewöhnliche Materialien in verschiedenen Phasen vorliegen. Aufgrund der Brownschen Zitterbewegung, die jedes Partikel ausführt, müssen sie mit den Methoden der statistischen Physik behandelt werden. Im Gegensatz zu Atomen und Molekülen haben Kolloidpartikel aber den großen Vorteil, dass sie direkt mit einem

ABB. 4 | DISLOKATION UND DISKLINATION

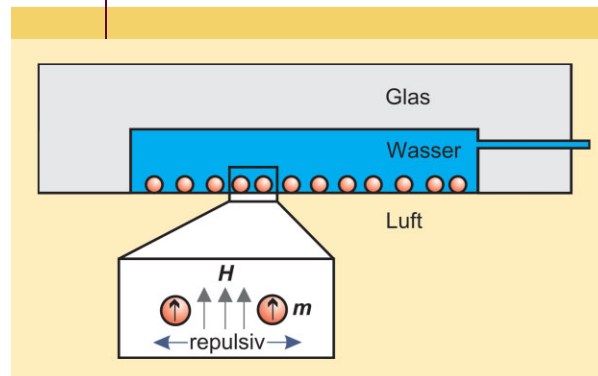


a) Eine Dislokation wird durch einen Burgers-Vektor gekennzeichnet (dunkelblauer Pfeil): Er schließt den in diesem Beispiel hellblau eingezeichneten Pfad, wobei jede Seite des Pfades dieselbe Zahl von Gitterplätzen erfasst. Im hexagonalen Kristall enden beim fünffach koordinierten Teilchen der Dislokation zwei Gitterlinien (rot). b) Beim Phasenübergang zur isotropen Flüssigkeit dissoziiert eine Dislokation in je eine Fünfer- und eine Siebener-Disklination.

Mikroskop beobachtet werden können, wenn ihr Durchmesser oberhalb 100 nm liegt. Zudem ist ihre Dynamik wegen ihrer Größe viel langsamer und deshalb experimentell viel einfacher zugänglich als die Dynamik von Molekülen. Dies macht Kolloide zu guten Modellsystemen für Kristalle und Flüssigkeiten und insbesondere auch für die Untersuchung von Phasenübergängen.

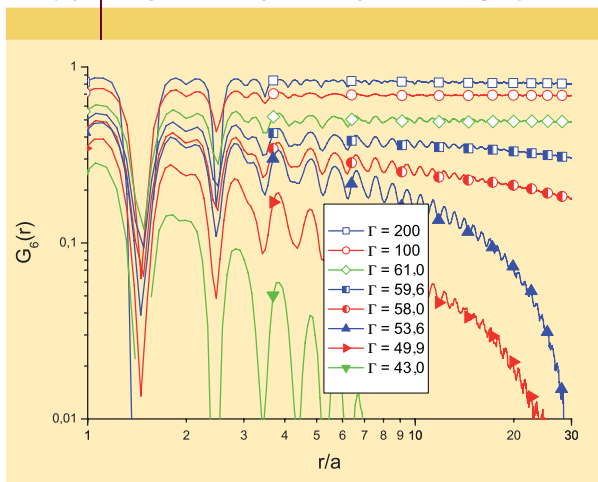
Uns gelang es, wesentliche Aussagen der KTHNY-Theorie im Detail mit einem System zu bestätigen, das kugelförmige Kolloide mit einem Durchmesser von 4,5 μm enthält. Diese Partikel sind durch die Schwerkraft an die Grenzfläche zwischen Wasser und Luft eines hängenden Wassertropfens gefesselt (Abbildung 5). Die Kolloidteilchen enthalten Fe_2O_3 -Nanopartikel, die zu einem stark paramagnetischen Verhalten führen. Legen wir nun ein Magnetfeld H senkrecht zur horizontalen Wasser-Luft-Grenzfläche an, dann induzieren wir in den Kolloiden ein magnetisches Moment $M = \chi H$. Das führt bei dieser geometrischen Kon-

ABB. 5 | 2D-KOLLOIDSYSTEM



Schematische Darstellung: Die Kolloide sind an die Wasser-Luft-Grenzfläche sedimentiert. Ein äußeres Magnetfeld H induziert magnetische Momente m in den Kolloiden, was hier zu einer abstoßenden Wechselwirkung führt.

ABB. 6 KORRELATION DER ORIENTIERUNG



Orientierungskorrelationsfunktion $G_6(r)$ für verschiedene Wechselwirkungsstärken Γ . Die Oszillationen zeichnen die schalenartige Anordnung der Partikel um ein zentrales Partikel nach. Das Verhalten bei großen Abständen r gibt Aufschluss über den Phasenzustand des Systems.

figuration zu einer abstoßenden Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die proportional zu M^2/r^3 ist und alle anderen Wechselwirkungen dominiert. Die Stärke Γ dieser Wechselwirkung wird als Quotient der potentiellen magnetischen Energie benachbarter Partikel und der thermischen Energie $E_{\text{magn}}/k_B T$ definiert (k_B : Boltzmann-Konstante, Weiteres auf www.phiuiz.de unter „Special Features/Zusatzmaterial zu den Heften“). Deshalb kann Γ auch als inverse effektive Temperatur T_{eff} verstanden werden.

Wir führen die Experimente bei konstanter Raumtemperatur durch und variieren dabei Γ durch Änderungen des äußeren Magnetfelds. Also ändern wir zwar nicht die Temperatur, um den Phasenübergang anzutreiben, aber über das Magnetfeld eine effektive Temperatur – was physikalisch gleichwertig ist. Dabei beobachten wir das Kolloidensembel videomikroskopisch mit einer CCD-Kamera (Abbildung 2). Im Bildausschnitt sind typischerweise 3000 Kolloide sichtbar, deren Positionen ein Computer etwa viermal pro

Sekunde bestimmt und abspeichert. Das ermöglicht es, ein Partikel über die gesamte Messzeit zu verfolgen (siehe auch Videos auf www.phiuiz.de unter „Special Features/Zusatzmaterial zu den Heften“). Das gesamte Kolloidensembel ist viel größer als der beobachtete Teil, es enthält etwa 300 000 Partikel. Die computergesteuerte Regelung des Tropfenvolumens und der Teilchenzahl im Kamerabild erlaubt es uns, die Teilchendichte über Wochen hinweg mit einer Genauigkeit von 1 % konstant und homogen zu halten.

Wir setzen magnetische Kolloide ein, weil sie einen entscheidenden Vorteil haben: Die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist mit großer Genauigkeit bekannt – und damit das Paarpotential. Außerdem lässt sich die Stärke der Wechselwirkung von außen über das Magnetfeld einstellen.

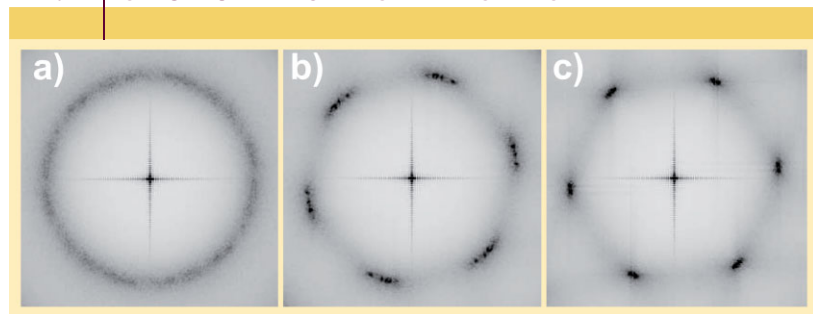
Nachweis der hexatischen Phase

Zum Nachweis der hexatischen Phase bestimmten wir die Korrelationsfunktionen $G_6(r)$ und $G_T(r)$ bei verschiedenen (effektiven) Temperaturen $1/\Gamma$ [10,11]. Wir präparierten dafür das Kolloidsystem in einem monokristallinen Zustand. Zwischen den Messungen erhöhten wir schrittweise die Temperatur $1/\Gamma$, bis sich das System in der isotropen, flüssigen Phase befand. Vor jeder Messung warteten wir jeweils, damit das System das Gleichgewicht erreichen konnte. Abbildung 6 zeigt, wie $G_6(r)$ sein Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur ändert. In der hexatischen Phase erwarten wir einen algebraischen Abfall, das entspricht im log-log-Plot einer Geraden mit negativer Steigung. Diese erkennen wir in der rechten Bildhälfte für $\Gamma = 58,0$ und $59,6$, während sich die Korrelation bei $\Gamma = 61$ einer Konstanten annähert. Dies bedeutet, dass der Kristall bei $\Gamma_m \approx 60$ schmilzt.

Mit $G_6(r)$ können wir auch die Temperatur des Übergangs von der hexatischen zur isotrop-flüssigen Phase bestimmen. Nach der KTHNY-Theorie findet der Übergang bei der Temperatur statt, bei der der Abfall von $G_6(r)$ mit $\eta_6 = 0,25$ erfolgt und von algebraisch auf exponentiell umschlägt (Näheres siehe www.phiuiz.de unter „Special Features/Zusatzmaterial zu den Heften“). Das Experiment ergibt, dass dies bei $\Gamma_i = 57,5 \pm 0,5$ der Fall ist [12,13]. Aus Messungen, die bei schrittweisem Abkühlen des Systems gemacht wurden, ergaben sich die gleichen Übergangstemperaturen. Wir haben also keine Hysterese oder andere Anzeichen für einen diskontinuierlichen Phasenübergang beobachtet.

Die verschiedenen Symmetrien der Phasen lassen sich besonders gut durch Bilder verdeutlichen, wie man sie durch Beugung von kohärentem Licht an den Kolloiden erhalten würde. Wir haben sie bei unserem 2D-Kolloidsystem allerdings aus den gemessenen Positionen von Kolloidpartikeln errechnet. Dabei erhalten wir Strukturfaktoren, die die Abbildungen 7a-c für den flüssigen, hexatischen und kristallinen Zustand zeigen. Deutlich ist die sechszählige Richtungssymmetrie der hexatischen Phase zu erkennen, obwohl die Translationsordnung schon kurzreichweitig ist.

ABB. 7 STRUKTURFAKTOR DES 2D-KRISTALLS



a) Isotrope Flüssigkeit, b) hexatische Phase mit sechszähliger Richtungsanisotropie, c) kristalline Phase mit den dazugehörigen Bragg-Peaks. Das Kreuz in der Mitte entsteht bei der Fourier-Transformation durch die Faltung der Struktur mit der endlichen, rechteckigen Fläche des beobachteten Ausschnitts.

Wechselwirkung der topologischen Defekte

Bei tiefen Temperaturen treten Dislokationen und auch Disklinationen in Paaren auf, die sich dann beim jeweiligen Phasenübergang aufspalten. Offenbar wechselwirken diese topologischen Defekte miteinander. Diese Wechselwirkung hängt direkt mit der Verzerrung des Kristalls und der entsprechenden Erhöhung der elastischen Energie zusammen, die von diesen Defekten bewirkt wird. Wie wir bereits gesehen haben, kann zum Beispiel ein Dislokationspaar durch eine lokal begrenzte Verzerrung des Gitters entstehen. Das Gebiet der Verzerrung ist für ein Paar also klein, folglich ist auch die Energie der Verzerrung vergleichsweise gering. Trennen sich die beiden Dislokationen jedoch, so stören sie das Kristallgitter über ein größeres Gebiet hinweg. Damit nimmt auch die Gesamtenergie der beiden Dislokationen zu.

Man kann zeigen, dass das Verzerrungsfeld für isolierte Disklinationen und Dislokationen bei wachsendem Abstand r vom Zentrum des Defekts abnimmt – und zwar proportional zu $1/r$. Für die aufintegrierte Energie dieser Verzerrungen ergibt sich entsprechend ein logarithmisches Verhalten

$$E \propto \log \left(\frac{r}{a_c} \right).$$

Diese Energie divergiert mit $r \rightarrow \infty$. Bei $r = 0$, also an der Stelle des Defekts, droht dagegen eine mathematische Singularität, die physikalisch unsinnig wäre. Um sie auszuschließen, führen wir einen minimalen Abstand a_c ein, der auch als Core-Radius bezeichnet wird. Er gibt die minimale Größe des Defekts an, die von der Größenordnung der Gitterkonstante ist. Sind nun zwei Dislokationen mit entgegengesetzten Burgers-Vektoren oder zwei Disklinationen mit fünffacher und siebenfacher Koordination im Kristall vorhanden, so verschwindet die Verzerrung des Gitters für große Abstände vom Defektpaar. Folglich bleibt die Energie endlich, was zu einer attraktiven Wechselwirkung zwischen den topologischen Defekten führt.

Wir können nun den Dislokationen entsprechend ihren Burgers-Vektoren eine vektorielle „Ladung“ zuordnen und den Disklinationen eine skalare „Ladung“, um ihre Wechselwirkungen untereinander zu beschreiben. Beide Wechselwirkungspotentiale H_D haben im Fernfeld eine logarithmische r -Abhängigkeit, jedoch unterschiedliche Kopplungskonstanten c_D :

$$H_D \propto c_D \ln \frac{r}{a_{cD}}, \quad (1)$$

wobei der Index D hier für „Disklination“ oder „Dislokation“ steht, a_{cD} ist der minimale Abstand zwischen Defekten. Für Dislokationen ist die Kopplungskonstante

$$c_D \propto \frac{K}{k_B T}, \quad (2)$$

wobei K der Youngsche Elastizitätsmodul ist. Für Disklinationen gilt

$$c_D \propto \frac{F_A}{k_B T} \quad (3)$$

mit der Frank-Konstanten F_A , die die Steifigkeit der hexatischen Phase gegenüber Rotationsscherungen angibt.

Elastische Eigenschaften

Da Dislokationen und Disklinationen die Translationsordnung und die Orientierungsordnung zerstören, falls sie ungebunden vorkommen, sind sie eng mit den Phasenübergängen vom Kristall zur hexatischen und zur flüssigen Phase verknüpft. Deshalb stehen sie auch in einem direkten Zusammenhang mit den unterschiedlichen elastischen Eigenschaften dieser Phasen. Dies ist an den Kopplungskonstanten c_D im Ausdruck (1) für die Wechselwirkungsenergie zu erkennen. In (2) für Dislokationen ist das Verhalten durch den Youngschen Modul und damit die Verformung eines festen Körpers bei Kompression entlang einer Achse bestimmt. Dagegen geht in (3) für Disklinationen die Frank-Konstante ein, die nur noch einen mechanischen Widerstand gegenüber Rotationsscherungen einbringt.

Um zu bestimmen, ob die Wechselwirkung zwischen zwei Defekten ausreicht, um diese als Paar aneinander zu binden, betrachten wir zwei topologische Defekte in einem Kristall und ermitteln deren mittleren quadratischen Abstand. Eine solche Untersuchung liefert uns bei Annäherung an die Schmelztemperatur T_m einen Wert von $c_D = 16\pi$ für Dislokationen und $c_D = 72/\pi$ für Disklinationen (detailliertere Berechnung siehe www.phiu.de unter „Special Features/Zusatzmaterial zu den Heften“).

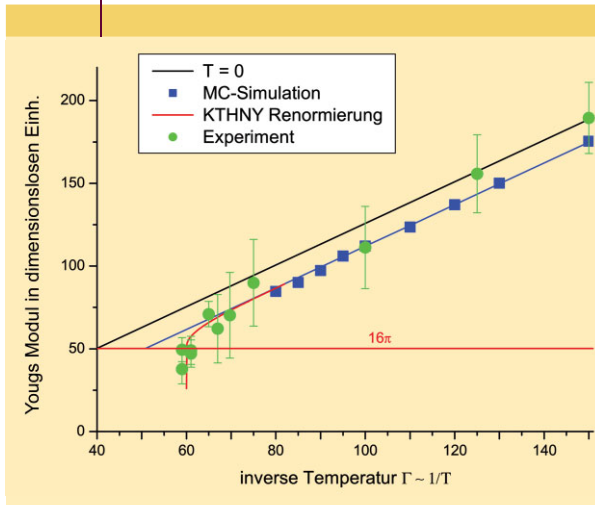
Die Werte für die beiden Kopplungskonstanten c_D bei den Übergängen können wir auch als Test für die mikroskopischen Mechanismen des Schmelzens und somit für die KTHNY-Theorie verwenden. Nimmt bei der experimentell bestimmten Schmelztemperatur T_m der dimensionslos normierte Youngsche Modul den Wert 16π an, dann belegt dies die Dissoziation von Dislokationen als treibenden Mechanismus für den Übergang vom Kristall zur hexatischen Phase. Analog kann man für den Übergang von der hexatischen zur flüssigen Phase vorgehen. Bei ihm muss die dimensionslos normierte Frank-Konstante den Wert $72/\pi$ annehmen, falls er auf der Dissoziation von Disklinationen beruht. Die Werte 16π und $72/\pi$ sind dabei universelle Konstanten, die interessanterweise nicht von der Art des 2D-Systems abhängen.

INTERNET

Ergänzungen zum Text und zwei Videos zu Teilchenfluktuationen und zum Schmelzen eines 2D-Kristalls durch topologische Defekte

www.phiu.de
(Special Features/ Zusatzmaterial zu den Heften)

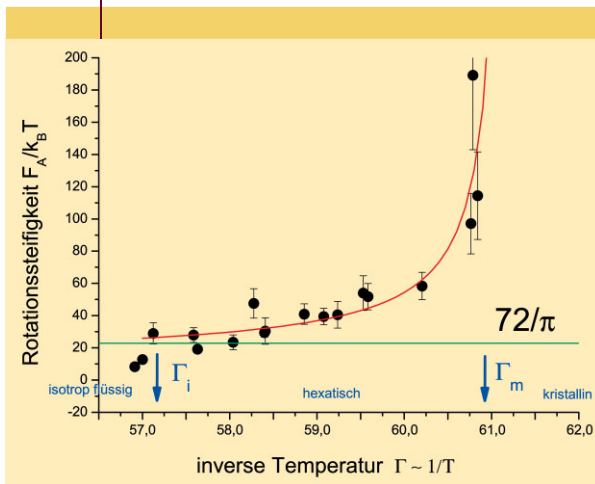
ABB. 8 YOUNGSCHER MODUL



Youngscher Modul K als Funktion der inversen Temperatur (oder Wechselwirkungsstärke) Γ . K nimmt am Übergang von der kristallinen zur hexatischen Phase den universellen Wert 16π an.

Zur Bestimmung der elastischen Konstanten untersuchten wir die Gitterschwingungen eines 2D-Kolloidkristalls [14]. Aus diesen können wir den Youngschen Modul im Limes langer Wellenlängen, dem Kontinuumslikes, berechnen. Messen wir die thermisch angeregten Moden des Gitters bei vielen verschiedenen Temperaturen, dann lässt sich, wie in Abbildung 8 gezeigt, die Temperaturabhängigkeit des Youngschen Moduls bestimmen [15,16]. Die schwarze Gerade stellt eine Berechnung für ein ideales Gitter ohne thermische Bewegung dar. Die blauen Quadrate sind aus Simulationen gewonnene Werte; sie liegen auf einer Geraden und berücksichtigen, dass der Kristall aufgrund thermischer Bewegung weicher wird. Die rote Kurve ent-

ABB. 9 FRANK-KONSTANTE



Frank-Konstante als Funktion der Temperatur (oder Wechselwirkungsstärke) Γ . F_A nimmt am Übergang von der hexatischen Phase zur isotropen Flüssigkeit den universellen Wert $72/\pi$ an und divergiert am Übergang hexatisch-kristallin.

spricht der KTHNY-Theorie, die das „Aufweichen“ des Kristalls durch das Entstehen von Dislokationen berücksichtigt.

Für dieses „Aufweichen“ ist es wichtig, dass der Youngsche Modul temperaturabhängig ist. In der Nähe des Schmelzübergangs bei etwa $\Gamma < 75$ werden im Kristall „virtuelle“ Dislokationspaare angeregt, die auf kurzen Zeitskalen wieder annihilieren und nicht dissoziieren. Diese virtuellen Defektpaare führen dazu, dass der Kristall zusätzlich weicher wird. Ist der Kristall weicher, wird aber weniger Energie für die Erzeugung neuer Dislokationspaare benötigt, so dass der Kristall noch weicher wird. Es kommt zu einer Rückkopplung zwischen dem elastischen Modul und der Entstehungswahrscheinlichkeit der Dislokationen. Die Stärke dieser Rückkopplung kann mit Rekursionsformeln beschrieben werden, die sich mit Hilfe der Renormierungsgruppentheorie ableiten lassen. Für diese Theorie erhielt Kenneth G. Wilson 1982 den Nobelpreis für Physik. Im Folgenden ist für den elastischen Modul immer der renormierte Wert einzusetzen.

Unser Experiment (grüne Symbole) bestätigt die KTHNY-Theorie. Der Youngsche Modul nimmt am Phasenübergang bei $\Gamma_m = 60$ den universellen Wert 16π (≈ 50) an. Bei höheren Temperaturen ($\Gamma_m < 60$) verschwindet der Youngsche Modul - der Kristall ist in die hexatische Phase geschmolzen. Auch die Rotationssteifigkeit der hexatischen Phase, beschrieben durch die Frank-Konstante F_A , bestätigt das Experiment (Abbildung 9). Damit ist der mikroskopische Mechanismus des KTHNY-Schmelzens verifiziert. Die Translationssymmetrie des Kristalls wird durch das Dissoziieren von Dislokationen gebrochen, bei einer höheren Temperatur bricht die Orientierungssymmetrie der hexatischen Phase durch die Disklinationen.

Abschließend sei angemerkt, dass die KTHNY-Theorie nicht die einzige Schmelztheorie für zweidimensionale Systeme ist [7-9]. Andere Defekttheorien des Schmelzens und auch die Theorie des Korngrenzen-Schmelzens sagen einen Phasenübergang erster Ordnung anstelle von zwei Übergängen zweiter Ordnung vorher. Die KTHNY-Theorie geht davon aus, dass die topologischen Defekte in einer Kontinuumstheorie behandelt werden können. Damit dies zutrifft, muss die Defektdichte genügend klein sein. Das ist zum Beispiel der Fall, wenn sich aus energetischen Gründen nicht zu viele Defekte bilden können. Ob und bei welchen Wechselwirkungen und experimentellen Bedingungen ein anderes Schmelzszenario zu erwarten ist, bleibt weiterhin eine offene Frage.

Zusammenfassung

Die sogenannte KTHNY-Theorie sagt für zweidimensionale Kristalle einen zweistufigen Schmelzprozess über eine Phase mit hexatischer Symmetrie voraus. Sie ist bei dreidimensionalen Kristallen unbekannt. Diese hexatische Phase konnte erstmals experimentell in einem zweidimensionalen System kolloidaler Partikel nachgewiesen werden. Die mikroskopischen Mechanismen des Schmelzens wurden direkt beobachtet. Dazu gehört das Auftreten von topologischen Defekten bei

den Übergängen kristallin-hexatisch und hexatisch-flüssig. Die kritischen Temperaturen der Übergänge des Systems stimmen quantitativ mit der Theorie überein. Das gilt auch für die mit diesen Phasenübergängen verknüpften Änderungen der elastischen Moduln des Kristalls.

Stichworte

Zweidimensionaler Kristall, Schmelzen, hexatische Phase, topologischer Defekt, Dislokation, Disklination, Kolloid, KTHNY-Theorie.

Literatur

- [1] J. Kosterlitz und D. Thouless, *J. Phys. C* **1973**, 6, 1181.
- [2] A. Young, *Phys. Rev. B* **1979**, 19, 1855.
- [3] D. Nelson und B. Halperin, *Phys. Rev. B* **1979**, 19, 2457.
- [4] N. D. Mermin, *Phys. Rev.* **1968**, 176, 250.
- [5] B. Halperin und D. Nelson, *Phys. Rev. Lett.* **1978**, 41, 121.
- [6] K. J. Strandburg, *Rev. Mod. Phys.* **1988**, 60, 161.
- [7] S. T. Chui, *Phys. Rev. B* **1983**, 28, 178.
- [8] M. Glaser und N. Clark, in *Adv. Chem. Phys.*, **1993**, 83, 543.
- [9] H. Kleinert, *Phys. Lett.* **1983**, 95A, 381.
- [10] K. Zahn, R. Lenke, G. Maret, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 2721.
- [11] K. Zahn und G. Maret, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 3656.
- [12] P. Keim, G. Maret, H. H. v. Grünberg, *Phys. Rev. E* **2007**, 75, 031402.
- [13] H. H. von Grünberg, P. Keim, G. Maret, in: G. Gompper, M. Schick (Hrsg.), *Soft Matter*, Bd. 3, Kap. 2, Wiley-VCH, Weinheim 2007.
- [14] P. Keim et al., *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 215504.
- [15] H. H. von Grünberg et al., *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 255703.
- [16] J. Zanghellini, P. Keim, H. H. v. Grünberg, *J. Phys. Cond. Mat.* **2005**, 17, 3579.

Die Autoren



Urs Gasser studierte Physik an der ETH Zürich, wo er 1999 promovierte. Danach war er Postdoc an der Harvard University und Assistent an der Universität Konstanz. Seit 2005 ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter des Labors für Neutronenstreuung am Paul Scherrer Institut in Villigen, Schweiz.



Georg Maret studierte Physik an der Universität Bonn und der TU München. 1976 promovierte er am Hochfeldmagnetlabor Grenoble und blieb dort bis 1993 als Senior Scientist, unterbrochen von Postdoc- und Gastaufenthalten in den USA. Anschließend war er bis 1996 Direktor des Institut Charles Sadron in Strasbourg. Seitdem hält er einen Lehrstuhl für Experimentalphysik an der Universität Konstanz inne.



Peter Keim studierte Physik an den Universitäten Frankfurt/Main und Konstanz. Promotion 2005, danach Postdoc an der Karl-Franzens Universität Graz. Zurzeit ist er Assistent an der Universität Konstanz.

Anschrift

Dr. Urs Gasser, Labor für Neutronenstreuung, ETH Zürich & Paul Scherrer Institut, CH-5232 Villigen. Urs.Gasser@psi.ch