

Magnetism studies on size-selected free metal clusters by XMCD experiment

×線磁気円二色性分光による気相サイズ選別クラスタの磁気特性研究

(Toyota Technological Institute^{1,*}, Genesis Research Institute, Inc.², Helmholtz-Zentrum Berlin³,
Technische Universität Berlin⁴, Universität Freiburg⁵)

○Akira Terasaki^{1,*}, Kazuhiro Egashira², Markus Niemeyer^{3,4}, Konstantin Hirsch^{3,4},
Andreas Langenberg^{3,4}, Vicente Zamudio-Bayer^{3,4}, Marlene Vogel³, Martin Kossick^{3,4},
Christof Ebrecht^{3,4}, Thomas Möller⁴, Bernd von Issendorff⁵, and J. Tobias Lau³

【序】 金属クラスタの電子構造研究で、種々の特異な磁性クラスタがこれまでに報告されてきている。中でも、通常、固相で反強磁性体の Mn や Cr が、小さなクラスタにおいて強磁性スピン結合を示すことが、未だ実験からの直接的な確証はないものの、実験と理論のいくつかの傍証から示唆されていることは特筆に値する[1]。バルク物質では、近年、磁気特性を検証する手段として、放射光を用いた×線磁気円二色性分光 (XMCD) が常套手段となっている[2]。しかしながら、孤立クラスタのように希薄な試料では、感度が不十分で適用が困難とされてきた。ところが最近になって、イオントラップでクラスタイオンの濃度を高める手段を利用して、光解離で検知する×線吸収測定[3]や、可視-紫外吸収を光解離に依らずに直接検出する超高感度な測定[4]が可能となってきた。加えて、捕捉したクラスタを液体ヘリウムで冷却し、磁場を印加する技術も開発され、孤立クラスタの磁性研究の機運が高まってきた[5]。このような進展状況の中、イオントラップ技術を持つ我々と×線分光技術を持つ BESSY II チーム (ベルリン放射光施設) とが協力して共同研究を開始し、孤立クラスタの XMCD 実験を敢行した。初めてのビームタイムで得た Fe_N^+ 、 Cr_N^+ 等の結果を例に、クラスタの磁性研究への新しいアプローチを報告する。

【実験】 実験手順は次の通りである。まず、マグネトロンスパッターイオン源で金属クラスタを発生し、質量選別した後、サイズの揃ったクラスタイオンを長さ 25 cm の四極子イオントラップに捕捉した。イオントラップは、ソレノイド型超伝導磁石のボアの中央部に設置され、最大 5 T までの可変磁場を印加することができる。また、イオントラップのバッファガスセルは液体ヘリウムで冷却され、捕捉されたクラスタイオンは、バッファ He ガスとの衝突で、最低 6 K までの冷却が可能である。こうして捕捉したクラスタイオンに、蓄積リングから発生した軟×線円偏光放射光を照射した。およそ 150 Hz の頻度でトラップ中のイオン種を引き出し、飛行時間法 (TOF) で質量分析して各イオンの強度を測定した。Fe_N⁺ の場合、鉄の 2p → 3d 遷移 (707 eV 近傍) を励起し、生成した解離イオンは主に Fe⁺ であった。光子エネルギーを掃引しながら解離生成イオンの収率を測定し、吸収スペクトルを描いた。円偏光の向きを反転させて同様の測定を行い、これらの差から XMCD スペクトルを得た。

【結果と考察】 鉄クラスター14量体イオン (Fe_{14}^+) の実験結果を図1に示す。赤と緑の実線が、右回りおよび左回り円偏光の吸収スペクトルである。両者の差をとったXMCDスペクトルは、青線で示されている。706 eV近傍に L_3 吸収が、720 eV付近に L_2 吸収が、それぞれ現れており、XMCD信号の符号は互いに逆である。このエネルギー領域全体のXMCDスペクトルの積分値が軌道磁気モーメントに比例するが、 L_3 部分と L_2 部分の積分値がほぼ打ち消し合うため、軌道磁気モーメントは固体金属と同様にほぼ消失していることが見て取れる。一方、スピン磁気モーメントは、これら積分値の絶対値の和で表される形であり、大きなスピン磁気モーメントを持つことがわかる。磁気モーメントの大きさ μ は、図2のように、実効的な磁気モーメント μ_{eff} の磁場依存性を測定し、 $N\mu B/kT$ を変数とするLangevin関数を当てはめて、温度 T とともに最適値を求めた。同様の測定と解析をサイズ $N=5-20$ について行った結果から、スピンおよび軌道磁気モーメントのサイズ依存性が明らかになった。特筆すべき特徴の一つは、軌道磁気モーメントが5量体でほぼ消失していることであり、さらに小さなクラスターの測定も行って、考察を進めている。

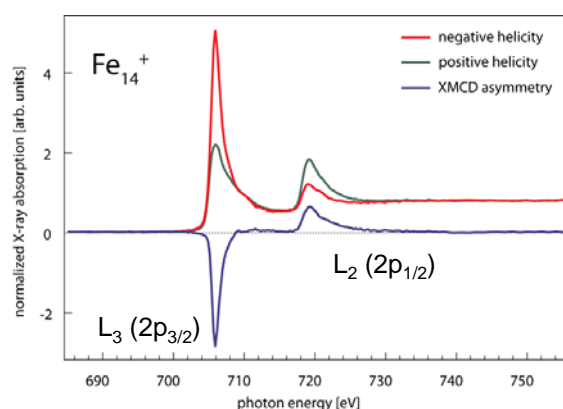


図1. Fe_{14}^+ クラスターの円偏光X線吸収スペクトル (赤、緑). XMCDスペクトル (青).

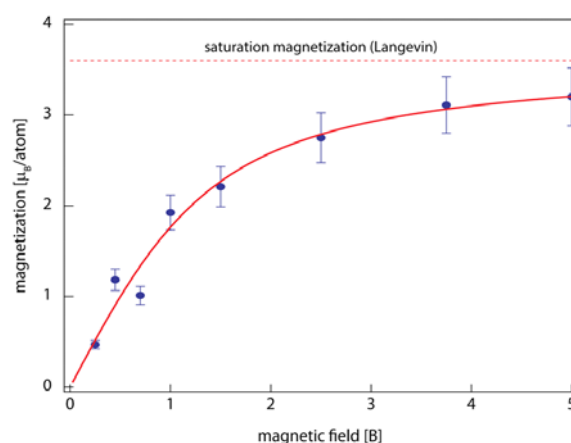


図2. Fe_{14}^+ クラスターの磁化曲線.

References:

- [1] A. Terasaki, J. Phys. Chem. A **111**, 7671 (2007).
- [2] T. Koide et al., Phys. Rev. Lett. **87**, 257201 (2001); J. T. Lau et al., Phys. Rev. Lett. **89**, 057201 (2002).
- [3] J. T. Lau et al., Phys. Rev. Lett. **101**, 153401 (2008).
- [4] A. Terasaki et al., Eur. Phys. J. D **52**, 43 (2009).
- [5] A. Terasaki et al., J. Chem. Phys. **127**, 231101 (2007).

* 現所属：九州大学 大学院理学研究院 化学部門