



Anhand der Analogie zur Zubereitung einer Béchamelsauce erklärt dieser Beitrag einen gekoppelten magnetischen Phasenübergang und die Messmethode der sogenannten nuklearen, resonanten, inelastischen Röntgenstreuung. Und es wird klar, wie dies zu einer Verbesserung von Materialien führt.

Wie man den Atomen beim Schwingen zusieht

Cooler Atome elementspezifisch untersucht

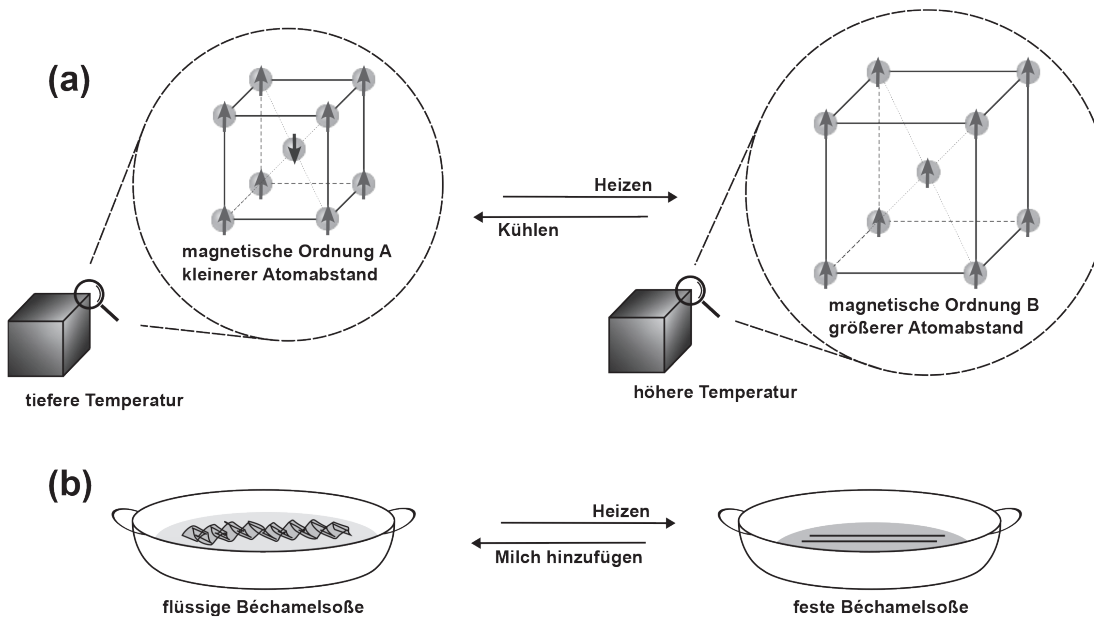
Von Heiko Wende & Johanna Lill

Eine Lasagne ohne Béchamelsoße ist nicht vorstellbar. Aber eine gute Béchamelsoße ist auch nicht einfach. Die Zutaten, die Mehlschwitze (Butter und Mehl) und Milch, um die Schwitze zur Soße anzurühren, sind schnell organisiert. Wer die Béchamelsoße lieber glutenfrei genießt, greift statt zum Mehl zur Kartoffelstärke. Will man richtig guten Geschmack, kommt noch Salz, Pfeffer und Muskat hinzu. Doch der gute Geschmack kommt nur zum Tragen, wenn die Béchamelsoße auch die richtige Konsistenz aufweist. Ein heikles Spiel zwischen der Menge von Butter und Mehl sowie der Zugabe von Milch und der zugeführten Hitze. Zu viel Milch und der Geschmack ist verloren – die Soße läuft weg. Zu viel Hitze und alles verklumpt – vergleiche hierzu Abbildung (1b). Ein solches Hin und Her nennt man Phasenübergang zwischen einer festeren und einer flüssigen

Version der Béchamelsoße. Der erfahrene Koch benötigt genaue Kenntnisse über den Phasenübergang zwischen fester und flüssiger Béchamelsoße, um am Schluss die Lasagne zum zauberhaften Geschmackserlebnis zu bringen.

Nicht anders ist es in der Physik: Viele Anwendungen in unserem Alltag werden erst dadurch möglich, dass Materialien einen Phasenübergang durchlaufen. Das können zum Beispiel magnetische Phasenübergänge sein, wie es der Fall ist, wenn man ein magnetisches Material wie Eisen so lange heizt, bis es seine magnetische Ordnung verliert. Es können aber auch strukturelle Phasenübergänge (Memory-Effekt bei VISCO-Schaum, beispielsweise Tempur-Matratzen, oder bei speziellen Legierungen von Büroklammern) oder Änderungen des Aggregatzustandes (Wassereis, das bei Menschen, die es zu langsam essen, schmilzt) sein.

Im Rahmen des SFB/TRR 270 HoMMage untersuchen wir (magnetokalorische) Materialien. Das sind magnetische Materialien, die unter bestimmten Bedingungen eine Kühlwirkung zeigen und damit sehr gute Kandidaten sind, unsere im Alltag verwendeten Gas-Kompressions-Kühlschränke durch energieeffizientere, und damit umweltfreundlichere Kühlschränke zu ersetzen. Denn die Gas-Kompressions-Kühlschränke, die wir aktuell in unseren Küchen haben, benötigen klimaschädliche Kühlflüssigkeiten. Auf diese klimaschädlichen Kühlflüssigkeiten werden Kühlschränke, basierend auf dem Prinzip der Magneto-kalorik, nicht mehr angewiesen sein. Für die magnetokalorischen Materialien ist der für die Anwendung (also die gelingende Lasagne) wichtige Phasenübergang eine Kombination aus magnetischem (bspw. ein magnetisch geordneter und magnetisch ungeordneter Zustand) und struk-



(1) (a) Schematische Darstellung eines gekoppelten magnetischen und strukturellen Phasenübergangs für ein Material, getrieben durch Temperatur. (b) Analogie eines Phasenübergangs am Beispiel vom Verdicken/Verflüssigen einer Béchamelsoße.

Quelle: eigene Darstellung

turellem Phasenübergang (bspw. die Ausdehnung des Gitters, also das Ansteigen der Abstände zwischen zwei Atomen), die die Kühlwirkung erst möglich macht. Ein solcher Phasenübergang zwischen zwei unterschiedlichen magnetischen Ordnungen und einer einhergehenden strukturellen Änderung ist in Abbildung (1a) dargestellt.

Für eine gute Anwendung ist es nötig, den Phasenübergang zwischen den beiden Zuständen eines Materials und alle beitragenden Bestandteile genau zu kennen. Genau, wie der Koch seine Béchamelsoße – vielleicht mit der Hilfe eines Rezeptes – so lange testet, den Phasenübergang zwischen fest und flüssig gut studiert, bis die Lasagne super schmeckt. Ein Rezept gibt dabei neben den vom Koch gewonnenen Erfahrungswerten weitere gute Hinweise und ein vertieftes Verständnis dafür, welche Bestandteile wichtig sind und welche Bestandteile die Béchamelsoße zum Beispiel in geschmacklicher Hinsicht, aber auch in Hinsicht auf die Konsistenz ver-

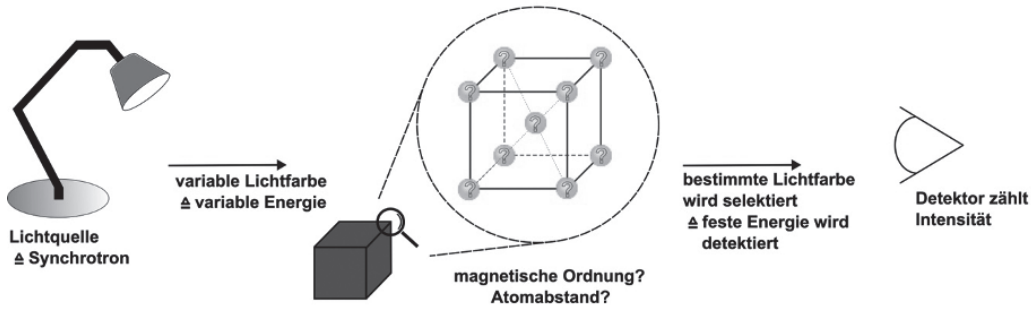
ändert. Dieser Beitrag des Rezeptes zum Kochen (zum vertieften Verständnis) kann für magnetokalorische Materialien über theoretische Rechnungen, sogenannte Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen erhalten werden. Die Rechnungen, durchgeführt im Projekt B06 im CRC/TRR 270 HoMMage sind in Kombination mit der Herstellung der Materialien (Projekt B01 im CRC/TRR 270 HoMMage) und den Experimenten zur Charakterisierung des Phasenübergangs notwendig, um ein für die Anwendung optimiertes Material zu designen.

Die Festigkeit einer Soße kann zum Beispiel durch Schütteln der Pfanne und der Beobachtung der dadurch entstehenden Wellen in der Soße, also von Schwingungen, getestet werden. Das liegt daran, dass wir aus unseren Alltagserfahrungen wissen, dass eine flüssige Soße starke Wellen entstehen lässt, während bei einer festen Soße viel Kraft aufgewendet werden muss (wenn es überhaupt klappt), um Wellen zu erzeugen. Beide Zustände, fest und flüssig,

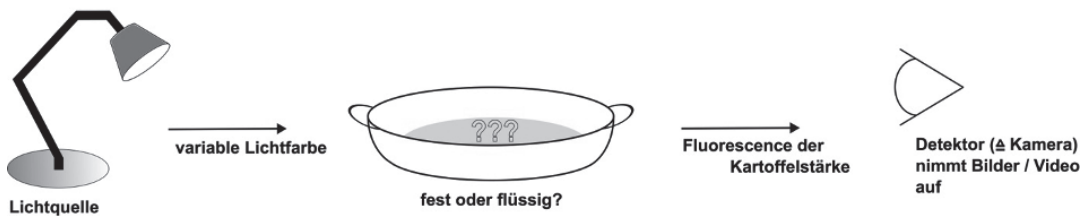
haben also charakteristische Schwingungen, die sie auszeichnen. Dabei schwingen die Bestandteile der Soße (Butter, Kartoffelstärke und Milch), die Pfefferkörner oder die Muskatstückchen, durch welche die Soße ihren so wunderbaren Geschmack bekommt, unterschiedlich stark, und der Koch weiß genau, wie stark welcher Bestandteil schwingen muss, damit er zufrieden ist und die Lasagne lecker wird.

Tatsächlich ist es sehr ähnlich in Materialien, die einen magnetischen und strukturellen Phasenübergang durchlaufen, wie er in Abbildung (1a) gezeigt ist. Die Atome ändern die Art, wie stark (und beispielsweise auch in welche Richtung) sie abhängig von der magnetischen und strukturellen Ordnung zueinander schwingen. Außerdem schwingen Atome unterschiedlicher Sorten unterschiedlich: Wenn ein Material beispielsweise Eisen und Nickel enthält, können diese zum Beispiel unterschiedliche Richtungsabhängigkeiten aufweisen. Betrachtet man also nur die Schwingungen der

(a) Nuclear resonant inelastic X-ray scattering (NRIXS)



(b) Béchamelsauce



(2) (a) Vereinfachte, schematische Darstellung der Messmethode der nuklearen, resonanten, inelastischen Röntgenstreuung an einem Material, unabhängig vom magnetischen/strukturellen Zustand der Probe. (b) Analogie der Messmethode am Beispiel von Béchamelsoße. Quelle: eigene Darstellung

Atome, kann viel über die Eigenschaften des Materials gelernt werden. Das Betrachten von einzelnen Bestandteilen, einzelnen Elementen wie Eisen oder Nickel, wird element-spezifische Betrachtung genannt.

Wie genau die Detektion der Schwingungen der Atome untersucht wird, kann man in einem weiteren Vergleich mit der Béchamelsoße verstehen. Dies ist in Abbildung (2b) dargestellt. Während man, um die Schwingungen der Pfefferkörner oder Muskatstückchen zu verfolgen, mit normalem Tageslicht auf die Béchamelsoße schauen kann, ist Butter, Kartoffelstärke und Milch mit bloßen Augen nicht mehr zu unterscheiden. Glücklicherweise haben wir uns entschieden, glutenfrei zu kochen, denn Kartoffelstärke weist eine Fluoreszenz auf. Das bedeutet, dass mit Licht einer bestimmten Energie (unterschiedliche Lichtfarben haben unterschiedliche Energien) die Béchamelsoße zu fluoreszieren beginnt, das heißt die Kartoffelstärketeilchen leuchten blaugrau auf. So können also Pfeffer, Muskat

und Kartoffelstärke getrennt beobachtet werden, während mit dieser Methode Salz, Butter und Milch nicht zu unterscheiden sind.

Die im Rahmen des Projektes B05 im CRC/TRR270 HoMMage untersuchten Materialien werden genau wie die Béchamelsoße mit Licht bestimmter Energie bestrahlt. Dabei wird das Licht leicht in der Farbe, also der Energie, verändert. So wie in der Béchamelsoße die Kartoffelstärke durch das Licht angeregt und damit zur Fluoreszenz gebracht wird, werden einzelne Atome (z.B. nur Eisen) in unserem Material nun von dem ankommenden Licht angeregt. Die gezielte Anregung von gewissen Elementen wird Elementspezifität genannt. Das dafür verwendete Licht ist sehr hochenergetisch, denn so erreicht man die Elementspezifität. Wie die Kartoffelstärke Licht einer bestimmten Energie (die uns blaugrau erscheint) aussendet, sendet auch das Eisen bestimmtes Licht aus, das in diesem Fall aber für das menschliche Auge unsichtbar ist. Sichtbar

gemacht werden kann es mit speziellen Detektoren. Mit leichter Variation der Energie des einstrahlenden Lichtes und der Abhängigkeit der detektierten, aus der Probe herauskommenden Strahlung ist es möglich, die Schwingungszustände von einzelnen Bestandteilen des Materials zu messen. Die Variation in der Energie des einstrahlenden Lichtes muss im Vergleich zur Energie des einstrahlenden Lichtes dabei sehr klein sein, die Auflösung der Messinstrumente ist dementsprechend sehr hoch. Damit können dann nicht nur beide Phasen (beide magnetischen Ordnungen sowie die strukturellen Gegebenheiten) genau definiert werden, sondern für den Fall, dass man die Messung während eines Phasenübergangs durchführt, können die stark und weniger stark beteiligten Atome identifiziert werden. Vergleichbar ist dies mit folgender Tatsache bei der Béchamelsoße: Während Pfefferkörner den Geschmack einer Béchamelsoße sehr stark verändern, allerdings vermutlich nicht so viel

Einfluss auf die Festigkeit der Soße haben, ist die Kartoffelstärke sehr entscheidend dafür, ob die Béchamelsoße überhaupt fest wird – und wenn sie fest wird, wie fest die Konsistenz der Soße ist. Genauso verhält es sich mit den im Projekt B05 untersuchten Materialien: Bestimmte Atome haben einen sehr großen Einfluss auf den Phasenübergang. Fehlen diese Atome (fehlt die Kartoffelstärke), findet womöglich gar kein Phasenübergang statt (die Béchamelsoße wird nicht fest). Mit diesem gewonnenen Wissen sind wir in der Lage, Materialien für Anwendungen zu verbessern – hoffentlich wird die Lasagne lecker!

Summary

Nuclear resonant inelastic X-ray scattering is a technique that enables us to resolve a vibrational density of states for specific elements in different materials. In the process of optimizing materials – as in the case of Collaborative Research Centre 270 HoMMage with regard to magnetocaloric materials for application in refrigeration – it is necessary to combine the work of materials scientists (who are experts in the preparation of the material), experimental physicists (who perform experiments like nuclear resonant inelastic X-ray scattering) and theoretical physicists (who provide density functional theory calculations, for example). Only through the interaction of these three parties it is possible to improve the materials in an appropriate way. In doing so, nuclear resonant inelastic X-ray scattering resolves changes in an element-specific manner, looking at the vibrational properties over the course of a (first-order) phase transition. This approach is comparable to that of a chef looking at the changes of the waves in a béchamel sauce that is undergoing the transition from the liquid to the more solid phase while heating. And like a cook who knows the best properties for a béchamel sauce, one can deter-

mine the phase and corresponding properties of the material by means of nuclear resonant inelastic X-ray scattering. In combination with density functional theory and with the help of our colleagues from materials science, we are then able to optimize the magnetocaloric materials for the respective applications.

Anmerkungen/Literatur

- [1] Stöhr und Siegmann, *Magnetism*, Springer Berlin (Verlag), 978-3-662-49974-0 (ISBN)
- [2] F. Scheibel et al., *Energy Technol.* 2018, 6, 1397–1428
- [3] T. Gottschall et al., *Adv. Energy Mater.* 2019, 9, 1901322
- [4] O. Gutfleisch et al., *Adv. Mater.* 2011, 23, 821–842
- [5] J. Landers et al., *Phys. Rev. B* 98, 024417 (2018)
- [6] E. Bancher et al., *Öster. Botan. Zeitschrift*, Vol. 106, No. 6 (1959), 571–576
- [7] R. Röhlberger, *Nuclear Condensed Matter Physics with Synchrotron Radiation*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2004, ISBN 3-540-23244-3
- [8] A. Baron, *Hyperfine Interactions* 125, 29–42 (2000)

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (CRC/TRR 270, project number 405553726) für die finanzielle Unterstützung.

Die Autorin und der Autor

Johanna Lill studierte Physik an der Universität Duisburg-Essen und schloss sowohl ihre Bachelor- als auch Masterarbeit mit Auszeichnung ab. Im Rahmen ihres Bachelorstudiums hat sie ein Auslandssemester an der Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet (NTNU) in Trondheim, Norwegen, absolviert. Für die Bachelorarbeit hat sie im Rahmen der Arbeitsgruppe von Prof. Heiko Wende die Möglichkeit bekommen, die elementenspezifischen Experimente an der Synchrotronstrahlungsquelle ESRF (Grenoble, Frankreich) durchzuführen. Nachdem sich sowohl Bachelor- als auch Masterarbeit mit magnetokalorischen Materialien auseinandersetzen, wurden zunächst in der Bachelorarbeit elementenspezifische Spektroskopiemethoden zur strukturellen Analyse verwendet, während in der Masterarbeit elementenspezifisch elektronische und magnetische Eigenschaften mit Hilfe der Mössbauerspektroskopie analysiert wurden. Das 2021 abgeschlossene Masterstudium wurde zusätzlich im Rahmen des Dies Academicus der Universität Duisburg-Essen gewürdigt. An das Masterstudium anschließend konnte Johanna Lill ihre Promotion mit

dem Schwerpunkt „Elementspezifische Untersuchungen an magnetokalorischen Materialien unter externen Stimuli“ beginnen, welche sie im Rahmen des Sonderforschungsbereiches und Transregio 270 HoMMage durchführt. Im Rahmen ihrer Promotion konnte sie an verschiedenen Synchrotronstrahlungsquellen arbeiten, wie der ESRF (Grenoble, Frankreich), BESSY II (Berlin, Deutschland), PETRA III (Hamburg, Deutschland) und der APS (Lemont, Illinois, USA). An der APS hat sie zusätzlich einen mehrmonatigen Forschungsaufenthalt absolvieren können, in dem sie die Techniken zum zirkularen Röntgendiffraktionismus sowie der nuklearen Forwardstreuung und nuklear resonant inelastischen Röntgenstreuung studieren und Experimente durchführen konnte.

Heiko Wende studierte Physik an der Freien Universität Berlin. Sein Studium wurde durch ein Stipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes gefördert. 1999 schloss er sein Studium mit Arbeiten an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY ab. Schon während der Promotion und der anschließenden Habilitation an der Freien Universität Berlin erfolgten verschiedene Forschungsaufenthalte am Brookhaven National Laboratory (Long Island, USA) in Zusammenarbeit mit Prof. Y.U. Idzerda und an der University of Washington (Seattle, USA) in Zusammenarbeit mit Prof. J.J. Rehr. Im Rahmen eines Heisenbergstipendiums der DFG arbeitete er in der Arbeitsgruppe von Prof. O. Eriksson an der Uppsala University (Schweden). Den Ruf an die Fakultät für Physik der Universität Duisburg-Essen nahm er 2007 an. Heiko Wende ist seit 2018 wissenschaftlicher Direktor des Center for Nanointegration Duisburg-Essen (CENIDE). Zudem ist er seit 2019 Vertrauensdozent der Studienstiftung des deutschen Volkes. Er leitete verschiedene Projekte, die durch die europäische Union (7. Framework Programme) und auch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert wurden, wie beispielsweise Projekte in Sonderforschungsbereichen wie dem SFB 290 „Metallische dünne Filme: Struktur, Magnetismus und elektronische Eigenschaften“ und dem SFB 658 „Elementarprozesse in molekularen Schaltern“ in Berlin und an der Universität Duisburg-Essen dem SFB 491 „Magnetische Heteroschichten: Spinstruktur und Spintransport“ und dem SFB 445 „Nano-Partikel aus der Gasphase: Entstehung, Struktur, Eigenschaften“. Er ist aktuell sowohl Projektleiter in dem SFB 1242 „Nichtgleichgewichtsdynamik kondensierter Materie in der Zeitdomäne“ als auch in dem SFB 247 „Heterogene Oxidationskatalyse in der Flüssigphase – Materialien und Mechanismen in der thermischen, Elektro- und Photokatalyse“ sowie in dem SFB/TRR 270 „Hysterese-Design magnetischer Materialien für effiziente Energiewandlung“. Seine Forschungsinteressen umfassen magnetische Hybridsysteme, die er mit elementenspezifischen Methoden wie der Röntgenabsorptionsspektroskopie an Synchrotronstrahlungsquellen und Freie-Elektron-Laser sowie der Mössbauerspektroskopie analysiert. Er arbeitet eng mit Arbeitsgruppen aus der Theorie zusammen, die mittels Dichtefunktionaltheorie elektronische und geometrische Strukturen von Hybridsystemen bestimmen.



Heiko Wende. Foto: Vladimir Unkovic

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub

universitäts
bibliothek

Dieser Text wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt. Die hier veröffentlichte Version der E-Publikation kann von einer eventuell ebenfalls veröffentlichten Verlagsversion abweichen.

DOI: 10.17185/duepublico/81852

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20240417-081144-2

Erschienen in: UNIKATE 60 (2024), S. 56-61

Alle Rechte vorbehalten.