

■ Unterdrückter Impuls

In Metallclustern lässt sich der Übergang vom Atom zum magnetischen Festkörper untersuchen.

Sensoren und Speichermedien sind alltägliche Beispiele für die Nutzung magnetischer Phänomene auf der Nanometerskala. Die meisten Elemente sind in atomarer Form magnetisch, verlieren diese Eigenschaft aber als Festkörper. Wie dieser Übergang beim Zusammenfügen der Atome im Detail geschieht, ist eine spannende Frage der Clusterforschung. Kürzlich haben zwei Kollaborationen erstmals massenselektierte, freie Eisen- und Kobaltcluster mit Hilfe des Röntgenzirkulardichroismus (XMCD) untersucht [1, 2]. Diese Methode erlaubt es insbesondere, die Bahn- und Spin-Drehimpulsanteile der lokalen magnetischen Momente zu unterscheiden. Dabei zeigt sich, dass der atomare Bahndrehimpuls im Gegensatz zum Spin sehr rasch mit zunehmender Clustergröße unterdrückt wird.

Atomarer Magnetismus ist eine Folge der Kopplung quantenmechanischer Drehimpulse. Elektronenhüllen mit endlichem Gesamtdrehimpuls besitzen ein magnetisches Moment, das die Änderung der potentiellen Energie durch ein äußeres Magnetfeld beschreibt. Seine Größe hängt von der Art der Drehimpulse ab: Für reine Bahndrehimpulse gilt $\langle \mu_{L,z} \rangle = -\mu_B \langle L_z \rangle$, für reine Spins $\langle \mu_{S,z} \rangle = -g_0 \mu_B \langle S_z \rangle$ ($g_0 \approx 2$). Tragen sowohl Bahn- als auch Spinanteile zum Gesamtdrehimpuls bei, gibt der Landé-Faktor das Verhältnis von Moment zu Gesamtdrehimpuls an. Fe- und Co-Atome besitzen im Grundzustand die Quantenzahlen $L_{Fe} = 2$, $S_{Fe} = 2$ bzw. $L_{Co} = 3$, $S_{Co} = 3/2$ und entsprechend magnetische Momente vom Mehrfachen des Bohrschen Magnetons.

Mit Festkörpermagnetismus verbinden wir meist nur den Spin. Im Stoner-Bild besitzen ferromagnetische Metalle aufgrund der Austauschwechselwirkung energetisch aufgespaltene und daher unterschiedlich besetzte Bänder für $m_S = \pm 1/2$. Aufspaltung und Bandbreite regulieren den Betrag der spontanen Magnetisierung, in

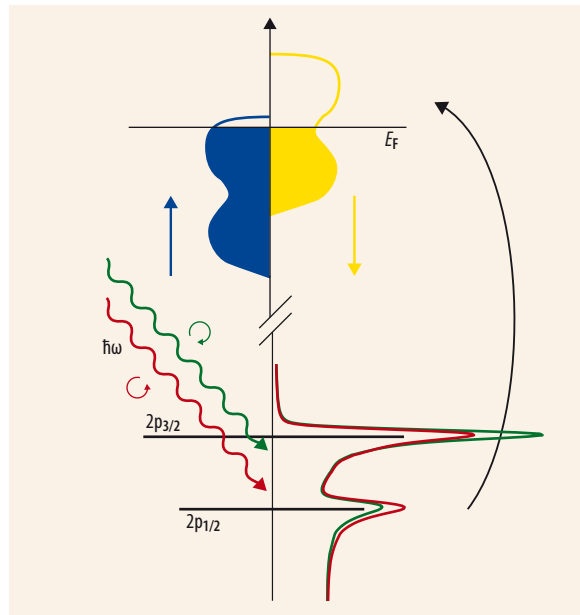


Abb. 1: Je nach Helizität (rot bzw. grün) des einfallenden Röntgenlichts werden die Übergänge von den Rumpfniveaus ($2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$) in die unbesetzten 3d-Zustände von Majoritäts- und Minoritätsspin (blau, gelb) unterschiedlich stark angeregt. Die resultierenden spektralen Unterschiede (das ist der XMCD) führen auf μ_L und μ_S .

der Regel mit deutlich reduziertem Moment pro Atom. Diese Vorstellung ist häufig eine brauchbare Näherung, da die Bahndrehimpulse meistens noch wesentlich stärker unterdrückt werden. Die Bildung von Zuständen mit gerichtetem Bindungscharakter führt nämlich zu $\langle L_z \rangle = 0$. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung bewirkt allerdings bei endlicher Spin-Magnetisierung einen kleinen, wegen der Gerichtetheit der Elektronenorbitale richtungsabhängigen Bahndrehimpulsanteil der Magnetisierung.¹⁾

Wie sich erniedrigte Koordination und Symmetrie in Clustern auf die intrinsischen Spin- und Bahnanteile der magnetischen Momente auswirken, gehört zu den spannenden, aber weitgehend unbearbeiteten Fragen des Clustermagnetismus. Beim Experiment à la Stern-Gerlach [3], bislang die Standardmethode zur magnetischen Untersuchung freier Cluster, ergeben sich Hinweise auf wesentliche Beiträge aus Bahndrehimpulsen allenfalls indirekt, wenn gemessene Momente etwa die Erwartungen an den Spin deutlich übersteigen [4]. Beim bereits erwähnten XMCD erlaubt es das Zusammenspiel von Auswahlregeln und starker Spin-Bahn-Kopplung der Rumpfniveaus an geeigneten Absorptionskanten,

magnetische Momente spektroskopisch zu messen und dabei μ_S und μ_L zu trennen (Abb. 1). Seit seiner Entdeckung vor 25 Jahren hat sich der XMCD als ausgesprochen nützliches Instrument der Magnetismusforschung etabliert [5, 6]. Elementspezifität und Schmalbandigkeit der Resonanzen verleihen ihm eine enorme Sensitivität [7].

Für die Anwendung des XMCD in der Gasphase werden in beiden Experimenten²⁾ Clusterionen in Fallen gespeichert, mittels Hintergrundgas gekühlt, magnetisch polarisiert und schließlich mit zirkular polarisierter Synchrotronstrahlung angeregt. Da Auger-Zerfälle nach Rumpfanregung sowie die zumeist damit einhergehende Clusterfragmentation Ladungen (q) bzw. Massen (m) der gespeicherten Ionen verändern, eignet sich die (q/m)-Verteilung zur Bestimmung des Absorptionsquerschnitts.

Was konzeptionell vergleichsweise einfach erscheint, bedeutet in der Praxis eine gehörige Herausforderung. Für ausreichende und reproduzierbare Signale müssen Clusterensemble und Synchrotronstrahl möglichst gut überlappen. Die Bestimmung magnetischer Momente erfordert außerdem, sowohl die Spektralform der Absorptionsspektren korrekt messen als auch

1) Die hieraus resultierende magnetische Anisotropie ist für die Datenspeicherung von herausragender Bedeutung. Anisotrope atomare Gitter, insbesondere Ober- und Grenzflächen, verstärken tendenziell Betrag und Anisotropie des Bahnmoments.

2) Beide Experimente wurden am Elektronenspeicherring BESSY-II des Helmholtz-Zentrums Berlin durchgeführt.

Prof. Dr. Kai Fauth und Dipl.-Phys. Björn Münzing, Physikalisches Institut der Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg

die Spektren entgegengesetzter Helizität quantitativ vergleichen zu können. Beides setzt ein hohes Maß an Stabilität der experimentellen Anordnung voraus. In [1] gelingt dies mithilfe einer Ionen-Zyklotronresonanz-Falle, die sowohl die Massenselektion als auch die Messung der (q/m) -Verteilung ermöglicht. Demgegenüber werden in [2] reproduzierbare Clusterdichten durch den Betrieb einer linearen Ionenfalle im Raumladungslimes erreicht. Besonders hier beeindruckt die statistische Qualität der Daten.

Damit ist die Bühne frei zur detaillierten Untersuchung des Magnetismus der kleinen Cluster. Vom atomaren Standpunkt aus betrachtet nimmt μ_L in Fe-Clustern mit zunehmender Größe offenbar sehr rasch ab: Bereits bei nur drei Atomen verbleiben lediglich 20 % des Ausgangswertes [2]. Bahnmomentbeiträge scheiden damit als Ursache der Stern-Gerlach-Ergebnisse [4] aus. Beim Kobalt verläuft der Abfall von μ_L etwas gradueller – aber auch hier sind ab zehn Atomen pro Cluster nurmehr 25 % des atomaren Bahnmoments vorhanden [1]. Aus der Sicht des Festkörpers sind in den Clustern (≤ 20 Atome) freilich sowohl Spin- als auch Bahnmomente noch signifikant erhöht – der Übergang zum Volumenmaterial vollzieht sich erst im Bereich mehrerer hundert Atome pro Cluster [3]. Interessanterweise besitzt z. B. Fe_{13} ein besonders kleines Spinmoment, wahrscheinlich aufgrund einer antiferromagnetischen Kopplung des Zentralatoms mit den zwölf Nachbarn.

Bezüglich weiterer physikalischer Interpretationen ist sicherlich in mancherlei Hinsicht das letzte Wort noch nicht gesprochen. Damit die Cluster im Feld überhaupt ausgerichtet werden, ist Relaxation bzw. Dissipation erforderlich, die gezeigten Auswertungen des magnetischen Dichroismus setzen ein kanonisches Ensemble mit definierter Temperatur voraus. Für Stern-Gerlach-Experimente hat sich herausgestellt, dass diese Bedingungen i. A. nicht gegeben sind [8] – nur unter günstigen Umständen bleibt das ohne Kon-

sequenzen für die quantitativen Ergebnisse [9]. Im Detail stehen derlei Betrachtungen für die neuen XMCD-Experimente noch aus, werden sich aber gewiss lohnen. Wären die „zu großen“ Momente kleiner Fe-Cluster [4] beispielsweise von Beiträgen der 4s,p-Elektronen verursacht, dann wären z. B. die durch das Gesamtmoment bestimmte Magnetisierungskurve und das per XMCD bestimmte 3d-Sättigungsmoment inkompatibel. Peredkov et al. [1] finden in ihren Co-Cluster ferner eine Temperaturabhängigkeit von μ_L/μ_S und begründen dies mit feldinduzierter Entkopplung der Drehimpulse (Paschen-Back-Effekt). Niemeyer et al. sehen das in den Fe-Clustern nicht [2]. Angesichts der atomaren Spin-Bahn-Kopplungskonstante von $\xi_{\text{Co}} \approx 50$ meV erscheint den Autoren dieses Beitrags eine solche Hypothese nicht sehr plausibel.

In jedem Fall aber bereichern die neuen Experimente die Untersuchungen des Nanomagnetismus. Messungen an binären oder gar multinären Clustern werden zukünftig von der Elementspezifität des XMCD besonders profitieren und könnten unser Verständnis magnetischer Legierungen enorm voranbringen. Nicht zuletzt lassen sich in Kenntnis intrinsischer Eigenschaften nun auch die Auswirkungen von Wechselwirkungen magnetischer Teilchen mit Liganden oder Substraten wesentlich qualifizierter bewerten und verstehen.

Kai Fauth und Björn Münzing

- [1] S. Peredkov et al., Phys. Rev. Lett. **107**, 233401 (2011)
- [2] M. Niemeyer et al., Phys. Rev. Lett. **108**, 057201 (2012)
- [3] I. M. L. Billas et al., J. Magn. Magn. Mater. **168**, 64 (1997)
- [4] M. B. Knickelbein, Chem. Phys. Lett. **353**, 221 (2002)
- [5] G. Schütz et al., Phys. Rev. Lett., **737** (1987)
- [6] G. Schütz et al., in: H. Kronmüller und S. Parkin (Hrsg.), Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials, Wiley, New York (2007)
- [7] P. Gambardella et al., Phys. Rev. Lett. **88**, 047202 (2002)
- [8] X. Xu et al., Phys. Rev. B **78**, 054430 (2008)
- [9] J. Bulthuis et al., J. Chem. Phys. **129**, 024101 (2008)