



# SCHALTBARER MAGNETISMUS

Die Alltagserfahrung lehrt, dass Eisen „magnetisch“ ist. Betrachtet man allerdings ein Eisenatom in einem Molekül, so hängen die magnetischen Eigenschaften von seiner Nachbarschaft ab und lassen sich mit Licht steuern. Was dabei passiert, haben wir mit Röntgenblitzen untersucht.

Eine immer größer werdende Zahl von Daten schnell zu speichern und wieder abzurufen ist essenziell für unsere digitalisierte Wissensgesellschaft. Digitale Informationsträger sollen dabei immer kleiner werden und schneller schalten. Auf dem Weg zum ultimativen Verkleinerungsziel – einem einzelnen Atom als Schalter oder Speicher – sind wir bei schon bei der Größe von Molekülen angelangt.

Wir betrachten Eisen in einem komplexen Molekül, da Eisen interessante magnetische Eigenschaften hat, die wir potenziell zur Schaltung ausnutzen können. Während ein einzelnes Eisenatom recht empfindlich auf die Einflüsse aus der Umgebung reagiert (an Luft oxidiert es schnell – es reagiert mit Sauerstoff und rostet), ist es im Molekül von solch ungewollten Reaktionspartnern abgeschirmt: Die anderen Atome in dem Molekül – die Liganden – schützen das Eisen vor unerwünschter Oxidation. Durch die spezifische Wahl der Liganden lässt sich das Eisenatom aber weiter beein-

flussen – zum Beispiel hinsichtlich seiner magnetischen Eigenschaften.

## ÄHNLICH WIE EIN KOMPASS

In einem Kompass zeigt die Kompassnadel in die Richtung des Erdmagnetfelds und verrät so, wo Norden ist. Ganz ähnlich kann man sich auch die magnetische Ausrichtung eines Eisenatoms vorstellen: Die Elektronen verhalten sich aufgrund ihres eigenen magnetischen Moments wie winzige Kompassnadeln. Zeigen diese alle in die gleiche Richtung, so ist das Atom magnetisiert. Sind sie einander entgegengesetzt, dann heben sie sich auf. Hier kommt der Einfluss der Liganden ins Spiel: Mit ihrer Hilfe lässt sich die Magnetisierung an- und ausschalten.

Für die magnetischen Eigenschaften eines Eisenatoms sind dessen äußere Elektronen, die sogenannten Valenzelektronen, entscheidend. Sie besetzen bestimmte, durch die Regeln der Quanten-

# MANNIGFALTIGER MAGNETISMUS

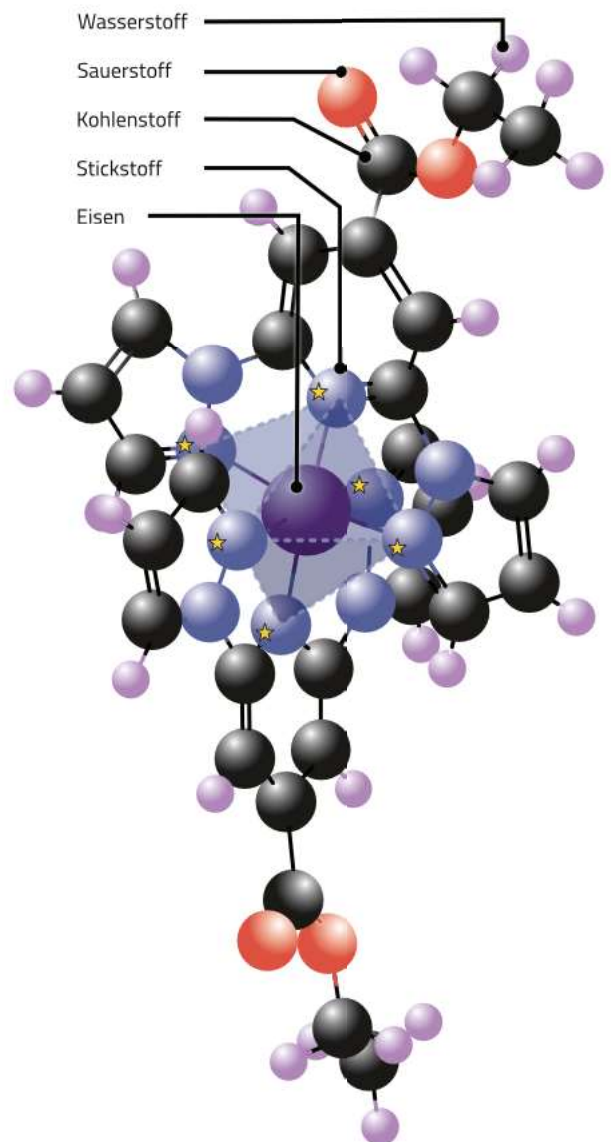
Die Magnetisierung eines Festkörpers hängt mit den Beiträgen seiner einzelnen Bestandteile – also Atome und Elektronen – zusammen. Dabei lassen sich unterschiedliche Ausprägungen von Magnetismus unterscheiden. In diamagnetischen Materialien liegen die äußeren Elektronen in Paaren vor – ihre magnetischen Momente heben sich also genau auf, sie sind „nicht magnetisch“. Legt man ein äußeres Magnetfeld an, so entsteht durch die Bewegung der Elektronen ein inneres Magnetfeld, das dem äußeren Magnetfeld entgegengesetzt ist, das dessen Wirkung also abschwächt. Bei Paramagneten ist es umgekehrt: Hier gibt es ungepaarte Elektronen. Es liegen also auch ohne äußeres Feld magnetische Momente vor, die sich in ihrer Gesamtheit über alle beteiligten Atome hinweg allerdings aufheben, da sie ungeordnet sind und damit zufällig verteilt. Ein äußeres Magnetfeld sorgt dafür, dass sich alle magnetischen Momente gleich ausrichten und verstärkt darum die Magnetisierung im Innern. Das Material ist dann magnetisch, solange das äußere Magnetfeld besteht – es wird von Magneten angezogen. In Ferromagneten richten sich die Elementarmagnete in bestimmten Bereichen von alleine parallel aus. Einmal magnetisiert, behalten sie auch ohne äußeres Magnetfeld ihre Magnetisierung bei, sie sind dann „magnetisch“. Ein reiner Eisenkristall ist ferromagnetisch. In einem Molekül wie unserem eingebaut, ist ein Eisenatom dia- oder paramagnetisch.



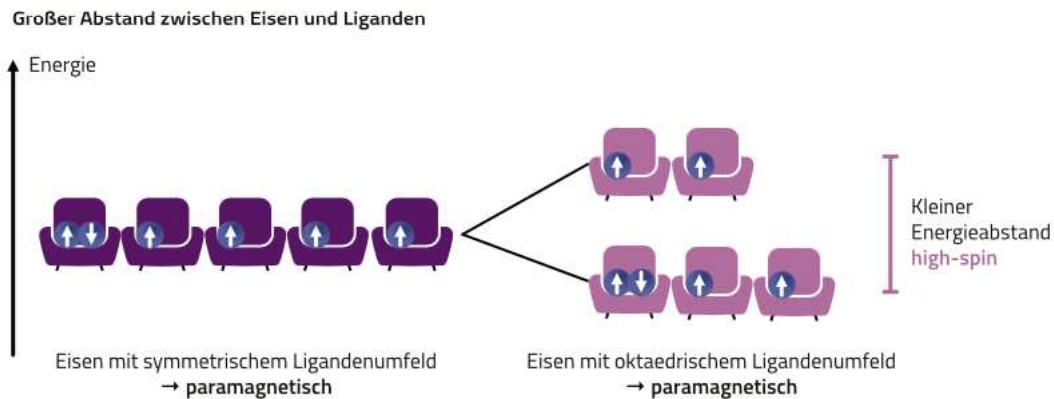
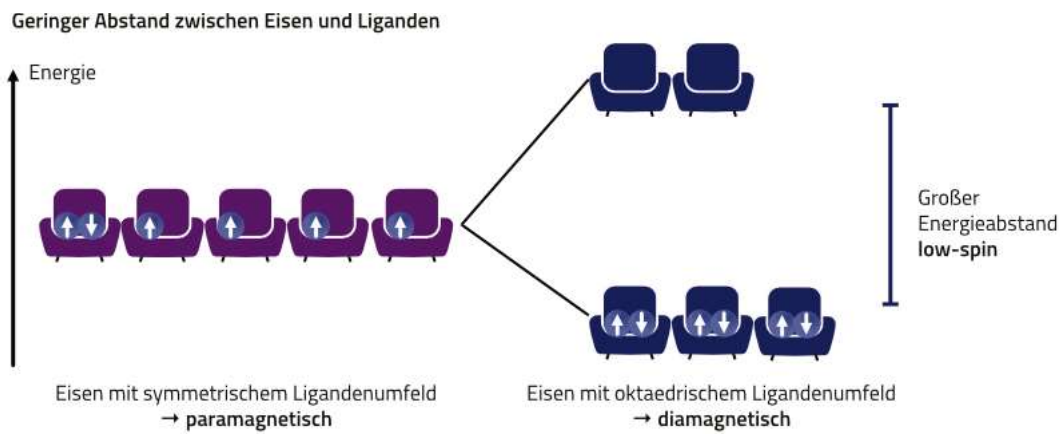
Ein regelmäßiger Oktaeder ist eine geometrische Form. Sie gleicht einer Doppelpyramide mit quadratischer Grundfläche, wobei alle Außenflächen identische gleichseitige Dreiecke sind.

mechanik vorgegebene Zustände. Die Besonderheit in einem Molekül ist nun, dass die Liganden die energetische Lage der Zustände beeinflussen oder sogar steuern. In den spezifischen Molekülen, die wir untersuchen, ist das Eisenatom an sechs Stickstoffatome gebunden und formt mit ihnen eine *regelmäßige oktaedrische* Struktur. Ist der Abstand vom Eisenatom zu den Stickstoffatomen dabei sehr kurz, so werden einige Zustände für die Valenzelektronen eher ungünstig und somit unwahrscheinlicher: Sie liegen dann bei höheren Energien. Die sechs Valenzelektronen bevorzugen in dieser Situation energetisch günstigere Zustände, in denen sich ihre magnetischen Momente gegenseitig aufheben: Das Eisenatom beziehungsweise das Molekül ist damit *diamagnetisch*. Man spricht vom Low-Spin-Zustand.

Anders verhält sich das Eisenatom, wenn der Abstand zu den umgebenden Stickstoffatomen etwas länger wird: Der energetische Abstand der Elektronenzustände verringert sich, wodurch einige Elektronen auch die höherenergetischen Zustände einnehmen. Die einzelnen magnetischen Momente heben sich jetzt nicht mehr gegenseitig auf – das Eisenatom ist paramagnetisch, das Molekül befindet sich im sogenannten High-Spin-Zustand. Der Clou bei den hier untersuchten Molekülen ist, dass der Abstand der Eisen- und Stickstoffatome durch Einstrahlung von blauem Licht von kurz nach lang geschaltet werden kann. Das magnetische Moment – und damit der Paramagnetismus der Moleküle – lässt sich daher mit einem Femtosekundenlaserblitz anknipsen, und zwar innerhalb von einigen Hundert Femtosekunden!



Im betrachteten Molekül ist ein Eisenatom an sechs Stickstoffatome (★) gebunden und bildet mit diesen einen regelmäßigen Oktaeder, hier durch die grauen Flächen angedeutet.



Die Elektronen besetzen energetische Zustände nach den Regeln der Quantenmechanik. Die erlaubten Plätze sind hier schematisch dargestellt – sie unterscheiden sich je nachdem, wie die Liganden zum Eisenatom positioniert sind. Bei einer oktaedrischen Geometrie und einem geringem Abstand zwischen Eisen und Liganden bevorzugen die Elektronen die unteren Plätze: Es ist leichter für sie, die Energie aufzubringen, um sich mit einem weiteren Elektron zusammenzusetzen, als den Energieabstand zwischen den unteren und oberen Energiezuständen („Sesseln“) zu überwinden. Die Spins der Elektronen heben sich dann gerade auf, weil sie gepaart sind – das Eisenatom ist diamagnetisch. Ist der Abstand zwischen dem Eisenatom und den Liganden jedoch größer, verringert sich der Energieabstand und die Elektronen besetzen auch höhere Energiezustände. Im Ergebnis liegen auch ungepaarte Elektronen vor – das Atom ist paramagnetisch.

## MESSUNGEN AM RÖNTGENLASER

Wir wollen verstehen, wie schnell genau dieses Schalten vonstatten geht und welche Mechanismen dafür verantwortlich sind. Dazu müssen wir zeitaufgelöst messen, wie die elektronischen Zustände besetzt werden. Zur Untersuchung der Eisenatome eignet sich Röntgenstrahlung. Da das Schalten so schnell geschieht, müssen die Röntgenpulse allerdings sehr kurz sein. Solche Untersuchungen mithilfe der Anrege-Abfrage-Technik sind aktuell beispielsweise am Freien-Elektronen-Laser „European XFEL“ bei Hamburg möglich. Unsere Messungen an dieser Großforschungseinrichtung haben die Schnelligkeit des Schaltvorgangs bestätigt. Sie lieferten aber auch verblüffende Ergebnisse: Wir hatten eigentlich erwartet, dass die Elektronen beim Schalten einfach vom unteren in den oberen Zustand wechseln. Unsere Messergebnisse zeigen jedoch, dass dieses Schalten komplizierter ist. Vermutlich ist ein äußerst kurz-

*Für die Messung wird Röntgenstrahlung einer Wellenlänge benötigt, die resonant mit den Anregungen des Eisenatoms ist. Die zur Verfügung stehende Auflösung der Wellenlängen erlaubt es, die beiden Spin-Zustände zu unterscheiden, die leicht unterschiedliche Resonanzwellenlängen besitzen, und so den Schaltprozess zu verfolgen.*

zeitig besetzter Zustand an diesem Prozess beteiligt, ein sogenannter Übergangszustand. In Zusammenarbeit mit den Forschungsgruppen der theoretischen Physik innerhalb des SFB 1242 entwickeln wir das detaillierte Verständnis dieses Prozesses auf molekularer Ebene. Die experimentellen Ergebnisse, die wir am European XFEL gewonnen haben, liefern dafür die Grundlage.

Leitung der Projekte:  
Uwe Bovensiepen, Andrea Eschenlohr,  
Katharina Ollefs, Heiko Wende