

■ Auf die Bindung kommt es an

Quantenphasenübergänge lassen sich mittels chemischer Bindungen steuern.

Die bekannte Zustandsänderung von flüssigem Wasser zu gefrorenem Eis oder der Verlust ferromagnetischer Eigenschaften magnetischer Materialien beim Erhitzen über die Curie-Temperatur hinaus sind typische Beispiele klassischer Phasenübergänge. Sie beruhen auf dem Wettbewerb zwischen der Gesamtenergie des Systems und der Entropie thermisch erzeugter Fluktuationen. Wenn die Temperatur sinkt, werden klassische Fluktuationen immer kleiner, und die Entropie geht gegen null. Deshalb kann es bei Temperaturen nahe des absoluten Nullpunkts keine klassischen Phasenübergänge geben. Dort ist das System in seinem Zustand eingefroren, auch wenn sich äußere Parameter wie Druck oder Magnetfeld ändern.

Ziehen wir aber Quanteneffekte in Betracht, ändert sich die Situation. Insbesondere verbietet es die Heisenbergsche Unschärferelation, dass die Fluktuationen vollständig „ausfrieren“. Statistische Änderungen zwischen verschiedenen quantenmechanischen Grundzuständen (Quantenfluktuationen) sind auch am absoluten Nullpunkt möglich. Quantensysteme können dort ihren Zustand sprunghaft ändern, wenn die Grundzustände, beispielsweise durch ihre Symmetrie, topologisch verschieden sind.

Wissenschaftler vom Peter Grünberg Institut in Jülich haben nun ein besonders interessantes Beispiel für einen solchen Quantenphasenübergang gefunden [1]. Für ihr Experiment brachten sie organische PTCDA-Moleküle (3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic-Dianhydride) auf eine Goldoberfläche, wo diese eine monoatomare Schicht bilden. An einzelne Moleküle haben sie zusätzlich ein Goldatom gebunden (Abb. 1). Durch diese Bindung erhält das normalerweise unmagnetische Molekül ein magnetisches Spinmoment, das über eines der π -Orbitale des Moleküls delokalisiert ist. Es hat die Stärke $S = \frac{1}{2}$ und lässt sich mit den

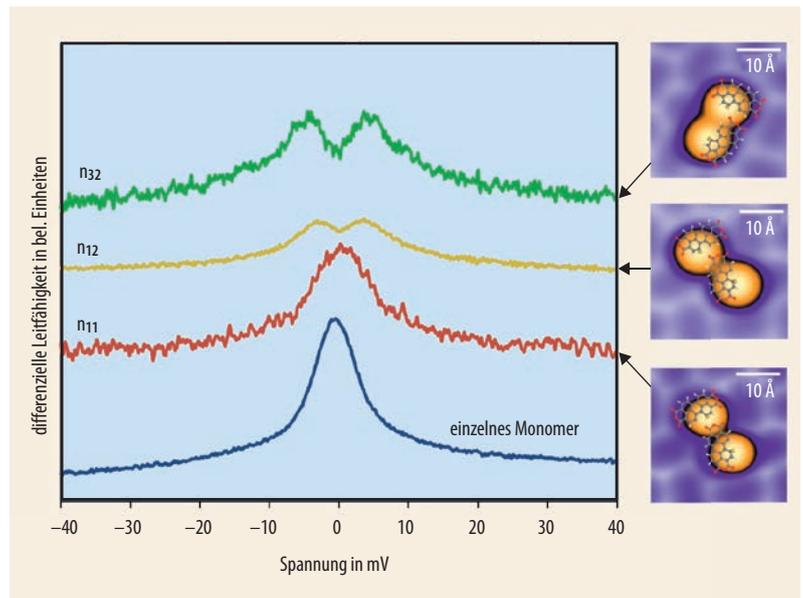


Abb. 1 Das Rastertunnelmikroskop macht Goldatome sichtbar, die auf einer Monolage PTCDA an einzelne Moleküle binden (rechts). Misst man an einzelnen Au-PTCDA-Komplexen die differentielle Leitfähigkeit als Funktion der Spannung, zeigt sich der Vielteilchen-Kondo-Zustand als starke Erhöhung bei der Span-

nung 0 V (blaue Kurve). Koppeln aber zwei benachbarte Komplexe stark genug, verschieben sich die Resonanzen zu Werten endlicher Spannung (gelbe und grüne Kurve), kennzeichnend dafür, dass sich der Grundzustand geändert hat. n_{11} , n_{12} und n_{32} geben die Bindungsposition der Goldatome am Molekül an.

Zuständen „up“ und „down“ beschreiben. Der Spin kann nun mit den Elektronen des unterliegenden Metallkristalls wechselwirken. Dabei koppeln die quasi-freien Elektronen im Leitungsband des Metalls, die ebenfalls einen Spin $\frac{1}{2}$ besitzen, antiferromagnetisch mit dem molekularen Spin und bilden einen verschränkten Vielteilchenzustand. Darin stellen sie sich so ein, dass sie das Moment des Moleküls kompensieren [2]. Dieser Kondo-Zustand erlaubt es den Leitungselektronen, ohne Energieverlust am Molekülspin zu streuen und dadurch den eigenen magnetischen Zustand zu ändern. Dieser Effekt zeigt sich im Spektrum der differentiellen Leitfähigkeit durch ein charakteristisches Signal direkt an der Fermi-Kante (Abb. 1).

Interessante Effekte traten auf, als die Wissenschaftler zwei dieser Kondo-Systeme miteinander interagieren ließen. Bekanntlich bleiben die Systeme bei schwacher Kopplung in ihren individuellen Zuständen, während der Kondo-Effekt bei

ausreichend starker magnetischer Wechselwirkung verschwindet. Dann stellen sich die beiden Spins auf den Molekülen so ein, dass sich ihre magnetischen Momente entweder zu Null kompensieren und ein Singulett-Zustand ($S = 0$) entsteht oder sich durch Addition ein Triplett-Zustand bildet ($S = 1$). Ein freies Elektron kann dann nur streuen, wenn es genügend Energie mitbringt, um den Energieunterschied zwischen beiden Zuständen zu überwinden. Daher verschwindet die Resonanz an der Fermi-Kante. Solche Quantenphasenübergänge wurden schon früher, z. B. an einzelnen Kobaltatomen, beobachtet. Dabei wurde die magnetische Kopplung entweder über den Abstand zwischen den Kobaltatomen an der Spitze des Rastertunnelmikroskops und der Probe eingestellt [3] oder durch den Abstand auf der Oberfläche [4].

Auch in den Experimenten mit den PTCDA-Dimeren änderte sich die Resonanz in den Spektren. Interessanterweise war dabei aber

nicht der Abstand der Moleküle entscheidend. Alle untersuchten Dimere hatten, abgesehen von den Positionen der angebondenen Goldatome, die gleiche Grundstruktur. Auch der Abstand zwischen den Goldatomen spielte keine Rolle für die Änderung in den Spektren.

Erst mit einer Kombination aus Dichtefunktionalrechnung (DFT) und einem quantenmechanischen Störstellen-Modell (Two-Impurity Anderson Model, TIAM); durchgeführt von Wissenschaftlern an den Universitäten Dortmund und Münster, gelang es, den zugrundeliegenden Mechanismus zu entschlüsseln. Da es an jedem Molekül genau vier Absorptionspositionen für ein Goldatom gibt (Abb. 2), erlaubte es die DFT-Rechnung, die Dimere anhand der verschiedenen Positionen der Goldatome an den PTCCA-Molekülen zu klassifizieren. Abhängig von der Position des Goldatoms ändert sich die chemische Bindungsstärke zwischen den beiden Valenzorbitalen der Molekülkomplexe. Die Rechnungen zeigten, dass der energetisch günstigere bindende Zustand eine antisymmetrische Wellenform besitzt, der energetisch ungünstigere nicht-bindende Zustand jedoch eine symmetrische (Abb. 2).

Detaillierte TIAM-Simulationen belegen, dass diese Symmetriebrechung bei genügend starker

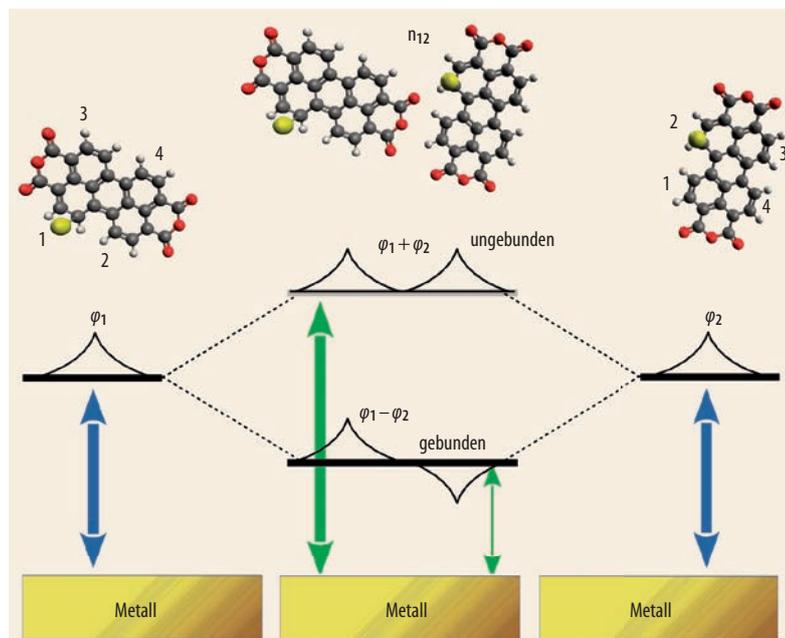


Abb. 2 Einzelne Au-PTCCA-Komplexe koppeln relativ stark an die Metallelektronen (rechts und links) und können dadurch einen Kondo-Zustand bilden. Die chemische Bindung in Dimeren hingegen führt, abhängig von der genauen

Position der Au-Atome (gekennzeichnet durch die Zahlen), zur Ausbildung eines antisymmetrischen Gesamtzustandes, der nur schwach mit dem Metall wechselwirkt.

chemischer Bindung den Kondo-Zustand verhindert. Denn das gemeinsame, antisymmetrische Molekülorbital koppelt nicht an die symmetrische Wellenfunktion des metallischen Leitungsbandes, wodurch die Voraussetzung für die Kondo-Resonanz fehlt. Die Kopplung ist nur möglich mit dem energetisch höheren Zustand. Daher kann man durch eine endliche Spannung Übergänge eines Elektrons von der Spitze des

Mikroskops zwischen den beiden topologisch verschiedenen Zuständen induzieren. Die Breite dieser Pseudolücke ist daher ein Maß für den Abstand vom Quantenphasenübergang.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Welt der Spin-Wechselwirkungen sich indirekt über chemische Kopplungen beeinflussen lässt. Schon sehr kleine Änderungen der chemischen Bindung entscheiden, ob das System aus zwei magnetischen Momenten individuell mit dem Substrat verschränkt ist und sich ein Kondo-Zustand ausbildet oder ob die Momente einen lokalen Singulett-Zustand bilden. Mit diesem Wissen eröffnet sich die Möglichkeit, magnetische Systeme zu konstruieren, bei denen die Kopplung auf chemischer Wechselwirkung beruht. Im Umkehrschluss lassen sich kleinste Unterschiede in der chemischen Bindung ausmessen.

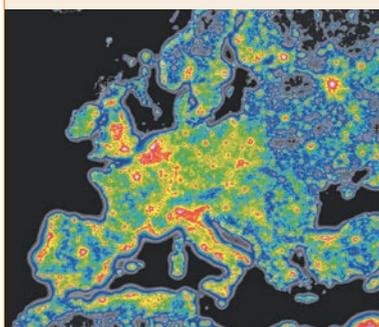
Markus Ternes

DAS ENDE DER NACHT

Das Band der Milchstraße ist ein faszinierender Anblick in dunklen Nächten. Doch rund 30 Prozent der Menschheit ist dieser aufgrund künstlicher Beleuchtung verwehrt. Dies zeigt ein neuer Atlas zur „Lichtverschmutzung“. In den letzten 50 Jahren hat die Lichtverschmutzung massiv zugenommen, in Nordamerika und Europa um rund

sechs Prozent pro Jahr. Bezogen auf die Fläche sind Italien, Südkorea und Deutschland die Länder mit der höchsten Lichtverschmutzung. In den Bildern geben die Farben den Grad der Helligkeit bezogen auf die normale Himmelshelligkeit an.

F. Falchi et al., Science Advances (2016), DOI: 10.1126/sciadv.1600377



- [1] T. Esat et al., Nature Physics (2016), doi:10.1038/nphys3737
- [2] J. Kondo, Prog. Theor. Phys. **32**, 37 (1964)
- [3] J. Bork et al., Nature Physics **7**, 901 (2011)
- [4] A. Spinelli et al., Nature Communications **6**, 10046 (2015)