

Langwellige Fluktuationen in kolloidalen Monolagen

Verbotene Ordnung im Flächenland

PETER KEIM

Eigentlich dürften zweidimensionale Kristalle nicht existieren. Das Mermin-Wagner-Hohenberg-Theorem verbietet nämlich den Bruch einer kontinuierlichen Symmetrie, wie sie für isotrope und homogene Flüssigkeiten typisch ist, in Systemen mit weniger als drei Dimensionen. Langwellige Mermin-Wagner-Hohenberg-Fluktuationen eröffnen jedoch ein dynamisches Schlupfloch für Graphen & Co. Ihr experimenteller Nachweis ist ein Wissenschaftskrimi mit Indizienbeweis.

Im Jahr 2016 erhielten David Thouless, Duncan Haldane und Michael Kosterlitz den Nobelpreis für Physik für ihre theoretischen Entdeckungen zu topologischen Phasenübergängen und topologischen Zuständen von Materie [1]. Während zum Beispiel ein Eiswürfel immer über seine Oberfläche durch einen Phasenübergang 1. Ordnung schmilzt, ist dies in niedrigdimensionalen Systemen anders. Ein zweidimensionaler (2D) Kristall, ebenso ein 2D-Magnet, kann aus der Mitte heraus schmelzen. Wie Thouless und Kosterlitz in den 1970er Jahren gezeigt hatten, geschieht dies durch topologische Defekte, die thermisch angeregt überall im Kristall oder im Magnet entstehen können.

Bei 2D-Kristallen sind dies Versetzungspaare mit antiparalleler Orientierung; beim sogenannten 2D-XY-Modell für 2D-Magneten, wo sich elementare magnetische Momente in der x - y -Ebene drehen können, sind es Wirbel mit unterschiedlichem Drehsinn (Abbildung 1). Topologische Defekte heißen sie deswegen, weil sie immer als Paare auftreten. Eine einzelne Versetzung oder ein einzelner Wirbel kann isoliert nicht erzeugt werden, ohne den zweidimensionalen Kristall oder den Magneten bis an seinen Rand aufzureißen. Wie man den Schmelzmechanismus von Kristallen in zwei Dimensionen überprüfen kann, haben wir 2008 in dieser Zeitschrift dargestellt [2].

Den Arbeiten von Kosterlitz und Thouless vorausgegangen war eine jahrzehntelange Debatte, ob es Kristalle oder Magnetismus in weniger als drei Dimensionen überhaupt geben kann. Rudolf Peierls, in dessen Arbeitsgruppe an der Universität Birmingham David Thouless ab 1959 für zwei Jahre arbeitete, hat hierzu schon früh einige an-

schauliche Überlegungen angestellt [3]. Und bereits 1930 hatte Felix Bloch als Erster berechnet, dass es Magnetismus in zweidimensionalen Elektronensystemen nicht geben sollte [4].

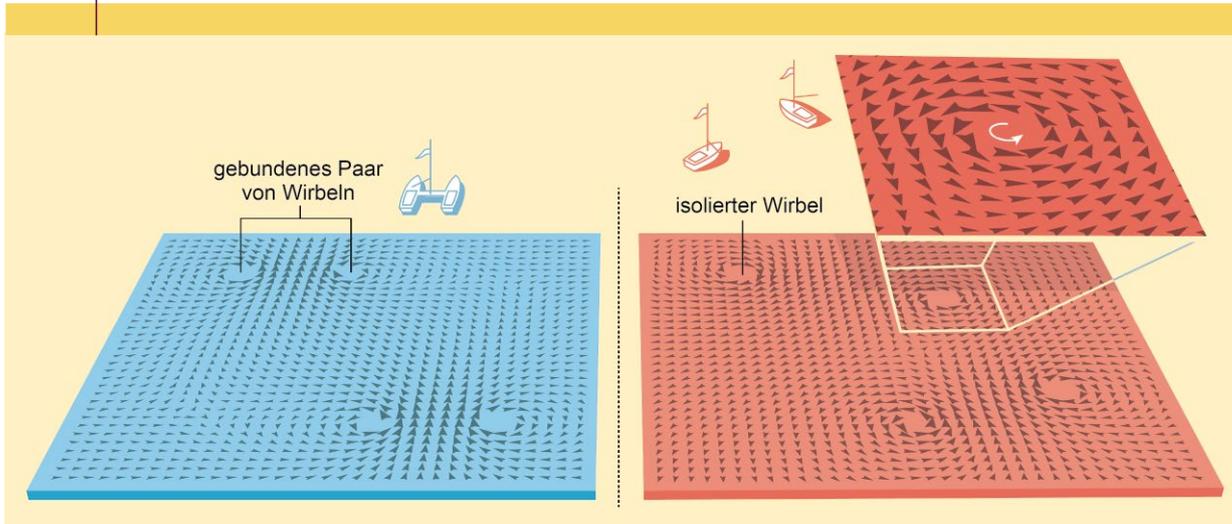
Einen strengen mathematischen Beweis, dass es Symmetriebrüche in 1D und 2D nicht geben kann, stellten 1966 David Mermin und dessen damaliger Postdoktorand an der Cornell University, Herbert Wagner, für klassische Systeme [5, 6] auf. Im selben Jahr folgte Pierre Hohenberg, damals in Harvard (Cambridge), mit dem Beweis für Quantensysteme [7]. Die Literatur spricht oft vom Mermin-Wagner-Theorem, weil der Artikel von Mermin und Wagner ein halbes Jahr früher publiziert wurde. Eingereicht wurden die Artikel jedoch nur zwei Tage hintereinander. Beide Gruppen hatten gegenseitige Kenntnis ihrer Arbeit und zitieren sich, daher ist es durchaus angemessen, vom Mermin-Wagner-Hohenberg-Theorem zu sprechen.

Mermin-Wagner-Hohenberg-Theorem

Das Theorem benutzt einen recht abstrakten Widerspruchsbeweis, der auf der Bogoliubov-Ungleichung basiert. Diese Ungleichung stellt Relationen für klassische und quantenmechanische Operatoren auf. Dem formalen Beweis wollen wir hier nicht folgen, die zentrale Aussage ist jedoch: In klassischen Systemen mit weniger als drei Dimensionen kann eine kontinuierliche Symmetrie nicht gebrochen werden; in quantenmechanischen Systemen mit $D < 3$ kann sich keine kohärente makroskopische quantenmechanische Wellenfunktion bilden, wie sie für Supraleitung und Suprafluidität benötigt wird. Aber was bedeutet hier $D < 3$?

Dazu zählen zum Beispiel Teilchen, die sich zwar in einer ebenen Fläche ($D = 2$) frei bewegen können, aber in dieser gefangen sind. Das heißt, dass ein Freiheitsgrad der Bewegung gegenüber der „normalen Welt“ nicht zugänglich ist. Bei $D = 1$ sind zwei Freiheitsgrade ausgefroren, die Teilchen können sich nur längs einer Linie bewegen. Trotzdem ist es erlaubt, dass die Teilchen selbst Kugeln sind, sie müssen keine unendlich dünnen Scheiben (in 2D) oder Stäbchen (in 1D) sein. Dass das System nicht streng mathematisch zweidimensional sein muss, erleichtert physikalische Experimente ungemein.

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

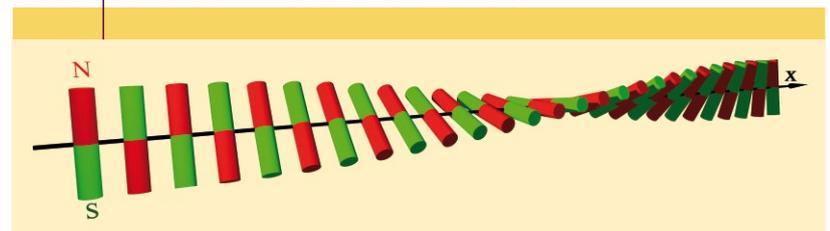
ABB. 1 | TOPOLOGISCHER PHASENÜBERGANG


Diese Abbildung aus der Nobelpreisverköndung 2016 zeigt, wie topologische Defekte, hier als Strudel in einem magnetischen System visualisiert, die Ordnung zerstören. Rechts: Sind viele solcher ungebundenen Wirbel vorhanden, ist das System nicht magnetisch. Links sind gebundene Paare von Wirbeln mit entgegengesetzten Windungsrichtungen zu sehen – die Ordnung wird nur lokal etwas gestört. Da die topologischen Defekte nur in gegenläufigen Paaren auftreten können, ist die Gesamtwindungszahl gleich Null – aus didaktischen Gründen sollten die Rumpfe des Katamarans daher besser antiparallel orientiert sein. (Grafikvorlage: Copyright © Johan Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences).

Was bedeutet in dem Theorem, dass keine kontinuierliche Symmetrie gebrochen werden kann? Hier muss ich etwas ausholen: Eine Symmetrie ist in der Mathematik und Physik eine Invarianz unter einer Transformation – das schließt die wohlbekannten Ebenen-, Achsen- und Punkt-Spiegelungen mit ein. Unser Spiegelbild sieht uns recht ähnlich, nur Vordergrund und Hintergrund sind ausgetauscht. Solche Spiegelungen sind aber diskret und damit nicht kontinuierlich. Drehungen hingegen lassen sich in beliebig kleine Schritte zerlegen, sodass sich eine makroskopische Drehung aus beliebig vielen infinitesimalen Drehungen kontinuierlich zusammengesetzt vorstellen lässt. Für Verrückungen im Raum, den Translationen, ist das genauso. Auf dieser Erkenntnis basieren die Noether-Theoreme (s. Physik in unserer Zeit 2018, 49(4), 176).

Je mehr Transformationen existieren, die das System invariant, also identisch aussehen lassen, desto größer ist die Symmetrie. Zum Beispiel hat eine typische Flüssigkeit eine sehr große Symmetrie: Es lassen sich Rotationen um unendlich viele verschiedene Winkel und Translationen um unendlich viele verschiedene Schrittlängen ausführen, trotzdem sieht das System – im zeitlichen Mittel – identisch aus. In der Regel ist eine Flüssigkeit nämlich isotrop und homogen. In einem Kristall hingegen gibt es nur wenige diskrete Rotationen und wenige diskrete Translationen um Vielfache der Gitterkonstanten, die ihn invariant lassen. Daher hat ein Kristall eine viel niedrigere Symmetrie als die Flüssigkeit. Das ist nur auf den ersten Blick kontraintuitiv, da im allgemeinen Sprachgebrauch Symmetrie oft mit Ordnung gleichgesetzt wird. Streng genommen korreliert eine hohe Symmetrie aber mit Unordnung.

Jetzt sehen wir auch, was das Mermin-Wagner-Hohenberg-Theorem mit Phasenübergängen zu tun hat. Bei fast jedem Phasenübergang – sei es von magnetisch zu nicht-magnetisch oder von flüssig zu kristallin – wird eine Symmetrie spontan gebrochen. Das System hat in der Nieder-temperaturphase eine niedrigere Symmetrie als in der Hochtemperaturphase – es sind also weniger Transformationen möglich, die es invariant lassen. Ausgerechnet beim sehr alltäglichen Übergang von flüssig zu gasförmig ist dies allerdings nicht der Fall. Es brauchen aber keine räumlichen Symmetrien zu sein, es können auch sehr abstrakte Symmetrien in Phasen- oder Isospinräumen gebrochen werden, wie beim Higgs-Feld oder bei den $SU(2) \times U(1)$ -Eichtheorien, die zur elektroschwachen Wechselwirkung führen. Der Mechanismus ist in der kondensierten Materie und der Hochenergiephysik genau der Gleiche.

ABB. 2 | EINDIMENSIONALER MAGNETISMUS


Der Grundzustand einer Kette von Magneten ist antiferromagnetisch. Eine Richtung ist bevorzugt, daher ist das System nicht mehr isotrop. Welche Richtung das ist, ist aber zufällig, sie bildet sich spontan aus. Die niederenergetischste Anregung in diesem System ist jene Mode, in der die Magnete auf dessen gesamter Länge einmal um 180° verdrillt sind.

Das Spontane an der Symmetriebrechung sind die Vorzugsrichtungen, die plötzlich beim Entstehen von Kristallen auftreten – obwohl nichts davon in den Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, der Form der Teilchen und allgemein in den mathematischen Gleichungen, die das System beschreiben, zu finden ist. Bei magnetischen Systemen ist diese Vorzugsrichtung die Richtung der Magnetisierung, welche die Isotropie des Raumes bricht. Sie bildet sich spontan beim Übergang vom nichtmagnetischen zum magnetischen Zustand aus, in welche Richtung sie allerdings zum Schluss zeigt, ist beliebig.

Laut Mermin-Wagner-Hohenberg-Theorem kann die spontane Brechung einer kontinuierlichen Symmetrie in 1D und 2D nicht stattfinden. Das wurde häufig damit gleichgesetzt, dass es Phasenübergänge zu geordneteren Systemen, also Systemen mit weniger Symmetrien, nicht geben dürfe. So haben Andre Geim und Konstantin Novoselov in ihren Arbeiten zu Graphen, die 2010 mit dem Nobelpreis geehrt wurde, die Besonderheit dieser atomaren Monolagen aus Kohlenstoff auch damit begründet, dass es sie nach dem Mermin-Wagner-Theorem eigentlich gar nicht geben sollte. Im Gegensatz dazu zeigten die ersten Computersimulationen Anfang der 1960er Jahre, dass harte Scheiben in 2D kristallisieren können. Diese Computerexperimente hatten die beiden Pioniere der Molekulardynamik-Simulation Bernie Alder und Thomas Wainwright am Lawrence Livermore National Laboratory gemacht – allerdings mit nur 870 Teilchen. Genau dieser Widerspruch faszinierte Michael Kosterlitz derart, dass er bei David Thouless als junger Postdoktorand an den Ideen zu topologischen Phasenübergängen zu arbeiten anfang, wie er in seinem Nobelvortrag schreibt.

Die erste experimentelle Darstellung eines 2D-Kristalls gelang Pawel Pieranski 1980 an der Université Paris-Sud in Orsay. Er nutzte kolloidale Partikel, die er auf einer Wassergrenzfläche schwimmen ließ: kleine Polystyrolkugeln in Brownscher Bewegung. Die Partikel waren groß genug, dass er sie mit einem einfachen Lichtmikroskop beobachten konnte. Er entdeckte, dass die Partikel bei hinreichend großer Flächendichte einen hexagonalen Kristall bildeten, Ursache war ihre gegenseitige Abstoßung. Aber wie passt die Beobachtung von 2D-Kristallen in Experiment und Computersimulationen zum widersprechenden Mermin-Wagner-Hohenberg-Theorem?

Die Lösung ist, dass es in zwei Dimensionen zwar verboten ist, eine Symmetrie global, also auf allen, insbesondere beliebig großen, Längenskalen zu brechen. Auf mittleren Skalen ist das Entstehen einer gewissen Ordnung durchaus erlaubt! Das bedeutet, dass ein 2D-Kristall eine perfekte, unendlich langreichweitige Periodizität haben müsste, um mit dem Theorem unvereinbar zu sein. Genau diese hat er im Gegensatz zu 3D-Kristallen eben prinzipiell nicht: Langwellige Fluktuationen der Dichte – oder der Richtung der Magnetisierung – verhindern den globalen Symmetriebruch, erlauben aber lokal das Entstehen von Ordnung und damit einen Phasenübergang.

Energetisches Argument

Dies lässt sich in einem energetischen Argument für einen eindimensionalen Magneten recht anschaulich darlegen. Betrachten wir zum Beispiel eine Kette in x -Richtung. Diese soll aus elementaren Magneten oder Spins bestehen, die sich in der x - y -Ebene drehen lassen (Abbildung 2). Die Elementarmagneten sollen allein zwischen direkten Nachbarn so wechselwirken, dass sie energetisch am günstigsten antiparallel stehen. Nun betrachten wir nur Auslenkungen um kleine Winkel γ aus der Gleichgewichtslage, damit Rückstellkräfte noch linear zu γ bleiben (Hookscher Bereich). Über diese Kräfte müssen wir integrieren, um die Auslenkungsenergie zu erhalten, was zu einer quadratischen Abhängigkeit führt:

$$E \propto \gamma^2.$$

Haben wir auf der Kette mit der Länge L insgesamt N Magneten, dann können wir als niederenergetischste Anregung die Magnete längs L einmal um 180° verdrillen. Zwischen benachbarten Magneten ist der Winkel dann $180^\circ/N$. Die Gesamtenergie ist die Summe der Einzelenergien zwischen zwei Nachbarn:

$$E_{\text{Ges}} = N \cdot E \propto N \cdot \gamma^2 = N \cdot \left(\frac{180^\circ}{N}\right)^2 \propto \frac{L}{L^2} = \frac{1}{L}. \quad (1)$$

Das bedeutet, dass die Gesamtenergie für die niederenergetische Mode mit wachsender Systemgröße gegen null geht! Wenn sie aber keinerlei Energie kostet, dann wird diese Mode für hinreichend große Systeme selbst bei verschwindender Temperatur angeregt sein. Wie Abbildung 2 gut zu entnehmen ist, existiert in diesem Fall keine Vorzugsrichtung, und spontane Symmetriebrechung ist nicht möglich.

In zwei Dimensionen ist die Anzahl der Magnete $N \propto L^2$, sodass die Gesamtenergie

$$E_{\text{Ges}} = L^2 \cdot \gamma^2 \propto \frac{L^2}{L^2} = \text{konstant}$$

ist, wenn wir obige Abschätzung (1) wiederholen. Die niederenergetischste Mode ist dann nur bei endlichen Temperaturen $T > 0$ angeregt. Aber da wir $T = 0$ nicht erreichen können, ist langreichweitige Ordnung in 2D auch nicht möglich. In drei Dimensionen ist aber $N \propto L^3$, sodass die Gesamtenergie mit der Systemgröße divergiert und die Mode folglich nicht angeregt sein kann. In 3D ist somit eine perfekt langreichweitige Ordnung möglich, die mit spontaner Symmetriebrechung einhergeht.

Entropisches Argument

Auch bei nichtmagnetischen Systemen gibt es für 2D-Kristalle ein anschauliches, elegantes Argument, wie langreichweitige Ordnung zerstört wird. Wir betrachten wieder thermische Systeme, bei denen kleine Fluktuationen um die Gleichgewichtslage möglich sind. Ein eindimensionaler Kristall wäre eine Kette mit Teilchen auf äquidis-

tanten Positionen. Der mittlere Teilchenabstand zwischen zwei Nachbarn an den Positionen 0 und 1 (Abbildung 3 links) sei a . Dieser Abstand kann thermisch bedingt um eine kleine Auslenkung $\pm \xi$ fluktuieren, dies gilt auch für den Abstand zwischen den Teilchen auf den Positionen -1 und 0.

Das zentrale Argument geht wie folgt: Können die Teilchen nur zwischen direkten Nachbarn wechselwirken, dann sind die Fluktuationen zwischen den Abständen (-1,0) sowie (0,1) statistisch unabhängig. Die statistische unabhängige Addition der Fluktuationen zwischen (-1,1) funktioniert wie bei der Fehlerrechnung mit mehreren Variablen. Jeder Fehler hat seine eigene „Richtung“; diese Richtungen werden linear unabhängig voneinander, das heißt orthogonal zueinander, aufgetragen. Bei zwei Fehlerquellen mit im Betrag gleicher Größe ξ ergibt die orthogonale Addition nach Pythagoras $\xi_{\text{Ges}} = \sqrt{2} \cdot \xi$. Diese statistisch unabhängige Addition wird auch inkohärente Addition genannt. Die Gesamtlängenfluktuation zwischen dem 0. und dem 3. Teilchen ist demnach $\propto \sqrt{3} \cdot \xi$ und zwischen dem 0. und dem N -ten Teilchen $\propto \sqrt{N} \cdot \xi$.

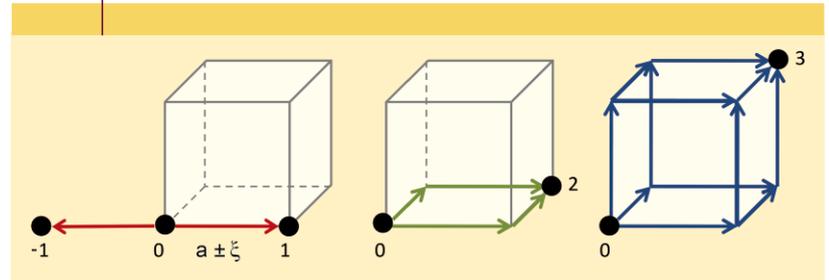
Obwohl wir einen wohldefinierten mittleren Abstand zwischen benachbarten Teilchen haben, wachsen also die Abstandsfluktuationen weit entfernter Teilchen mit der Wurzel der Systemgröße! Damit ist in einer Dimension eine perfekte Periodizität nicht möglich. In drei Dimensionen (Abbildung 3 rechts) müssen alle drei Raumrichtungen abgeschritten werden, um den gesamten Raum auszufüllen. Schauen wir uns Abstandsfluktuationen an, dann muss dies längs der Raumdiagonalen einer Einheitszelle gehen. In der Skizze ist dies die Raumdiagonale des Würfels mit den Ecken bei 0 und 3.

Wie man leicht sieht, gibt es auf dem Würfel aber sechs verschiedene Möglichkeiten von Teilchen 0 zu Teilchen 3 zu kommen. Wenn wir sechs verschiedene Pfade haben, um die Strecke [0,3] abzuwandern, dann können die Längenfluktuationen auf den sechs Pfaden aber nicht statistisch unabhängig sein – sie verbinden ja jeweils dasselbe Punktepaar (0,3). In diesem Fall addieren sich die Fehler kohärent und bleiben von der Größe ξ , was sogar für jeden beliebigen Abstand der betrachteten Teilchen gilt. Die Abstandsfluktuationen sind somit unabhängig von der Systemgröße und entsprechen immer dem Betrag nach den Fluktuationen zwischen direkten Nachbarn. Das ermöglicht eine perfekte Periodizität in 3D.

In 3D divergieren die Abstandsfluktuationen also gar nicht, in 1D algebraisch – mit der Wurzel. Der Fall in 2D liegt dazwischen, und die Mathematik ist etwas komplizierter. Dort divergieren die Abstandsfluktuationen mit der Funktion, die am langsamsten von allen mathematischen Funktionen über alle Grenzen wächst, nämlich dem Logarithmus. Mermin und Wagner haben ganz allgemein zeigen können, dass die Abstandsfluktuationen mit der Systemgröße L logarithmisch divergieren:

$$\xi_{\text{Ges}} \propto \log(L).$$

ABB. 3 | ABSTANDSFLUKTUATIONEN IN 1D BIS 3D



Abstandsfluktuationen in einer, zwei und drei Dimensionen. Während sich in 1D die Längenfluktuationen zwischen den Positionen (-1,1) statistisch unabhängig (inkohärent) addieren, gibt es in 3D sechs verschiedenen Möglichkeiten, von 0 nach 3 zu kommen. Folglich müssen die Längenfluktuationen auf den sechs Pfaden statistisch abhängig sein, sie addieren sich kohärent. 2D liegt dazwischen, hier addieren sich die Fluktuationen logarithmisch.

In den anschaulichen Argumenten waren noch Bedingungen nötig, wie die Beschränkung auf lineare Kraftgesetze und Wechselwirkungen, die nur zwischen nächsten Nachbarn herrschen. In ihrem Beweis konnten Mermin und Wagner auf alle diese Beschränkungen verzichten. Wenn man die logarithmische Divergenz im Experiment findet, hat man sozusagen die „Smoking Gun“ der Mermin-Wagner-Hohenberg-Fluktuationen gemessen (siehe auch vertiefenden Zusatztext zum Download, in „Zusatzmaterial“ unter „Literatur“).

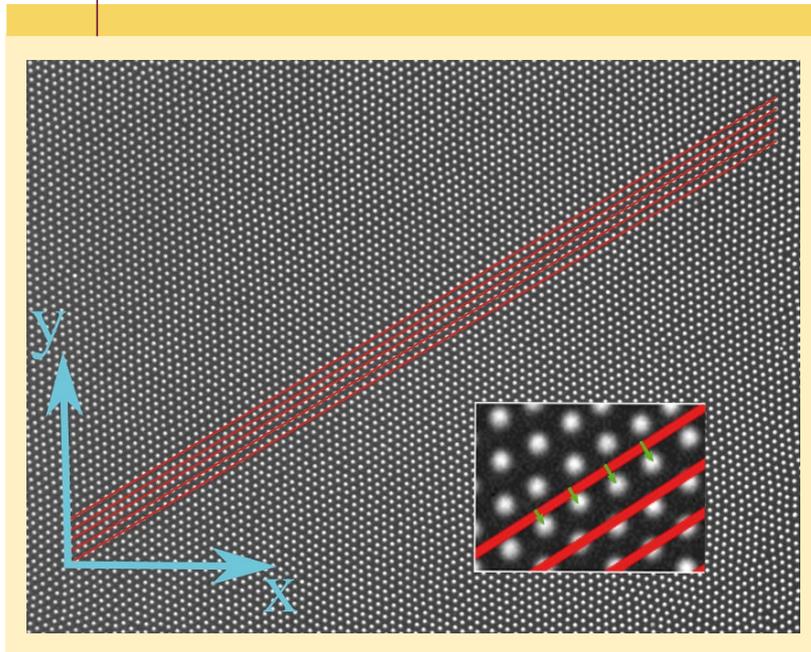
Experimentelle Überprüfung des Theorems

Um diese logarithmische Divergenz nachzuweisen, könnten wir naiv zu Graphen als berühmtes 2D-System greifen. Allerdings: Wenn wir hier die typischen Elastizitätsmodule einsetzen, kommen wir schnell zum Schluss, dass wir Monolagen – wenn nicht von astronomischen Größenordnungen – so doch zumindest von kontinentaler Ausdehnung bräuchten, um signifikante Amplituden der logarithmischen Divergenz messen zu können. Zudem schwingt eine freistehende Membran aus Graphen auch aus der Ebene heraus, sodass die von uns gesuchten langwelligen Modulationen innerhalb der Ebene von Fluktuationen in einem weiteren Freiheitsgrad orthogonal zur Ebene völlig überlagert werden und nicht mehr detektierbar sind.

Anders ist dies in kolloidalen Monolagen, die an Grenzflächen eingefangen sind. Experimentell kann man messen, dass die Kräfte zwischen den Kolloidpartikeln grob denselben in atomaren Monolagen entsprechen. Dann helfen uns die Abstände zwischen den Kolloidteilchen als geometrischer Hebel: Sie betragen in unserem Fall rund $10 \mu\text{m}$, sind also 10^5 -mal größer als in atomaren Systemen. Damit sind die Energiedichte und die Elastizitätsmodule in zwei Dimensionen um den Faktor 10^{10} kleiner. Das lässt hoffen, dass Mermin-Wagner-Hohenberg-Fluktuationen auf Längenskalen messbar werden, die in ein Labor passen.

Abbildung 4 zeigt eine Mikroskopaufnahme eines zweidimensionalen Kolloidkristalls in unserem Labor in Konstanz. Anders als Pieranski haben wir die Kolloide nicht von

ABB. 4 | 2D-KRISTALL AUS KOLLOIDEN



Mikroskopaufnahme eines zweidimensionalen Kristalls auf Basis einer kolloidalen Monolage. Deutlich sind Abweichungen von perfekten Gitterlinien (rot) zu sehen. Wachsen diese Abweichungen logarithmisch mit der Systemgröße, ist das eine starke Signatur für 2D-typische, langwellige Dichtefluktuationen.

oben auf einer Luft-Wasser-Grenzfläche aufgebracht, sondern sie befinden sich an der Unterseite eines hängenden Tropfens, dessen Wasser-Luft-Grenzfläche absolut eben aufgespannt ist. Das erreichen wir, indem wir den Tropfen in eine zylindrische Bohrung in einem Glasplättchen von unten einfüllen. Per Oberflächenspannung hält der Tropfen an der Kante der Bohrung, und mit einer Mikrometerspritze können wir das Volumen des Tropfens so regeln, dass die Grenzfläche absolut flach ist.

Die Kolloide haben hier etwa $4,5 \mu\text{m}$ Durchmesser und bestehen aus Polystyrol. Sie sind komplett mit Wasser benetzt und schwimmen an der Oberseite der unteren Grenzfläche, wo sie in der Ebene frei beweglich sind. Wegen ihrer Größe sedimentieren sie gut, thermische Fluktuationen in vertikaler Richtung sind kleiner als ein Prozent des Durchmessers eines Teilchens und können gut vernachlässigt werden.

Die Partikel sind zusätzlich mit Eisenoxid dotiert, so dass sie beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes selbst magnetisiert werden. Ist das Magnetfeld orthogonal zur Monolage, stoßen sich die parallel stehenden magnetischen Momente der Kolloide ab, das heißt wir können eine repulsive Wechselwirkung von außen induzieren. Ohne oder bei sehr kleinem Magnetfeld dominiert die Brownsche Bewegung der Partikel, sie können frei in der Ebene diffundieren. Ab einem kritischen Feld aufwärts kristallisieren die Kolloide jedoch in einen hexagonalen Kristall, der in 2D der dichtesten Kugelpackung entspricht. Um den Phasen-

übergang zu induzieren, verändern wir also nicht die Temperatur, sondern die Abstoßung zwischen den Teilchen, was effektiv einer Druckerhöhung im System entspricht. Alle beobachteten Phänomene in unserem Experiment sind im Einklang mit der Theorie des 2D-Schmelzens durch topologische Defekte [2].

In Abbildung 4 sind zusätzlich in einer Richtung ein paar Gitterlinien rot eingezeichnet. Besonders im vergrößerten Ausschnitt sind deutlich Abweichungen der Teilchenpositionen von den Linien zu sehen (grüne Pfeile). Wenn wir zeigen können, dass diese Abweichungen logarithmisch mit dem Abstand eines lokal angepassten Koordinatensystems anwachsen, haben wir eine überzeugende Signatur der Mermin-Wagner-Hohenberg-Fluktuationen gemessen.

Amorphe Systeme und betrunkene Seemänner

Kurioserweise sind Mermin-Wagner-Hohenberg-Fluktuationen zuerst in amorphen 2D-Systemen nachgewiesen worden. Unabhängig voneinander haben drei Arbeitsgruppen in Japan, USA und unsere Gruppe in Experimenten mit Kolloiden und in Computersimulationen zweidimensionale Systeme untersucht, die nicht kristallisieren, sondern glasartig erstarren. In unserem Experiment erreichten wir dies einfach, indem wir zwei Teilchengrößen zusammenmischen, $2,8$ und $4,5 \mu\text{m}$ große Teilchen. Selbst wenn wir eine perfekte 1:1-Mischung hinbekommen, wo der Grundzustand des Ensembles ein quadratisches Gitter mit zweiatomiger Basis wäre, also eine 2D-Variante eines NaCl-Kristalls, kristallisiert das System wegen lokaler Mischungsfuktuationen nicht. Es wird ein Festkörper mit endlichem 2D-Schermodul, bildet aber keine kristalline Ordnung aus.

Es handelt sich also um Systeme, die aus Prinzip keine spontane Symmetriebrechung zeigen, und trotzdem lassen sich Mermin-Wagner-Hohenberg-Fluktuationen nachweisen! Schon Kosterlitz dachte an das vereinfachte Bild einer elastischen Membran mit aufgemalten Punkten als Modell eines 2D-Kristalls. Dieses Bild gibt bereits einen guten Hinweis, warum das Phänomen auch in amorphen Systemen relevant ist. Mermin-Wagner-Hohenberg-Fluktuationen sind die langwelligsten Fluktuationen im System, in der Wellenlänge nur begrenzt durch dessen Größe. Die wird als sehr groß angenommen, im sogenannten thermodynamischen Limes geht sie sogar gegen unendlich. Für solche langwelligsten Fluktuationen ist aber die lokale Struktur auf kürzester Längenskala, gegeben durch die Größe der Teilchen und damit deren Abstand, irrelevant. Es ist schlicht egal, ob sie kristallin geordnet oder ungeordnet sind – Hauptsache, sie bilden einen Festkörper, das heißt sie haben einen nichtverschwindenden Schermodul.

Theoretisch exakter hat dies Davide Cassi von der Universität Parma formuliert [11]. Er hat zwei Phänomene verknüpft, bei denen sich die jeweilige Physik von 2D und 3D drastisch unterscheidet. Einerseits ist dies das Mermin-Wagner-Theorem, andererseits hat er die Rückkehrwahrscheinlichkeit eines Zufallsweges betrachtet. Geht man in

einer Dimension mit 50%-iger Wahrscheinlichkeit einen Schritt in einer Richtung und mit 50% Wahrscheinlichkeit in die entgegengesetzte Richtung und wiederholt dies beliebig oft, kommt man immer wieder am Ausgangsort vorbei.

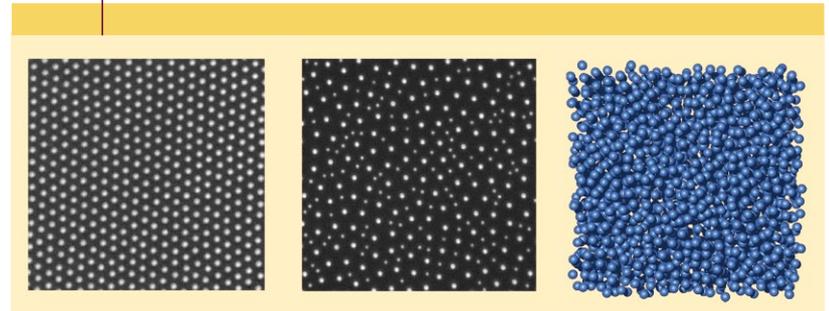
In zwei Dimensionen ist dieses Problem auch als Drunken Sailsman bekannt, hier kann in der Ebene vorwärts, rückwärts, links und rechts „getorkelt“ werden. Für beliebig lange Wanderungen ist in 2D die Rückkehrwahrscheinlichkeit ungleich Null – wenn er es oft genug probiert, hat der betrunkene Seemann eine gute Chance, nach Hause zu finden. In 3D aber ist die Rückkehrwahrscheinlichkeit für hinreichend große Systeme selbst für unendlich viele Schritte gleich Null. Cassi hat in seiner Arbeit einen Dualismus zwischen der Existenz eines Symmetriebruchs und der verschwindenden Rückkehrwahrscheinlichkeit in 3D aufgezeigt, ferner zwischen dem Fehlen des Symmetriebruchs und der endlichen Rückkehrwahrscheinlichkeit in 2D und 1D.

Experimentell erleichtert dieser Dualismus die Situation ungemein. Statt in möglichst großen Systemen eine logarithmische Abweichung von idealen Gitterpunkten zu finden, also im Ortsraum zu messen, können wir auch in der Zeitdomäne messen. Dazu schauen wir uns die Positionen der Partikel als Funktion der Zeit an, also den Zufallsweg der Kolloide. Eine Größe zur Charakterisierung des Zufallsweges ist das mittlere Verschiebungsquadrat. Das ist der Abstand des Partikels von seinem Ausgangsort als Funktion der Zeit. Dieser wird quadriert, um einerseits das Vorzeichen der Verschiebung weg zu bekommen. Andererseits stellt das Verschiebungsquadrat die Fläche dar, die ein Teilchen im Zeitmittel überstrichen hat, wenn über alle Partikel gemittelt wurde.

Dieses Verschiebungsquadrat haben wir zum Vergleich für einen 2D-Kristall, ein 2D-Glas sowie ein 3D-Glas aus Kolloiden vermessen. Abbildung 5 zeigt kleine Ausschnitte von Mikroskopaufnahmen eines 2D-Kristalls, eines 2D-Glases und eine Grafik eines 3D-Glases, die wir aus gemessenen Koordinaten rekonstruiert haben. In der Tat wächst das Verschiebungsquadrat eines 2D-Kristalls als Funktion der Zeit über alle Schranken – die Gitterpositionen sind *nicht* wohldefiniert.

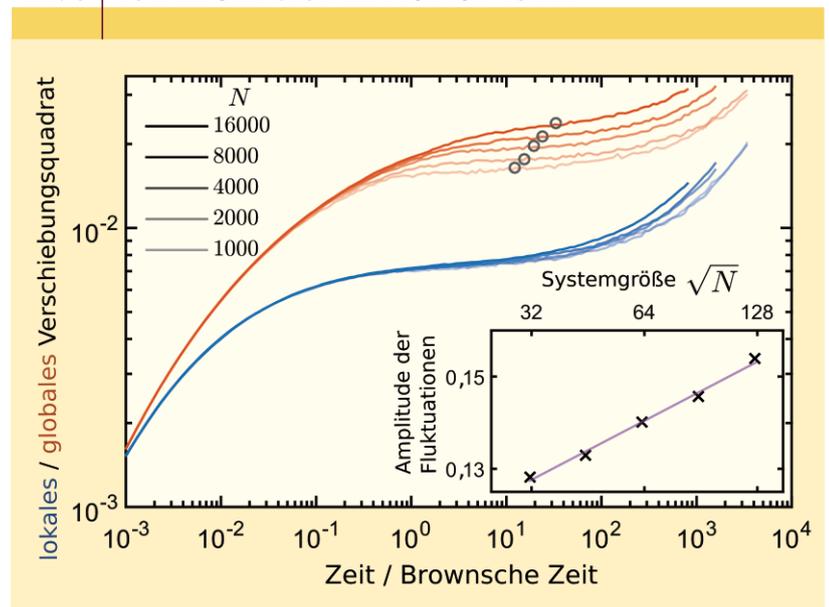
Zum Vergleich haben wir ein *lokales* Verschiebungsquadrat definiert, indem wir die Schwerpunktbewegung der anfänglichen Nachbarpartikel abgezogen haben. Damit subtrahieren wir langwellige Fluktuationen, übrig bleibt eine empfindliche Messung lokaler Versetzungen und struktureller Änderungen der Nachbarschaftskonfiguration. Dieses lokale Verschiebungsquadrat nimmt in der Tat nach einer Anfangsphase, in dem sich die Teilchen sortiert haben, in einem 2D-Kristall einen konstanten Wert an. Lokal ist der Kristall somit wohldefiniert, global nicht. Dieser Befund ist schon ein starkes Signal für Mermin-Wagner-Hohenberg-Fluktuationen. In einem 3D-Glas sehen wir dagegen keinen Unterschied zwischen dem lokalen und dem globalen Verschiebungsquadrat, langwellige Dichtefluktuationen existieren nicht.

ABB. 5 | KRISTALL UND GLAS IN 2D UND 3D



Links: 2D-Kolloidkristall, Mitte: 2D-Kolloidglas, rechts: Rekonstruktion eines 3D-Glases.

ABB. 6 | LOKALE UND GLOBALE FLUKTUATIONEN



Lokales (blau) und globales (orange) Verschiebungsquadrat der Partikel eines 2D-Glases im Log-log-Plot für verschiedene Teilchenzahlen N , in Einheiten des Teilchendurchmessers. Das lokale Verschiebungsquadrat ist (fast) unabhängig von der Systemgröße, das globale ist stark größenabhängig. Der interessante Bereich ist das Plateau, die Kreise markieren den Wendepunkt der Kurven. Wie im kleinen Bild gezeigt ist, wächst die Amplitude der mittleren Fluktuationen zu diesen Zeiten logarithmisch mit der Systemgröße $L \propto \sqrt{N}$.

Drei Gruppen wiesen Existenz nach

Die Forschung an Gläsern und die Frage, ob die Glasübergänge in 2D und 3D unterschiedlich sind, war es, die drei Arbeitsgruppen einschließlich unserer in Konstanz nahezu zeitgleich die Mermin-Wagner-Hohenberg-Fluktuationen finden ließ – 50 Jahre nach deren Vorhersage [8–10]. Auf atomarer Skala gibt es bisher keinen experimentellen Befund, der auf Unterschiede in 2D und 3D beim Glasübergang hindeutet.

Zusätzlich haben wir noch Computersimulationen mit einem 2D-Glas durchgeführt – zum Überprüfen der experimentellen Ergebnisse und weil es im Computer leichter ist, die Systemgröße zu variieren. Abbildung 6 zeigt das lokale

Verschiebungsquadrat in blau und das globale Verschiebungsquadrat in orange für unterschiedlich große Systeme zwischen 1000 und 16000 Teilchen in doppeltlogarithmischer Darstellung. Die Zeit $10^0 = 1$ markiert die sogenannte Brownsche Zeit. Diese Zeit braucht ein freies Teilchen, um seinen eigenen Durchmesser weit zu diffundieren. Im Glas ist das Teilchen da schon längst bei seinen Nachbarn angestoßen. Wenn wir die Wurzel des globalen Verschiebungsquadrates nehmen, sehen wir, dass das Teilchen dann rund 13–15% seines Durchmessers weit diffundiert ist. Das Plateau im Verschiebungsquadrat zeigt, wie das Teilchen im Käfig seiner nächsten Nachbarn gefangen ist. Bei ganz kurzen Zeiten $< 10^{-3}$ spürt das Partikel seine Nachbarn noch gar nicht, es kann fast frei diffundieren. Erst auf extrem langen Zeitskalen $> 10^3$ passiert es hin und wieder, dass ein Partikel aufgrund von strukturellen Relaxationen seinen Käfig verlässt. Dies markiert den späteren Anstieg nach dem Plateau in der doppelt logarithmischen Darstellung.

Im lokalen Verschiebungsquadrat sehen wir (fast) keinen Einfluss der Systemgröße. Anders ist das im globalen Verschiebungsquadrat, das mit wachsender Größe ebenfalls größer wird. Die kleinen Kreise markieren den Wendepunkt in den Kurven. Wenn wir an diesen Stellen die Wurzel des Verschiebungsquadrates nehmen, um eine Länge zu erhalten, und diese als Funktion der Systemgröße $L = N^2$ in halblogarithmischer Darstellung auftragen, erhalten wir die Gerade im Einsatz von Abbildung 6. Dies bedeutet, dass die Amplitude der langwelligen Fluktuationen in der Tat logarithmisch mit der Systemgröße divergiert. Die Smoking Gun der Mermin-Wagner-Hohenberg-Fluktuationen ist gefunden [9, 10]. Noch immer überrascht mich, dass dies in so kleinen Systemen mit so wenigen Teilchen möglich war.

Zusammenfassung

Phasenübergänge wie von flüssig nach fest sind mit Symmetriebrüchen verknüpft. Denn im isotropen, homogenen flüssigen Zustand gibt es keine symmetrische Vorzugsrichtung, im anisotropen Kristall schon. Da der flüssige Zustand mehr räumliche Transformationen zulässt, die invariant sind, ist er symmetrischer. Vor diesem Hintergrund besagt das Mermin-Wagner-Hohenberg-Theorem, dass es in Systemen mit weniger als drei Dimensionen (3D) die kontinuierliche Symmetrie, wie sie in Flüssigkeiten vorliegt, nicht zu einer diskreten Symmetrie, wie sie in 3D-Kristallen existiert, gebrochen werden kann. Demnach dürfte es keine zweidimensionalen (2D) Kristalle geben. Doch Graphen und Kristalle in kolloidalen Monolagen existieren. Dass sie das dürfen, verdanken solche Systeme langwelligen Fluktuationen der Ordnung, die den globalen Symmetriebruch verhindern, lokal aber Ordnung erlauben. Diese Mermin-Wagner-Hohenberg-Fluktuationen wurden kürzlich experimentell nachgewiesen.

Stichwörter

Topologischer Phasenübergang, topologischer Defekt, zweidimensionaler Kristall, kontinuierliche Symmetrie, Symmetriebruch, Mermin-Wagner-Hohenberg-Theorem, Mermin-Wagner-Hohenberg-Fluktuation.

Danksagung

Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Literatur

- [1] J. M. Kosterlitz, Rev. Mod. Phys. **2017**, 89, 040501.
- [2] U. Gasser, G. Maret, P. Keim, Phys. Unserer Zeit **2008**, 39(1), 36.
- [3] R. E. Peierls, Helv. Phys. Acta. **1934**, 7, 81, <https://t1p.de/Peierls>
- [4] F. Bloch, Z. Phys. **1930**, 61, 206.
- [5] N. D. Mermin, H. Wagner, Phys. Rev. Lett. **1966**, 17(22), 1133.
- [6] N. D. Mermin, Phys. Rev. **1968**, 176, 250.
- [7] P. C. Hohenberg, Phys. Rev. **1966**, 158, 383.
- [8] H. Shiba et al., Phys. Rev. Lett. **2016**, 24, 245701.
- [9] S. Vivek et al., Proc. Nat. Acad. Sci. **2017**, 114(8), 1850.
- [10] B. Illing et al., Proc. Nat. Acad. Sci. **2017**, 114(8), 1856.
- [11] D. Cassi, J. Stat. Phys. **1992**, 68(24), 3631.

Zusatzmaterial

Den Zusatztext „Logarithmische Divergenz der Zustandsdichte von Phononen“ finden Sie auf <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/piuz.202001564/supinfo> (Kurzlink <https://t1p.de/n8ce>) unter „Supporting Information“.

Der Autor



Peter Keim studierte in Frankfurt am Main und in Konstanz Physik. Nach der Promotion in Konstanz kehrte er nach einem zweijährigen Postdoc in Graz an den Bodensee zurück, um eine Nachwuchsgruppe zu leiten. 2016 erhielt er den Gustav-Hertz-Preis der Deutschen Physikalischen Gesellschaft für seine Arbeiten zu Phasenübergängen fern des thermodynamischen Gleichgewichtes. Nach zwei Professurvertretungen sucht er eine unbefristete Stelle in der Wissenschaft.

Anschrift

Dr. habil. Peter Keim, Universität Konstanz,
 Fachbereich Physik, Universitätsstraße 10,
 78464 Konstanz.
peter.keim@uni-konstanz.de

Zusatzmaterial

