

Fortgeschrittenenpraktikum – Auswertung

Magnetisierung und Suszeptibilität eines paramagnetischen Salzes

Erik Streb*

10. November 2007

Betreuer: Herr Bernien

1 Einführung

In diesem Versuch soll die Magnetisierbarkeit von paramagnetischem Gadoliniumsulfat in einem Vibrationsmagnetometer untersucht werden. Dies bei unterschiedlichen Temperaturen T und Magnetfeldstärken B . Außerdem soll die Curie-Konstante C , das Sättigungsmoment σ_S sowie der Drehimpuls J und der Landé- g -Faktor berechnet werden. Schließlich sollen die gemessenen Kurven für $\sigma(B)$ mit der Brillouin-Funktion $B_J(x)$ verglichen werden.

2 Theoretische Grundlagen

Das im Versuch verwendete Gadoliniumsulfat ist ein Ionenkristall. Um die magnetischen Eigenschaften des Festkörpers zu verstehen, werde ich im Folgenden diese Eigenschaften an einzelnen Atomen bzw. Ionen zu verstehen versuchen.

2.1 Magnetisierung und Suszeptibilität

Setzt man einen Körper einem Magnetfeld aus, wird sich dieser mehr oder weniger stark magnetisieren. Sein magnetisches Moment kann durch die Beziehung $\vec{\sigma} = \chi \vec{H}$ angegeben werden. Daraus erhält man dann

$$\chi = \frac{\partial \sigma}{\partial H} \quad (1)$$

*E-Mail: mail@erikstreb.de

Es gibt verschiedene Arten des Magnetismus, für die χ sehr unterschiedliche Werte annehmen kann.

2.1.1 Diamagnetismus

Das magnetische Moment wird im Atom durch das externe Magnetfeld induziert. Und zwar so, dass das Magnetfeld im Material reduziert wird (Lenzsche Regel). In diesem Fall ist das χ negativ. Diamagnetismus ist in jedem Material vorhanden, wird aber durch stärkere Formen des Magnetismus überdeckt.

2.1.2 Paramagnetismus

Hat seinen Ursprung in den permanenten magnetischen Momenten, die in den Atomen mit unvollständig besetzten Orbitalen vorhanden sind. Sie werden in einem äußeren Magnetfeld entlang des Feldes ausgerichtet und verstärken das Feld. χ ist positiv und vom Betrag her viel größer als beim Diamagnetismus.

2.1.3 Ferromagnetismus

Funktioniert so wie der Paramagnetismus, aber es gibt eine Korrelation zwischen den magnetischen Momenten der verschiedenen Atome, die versucht, alle magnetischen Momente parallel auszurichten.

2.2 Russell-Saunders-Kopplung und Hundsche Regeln

In einem Mehrelektronenatom sind die Drehimpulsquantenzahlen der einzelnen Elektronen keine „guten“ Quantenzahlen, denn sie kommutieren nicht mit dem Hamiltonoperator. (Klassisch würde man sagen, dass nur die Summe, aber nicht die einzelnen Drehimpulse erhalten sein müssen.) Der Gesamtdrehimpuls \vec{J}^2 ist immer eine gute Quantenzahl, und in vielen Atomen ist die Kopplung zwischen Bahndrehimpuls und Spin vernachlässigbar. So werden auch $\vec{L}^2 = \left(\sum_i \vec{l}_i\right)^2$ und $\vec{S}^2 = \left(\sum_i \vec{s}_i\right)^2$ gute Quantenzahlen. In allen vollständig gefüllten Schalen sind sowohl Spin als auch Bahndrehimpuls null, sie tragen also nicht zu den magnetischen Eigenschaften des Atoms bei. Die Verteilung der Elektronen in den nicht vollständig besetzten Schalen wird durch die Hundschen Regeln beschrieben:

1. Innerhalb einer Schale wird der Gesamtspin maximal, es ist also energetisch am Besten, wenn jedes Elektron ein Orbital alleine besetzt.
2. Wenn dann noch die Wahl bleibt, wird versucht den Gesamtbahndrehimpuls zu maximieren.
3. J kann zwischen $|L - S|$ und $L + S$ liegen. Ist eine Schale weniger als zur Hälfte besetzt gilt $J = |L - S|$, ist sie mehr als zur Hälfte besetzt gilt $J = L + S$.

2.3 Paramagnetismus

Mit dem Gesamtdrehimpuls \vec{J} ist ein magnetisches Moment

$$\vec{\sigma} = -g\mu_B\vec{J} \quad \text{mit} \quad g = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right) \quad (2)$$

verknüpft, das sich im äußeren magnetischen Feld ausrichten kann. Im Fall $J \neq 0$ ist der dominierende Term für die Energie des Atoms im Magnetfeld

$$E = -\vec{\sigma}\vec{B}_{\text{ext}} = \sigma B_{\text{ext}} \cos \theta \quad (3)$$

Zunächst betrachte ich die Situation einmal klassisch; das magnetische Moment kann jede Stellung zum Magnetfeld einnehmen. Das thermische Gleichgewicht wird durch die Boltzmann-Statistik beschrieben. Dann erhält man als Erwartungswert:

$$\sigma \langle \cos \theta \rangle = \frac{\int \sigma \cos \theta e^{-E/k_B T} d\Omega}{\int e^{-E/k_B T} d\Omega} \quad (4)$$

Rechnet man die Integrale aus erhält man

$$\langle \sigma \cos \theta \rangle = \coth \frac{\sigma B_{\text{ext}}}{k_B T} - \frac{k_B T}{\sigma B_{\text{ext}}} = L \left(\frac{\sigma B_{\text{ext}}}{k_B T} \right) \quad \text{mit} \quad L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (5)$$

$L(x)$ bezeichnet man auch als Langevin-Funktion. Für den Fall $k_B T \gg \sigma B_{\text{ext}}$ kann man den \coth nähern und erhält mit (1) für die Suszeptibilität:

$$\chi = N \frac{(g\mu_B)^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (6)$$

das Curie-Gesetz.

Als nächstes will ich das ganze quantenmechanisch behandeln. Zunächst betrachte ich ein einfaches $J = \frac{1}{2}$ System. Auch hier gilt wieder

$$E = -\vec{\sigma}\vec{B}_{\text{ext}} = gJ\mu_B B_{\text{ext}} m_J \quad (7)$$

Als Erwartungswert ergibt sich

$$\langle m_J \rangle = \frac{\sum_{m_J} m_J e^{-E/k_B T}}{\sum_{m_J} e^{-E/k_B T}} \quad (8)$$

Für die Magnetisierung erhält man daraus

$$\sigma = -N g J \mu_B \langle m_J \rangle = N g J \mu_B \tanh \frac{g J \mu_B B_{\text{ext}}}{k_B T} \quad (9)$$

Führt man wieder die Näherung für große Temperaturen durch erhält man für die Suszeptibilität wieder ein Curie-Gesetz

$$\chi = N \frac{(gJ\mu_B)^2}{4k_B T} = \frac{C}{T} \quad (10)$$

Durch analoge – aber kompliziertere – Rechnungen kann man das auch für beliebige J durchführen. So kommt man auf eine Magnetisierung

$$\sigma = Ng_J\mu_B JB_J \left(\frac{g_J\mu_B B_{\text{ext}}}{k_B T} \right) \quad (11)$$

mit der Brillouin-Funktion

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{2J+1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{1}{2J} x \right) \quad (12)$$

Für $x \ll 1$ kann man $\coth \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$ nähern. So kann man für tiefe Temperaturen wieder ein Curie-Gesetz finden:

$$\chi = N \frac{\mu_B^2 g_J^2 J(J+1)}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (13)$$

Für $g_J\mu_B B_{\text{ext}} \gg k_B T$ nimmt die Brillouin-Funktion den Wert 1 an. Die Sättigungsmagnetisierung ist also

$$\sigma_S = Ng_J\mu_B J. \quad (14)$$

3 Gadoliniumsulfat

Im Versuch wird Gadoliniumsulfat $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \times 8 \text{H}_2\text{O}$ verwendet. Der Paramagnetismus kommt nur von den Gd-Ionen. Ein Gadolinium-Atom hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$, hier liegt es aber als dreifach positiv geladenes Ion vor und hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 4f^7$. Jetzt kann man mit den oben erwähnten Hundschen Regeln den LS-Kopplungsterm bestimmen: In einer f-Schale gibt es 7 Zustände und genauso viele Elektronen sind auch vorhanden, also kann jedes Elektron in ein eigenes Orbital und die Gesamtspins addieren sich: $S = \frac{7}{2}$. Der Bahndrehimpuls löscht sich allerdings vollständig aus ($L = 0$) und so muss auch $J = \frac{7}{2}$ sein. Der LS-Kopplungsterm ist also ${}^8S_{7/2}$ und es ergibt sich ein g-Faktor von 2. Die Masse der Probe beträgt 199,95 mg, die Massenzahl von einer Einheit Gadoliniumsulfat ist 746,5. In der Probe befinden sich also ca. $N = 3,2 \cdot 10^{20}$ Gd-Atome.

4 Versuchsaufbau

In diesem Versuch wird die Magnetisierung der Probe mit einem Vibrationsmagnetometer gemessen. Die Probe befindet sich dabei innerhalb einer supraleitenden Feldspule und wird vom konstanten Magnetfeld magnetisiert, wobei sie zusätzlich mit einem Antrieb sinusförmig auf- und abbewegt wird. Dies erzeugt ein veränderliches Magnetfeld in der Umgebung der Probe, das von einer „Pickup“-Spule registriert wird. Da die Bewegung der Probe bekannt ist, kann das Signal phasenempfindlich gleichgerichtet und auf einem XY-Schreiber ausgegeben oder mit einem Computer aufgezeichnet werden.

Um den supraleitenden Magneten unter seine Sprungtemperatur und die Probe auf einen interessanten Temperaturbereich (wenige Kelvin) zu bringen, wird der Aufbau mit

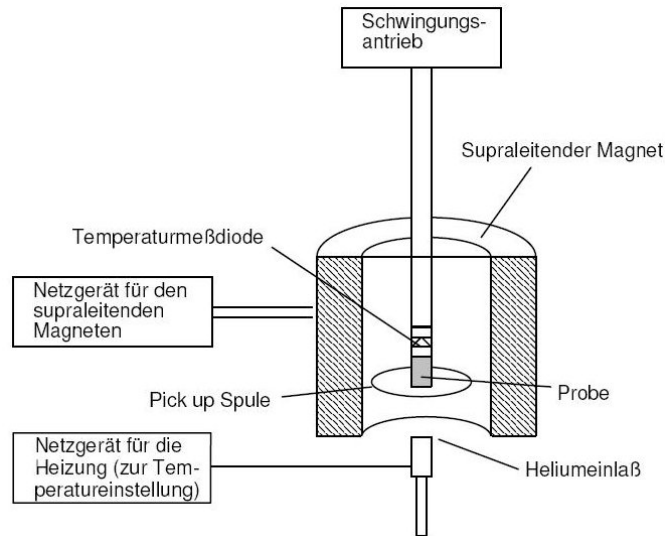


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus.

flüssigem Helium gekühlt. Zur Isolierung befindet sich außerhalb noch ein Bad aus flüssigem Stickstoff. Das flüssige Helium gelangt durch eine Öffnung in den Probenraum und kühlt auch die Probe. Um auch Temperaturen unter den 4,2 K des flüssigen Heliums zu erreichen, wird mit einer Pumpe der Druck im Probenraum gesenkt (Vakuum). Für leicht höhere Temperaturen ist eine ohmsche Heizung vorhanden. Die Temperatur wird mit einer Diode etwas oberhalb der Probe gemessen. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 1 dargestellt.

5 Versuchsdurchführung

Zunächst wurde das flüssige Helium in den Versuchsaufbau eingefüllt. Nach einiger Zeit hatte dieser die für die Versuchsdurchführung notwendige Temperatur von wenigen Kelvin erreicht. Ich habe die Magnetisierung der Probe bei $(1,4 \pm 0,1)$ K, $(4,1 \pm 0,1)$ K und $(15,0 \pm 0,1)$ K für Magnetfelder zwischen 0 und 60 kG (Kilogauß) mit einem Computer (Abbildung 2) aufgenommen. Die Sättigungsmagnetisierung wurde aus der Messung bei 1,4 K direkt abgelesen.

Zeichnet man die Magnetisierung über $\frac{H}{T}$ (Abbildung 4) sollten alle Kurven übereinander liegen. Wie man sieht, ist dies auch recht gut erfüllt. Im Bereich kleiner Magnetfelder (0 bis 1 kG) wurden die Messungen bei Temperaturen von $(1,4 \pm 0,1)$ K, $(4,1 \pm 0,1)$ K und $(15,1 \pm 0,1)$ K wiederholt und mit dem Computer aufgezeichnet (Abbildung 3).

Bei allen bisher genannten Messungen wurde der Strom in der supraleitenden Spule vom zugehörigen Netzgerät über eine Rampe automatisch herauf- und heruntergefahren.

Anschließend wurde die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Temperatur zwischen 4 K und 150 K in einem konstanten Magnetfeld von 1 kG gemessen. Dazu wurde zunächst der erforderliche Strom in die supraleitende Feldspule „eingefüllt“ und dann

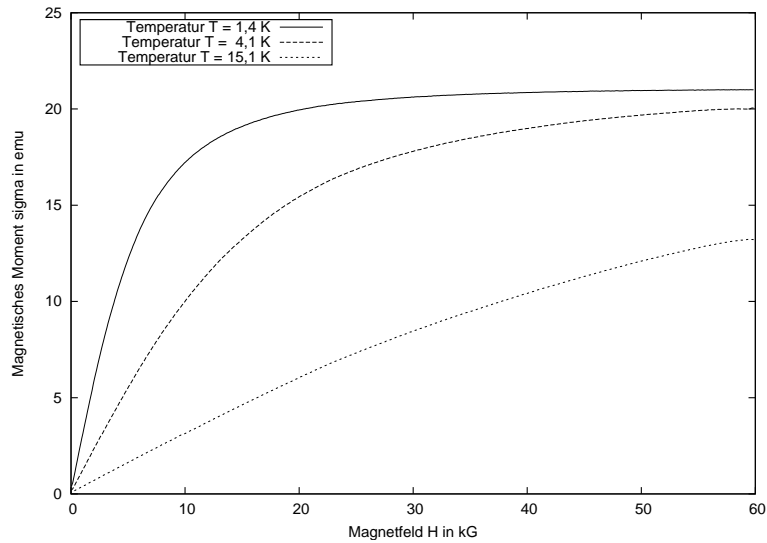


Abbildung 2: Magnetisierung der Probe bei 1,4 K, 4,1 K und 15,0 K für große Magnetfelder bis 60 kG.

die Spule über eine ebenfalls supraleitende Brücke kurzgeschlossen. So konnte ein zeitlich sehr konstantes Magnetfeld erzeugt werden. Dann wurde die Temperatur der Probe mit der Steuerelektronik der Heizung langsam nach oben gefahren und die Magnetisierung mit dem Computer aufgezeichnet (Abbildung 5). Außerdem wurde noch $\frac{1}{\chi}$ über T aufgetragen (Abbildung 6). Dort erhält man eine Gerade, deren Steigung gerade $\frac{1}{C}$ ist. Trägt man $\chi T = C$ über T auf (Abbildung 7), so erhält man die Curie-Konstante in Abhängigkeit der Temperatur. Es ergibt sich eine mehr oder weniger konstante Funktion.

6 Auswertung

Die Magnetisierung des diamagnetischen Probenhalters liegt bei einem Magnetfeld von 1 kG bei $-15 \cdot 10^{-5}$ emu. Ich maß Werte von bis zu 21 emu. Der Fehler, der durch die Magnetisierung des Probenhalters hervorgerufen wird, ist weit geringer als andere Fehlerquellen wie die Temperaturmessung und wird daher in der folgenden Auswertung nicht berücksichtigt.

Unter Normaldruck hat flüssiges Helium eine Temperatur von 4,2 K. Bei meinen Messungen bei Normaldruck habe ich aber stets 4,1 K gemessen. Deshalb habe ich alle Temperaturen um 0,1 K korrigiert und generell einen Temperaturfehler von 0,1 K angenommen.

6.1 Sättigungsmagnetisierung

In Abbildung 2 ist zu erkennen, dass nur bei der Temperatur 1,4 K und für große Magnetfelder die Magnetisierung in die Sättigung geht. Der aus dieser Messung abgelesene Wert beträgt $\sigma_s = (21,0 \pm 0,1)$ emu. Dies kann man auch in Einheiten von μ_B pro Gado-

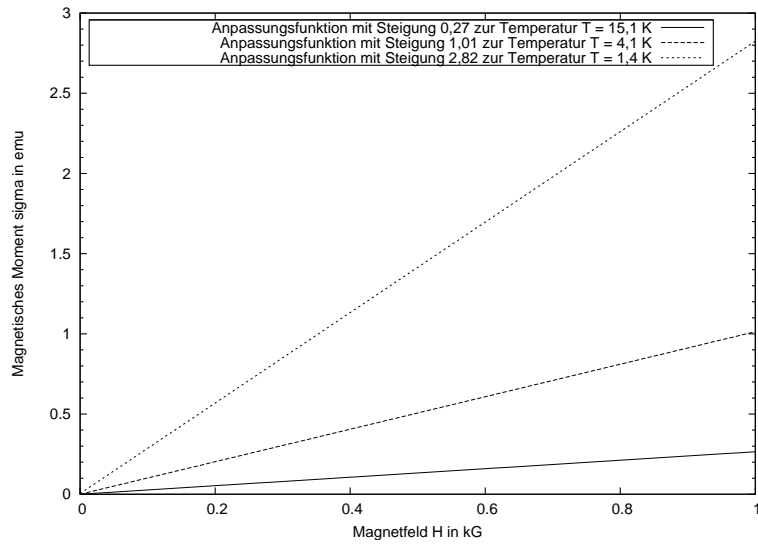


Abbildung 3: Magnetisierung der Probe bei 1,4 K, 4,1 K und 15,1 K für kleine Magnetfelder bis 1 kG und die zur Bestimmung der Curie-Konstanten daran angepassten Geraden.

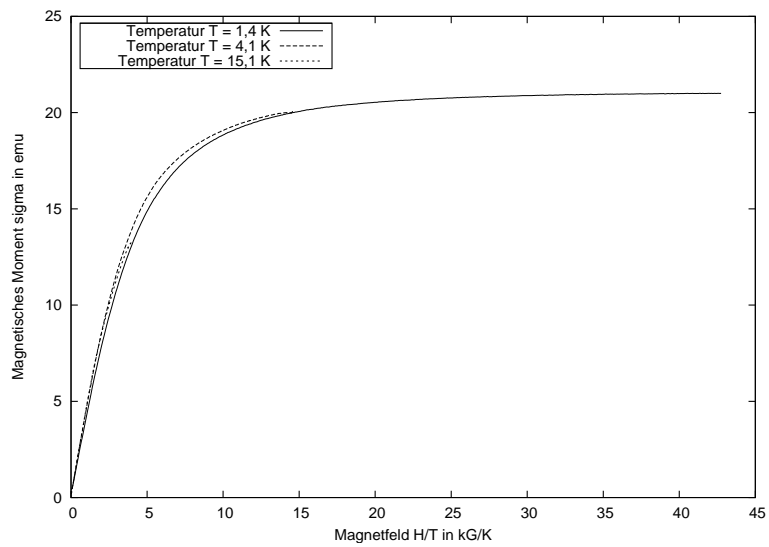


Abbildung 4: $\sigma(\frac{H}{T})$ bei 1,4 K, 4,1 K und 15,0 K. Wie erwartet liegen die unterschiedlichen Kurven fast übereinander.

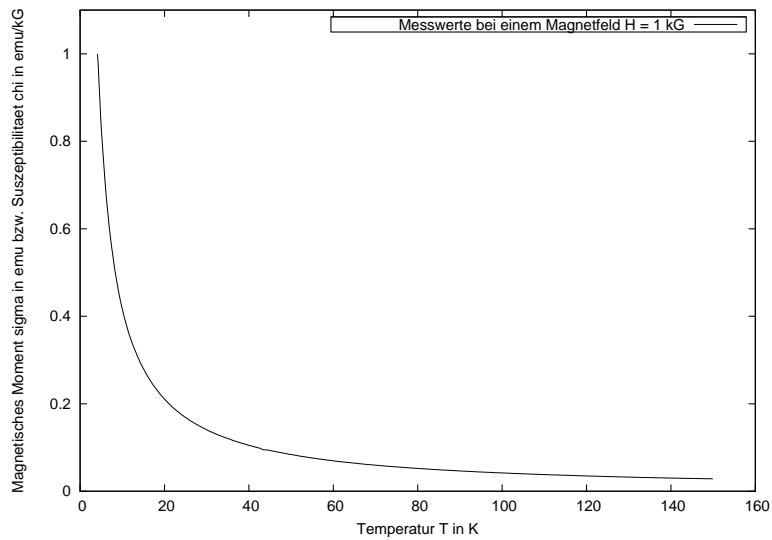


Abbildung 5: Temperaturabhängige Messung der Magnetisierung bzw. der Suszeptibilität χ bei einem Magnetfeld von 1 kG.

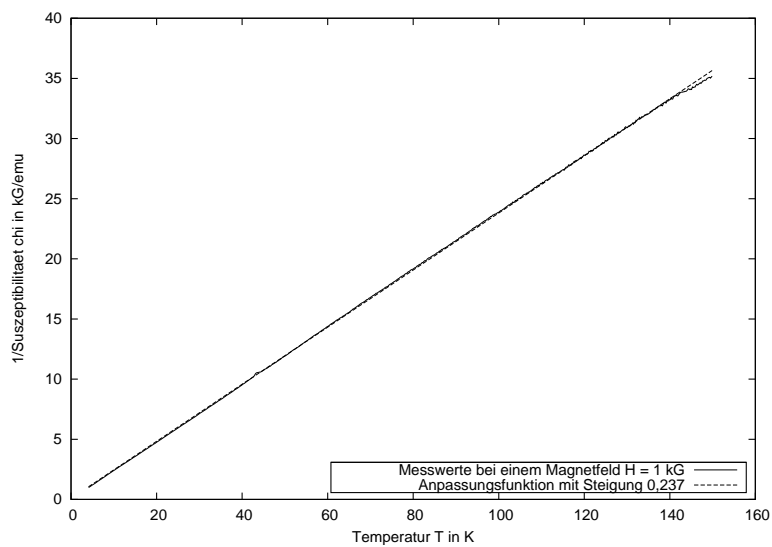


Abbildung 6: $\frac{1}{\chi}$ in Abhängigkeit der Temperatur bei 1 kG mit einer daran angepassten Geraden. Aus der Steigung dieser Geraden kann man die Curie-Konstante bestimmen.

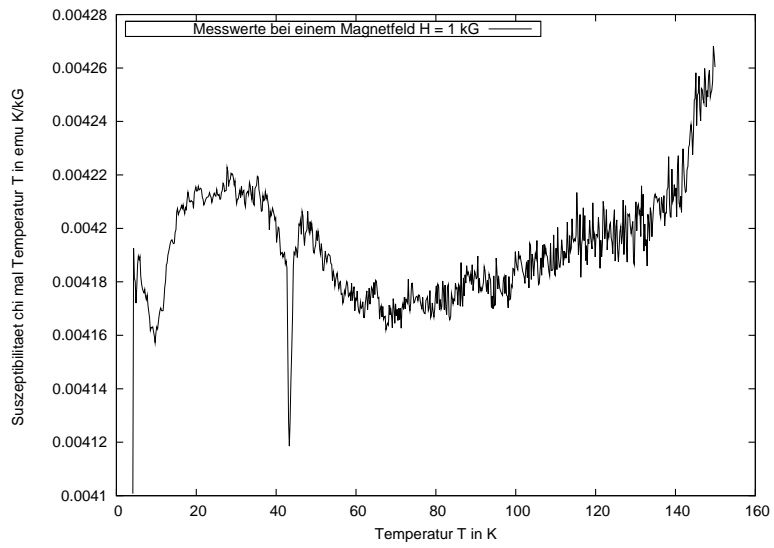


Abbildung 7: χT in Abhängigkeit der Temperatur bei 1 kG. Der Mittelwert ergibt die Curie-Konstante.

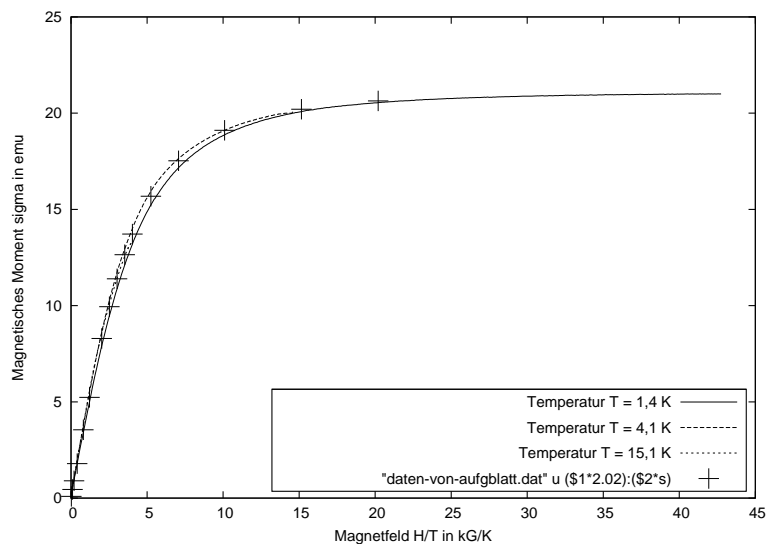


Abbildung 8: Vergleich der Magnetisierung der Probe bei 1,4 K, 4,1 K und 15,0 K mit den theoretischen Werten.

liniumion ausdrücken $\sigma_s = (7,07 \pm 0,04) N \mu_B$, was damit leicht neben dem Theoriewert von 7 liegt.

6.2 Curie-Konstante

Die Curie-Konstante kann aus den Messungen bei kleinem Magnetfeld und aus der temperaturabhängigen Messung bestimmt werden.

Die Messung bei kleinem Magnetfeld (Abbildung 3) zeigt schön den linearen Zusammenhang zwischen Magnetfeld und Magnetisierung. Die Steigung dieser Geraden entspricht also gerade der Suszeptibilität χ . Mit dem Programm Gnuplot habe ich Geraden an die verschiedenen Kurven angepasst und dann mit Gleichung (13) die Curiekonstante berechnet:

$$C_{1,4\text{K}} = (3,9 \pm 0,6) \frac{\text{emu K}}{\text{kG}} \quad (15)$$

$$C_{4,1\text{K}} = (4,1 \pm 0,2) \frac{\text{emu K}}{\text{kG}} \quad (16)$$

$$C_{15,1\text{K}} = (4,08 \pm 0,05) \frac{\text{emu K}}{\text{kG}} \quad (17)$$

Jetzt bestimme ich C aus der temperaturabhängigen Messung. Dazu trägt man $\frac{1}{\chi}$ über der Temperatur auf (Abbildung 6). Es zeigt sich wieder ein linearer Verlauf, an den ich wieder eine Gerade angepasst habe. Der Kehrwert der Steigung gibt uns gerade die Curie-Konstante:

$$C_{\text{temp}} = (4,219 \pm 0,002) \frac{\text{emu K}}{\text{kG}} \quad (18)$$

Die Hauptfehlerquelle für die Messungen bei konstanter Temperatur war die Temperaturmessung selbst. Bei der temperaturabhängigen Messung haben eventuelle Verschiebungen in der Temperatur und der Messfehler keinen großen Einfluss, da sich durch sie nur der Achsenabschnitt der Gerade verändern würde. Die einzige hier berücksichtigte Fehlerquelle ist also der Anpassungsfehler. Deshalb ist hier der Fehler viel kleiner als bei den Messungen mit konstanter Temperatur.

6.3 Bestimmung des Gesamtdrehimpulses J

Da J immer nur ganz oder halbzahlig sein kann, ist es ratsam erst J zu bestimmen, dann auf den nächsten möglichen Wert zu runden und erst dann den Landé-Faktor g zu bestimmen. Dazu bilde ich $\frac{\chi}{\sigma_s^2}$ und benutze die Gleichungen (13) und (14). So erhält man:

$$J = \left(\frac{3NCk_B}{\sigma_s^2} - 1 \right)^{-1} \quad (19)$$

Mit dieser Gleichung kann man jetzt das J berechnen. Ich habe dies für die verschiedenen Werte von C getan:

$$C_{1,4\text{K}} \Rightarrow J = 5,8 \pm 1,3 \quad (20)$$

$$C_{4,1\text{K}} \Rightarrow J = 4,3 \pm 1,0 \quad (21)$$

$$C_{15,1\text{K}} \Rightarrow J = 4,4 \pm 0,3 \quad (22)$$

$$C_{\text{temp}} \Rightarrow J = 3,73 \pm 0,2 \quad (23)$$

Die recht großen Fehler kommen durch die Differenzbildung im Nenner zustande. Nur der letzte Werte stimmt fast mit dem theoretischen Wert $J = \frac{7}{2}$ überein, die übrigen Werte sind immerhin mit der Theorie verträglich. Das J aus $C_{4,1\text{K}}$ ist von den Werten bei konstanter Temperatur dem Theoriewert noch am nächsten. Bei diesem Wert war die Temperatur am genauesten bekannt. Daraus kann man sehen, dass die Ungenauigkeit der Temperaturmessung einen bedeutenden Beitrag zum Gesamtfehler liefert.

Bildet man den Mittelwert der vier Werte erhält man $J = 4,57 \pm 0,7$, was leider auch nur mit dem theoretischen Wert vereinbar ist aber nicht übereinstimmt. Im Folgenden verwende ich also immer $J = \frac{7}{2}$.

6.4 Bestimmung des Landé-Faktors g

Nun kann man mit (14) den Landéfaktor g bestimmen:

$$g = \frac{\sigma_s}{N\mu_B J} = 2,02 \pm 0,02 \quad (24)$$

Dieser Wert stimmt gut mit dem theoretischen Wert von 2 überein. Der Landé-Faktor mit meinem $J = 3,73$ wäre 1,90.

6.5 Vergleich mit theoretischer Brillouin-Funktion

Ich vergleiche jetzt den Verlauf der Magnetisierung bei konstanter Temperatur mit dem theoretisch durch die Brillouin Funktion gegebenen. Dazu wurden die im Skript tabellierten Werte der Funktion benutzt. Ich habe sie mit der Sättigungsmagnetisierung multipliziert und das Argument $x = \frac{gJ\mu_B B_{\text{ext}}}{k_B T}$ auf das entsprechende Magnetfeld umgerechnet. Das Ergebnis sieht man in Abbildung 8. Zur Berechnung wurden die im Graphen angegebenen Temperaturen benutzt. Die Übereinstimmung ist sehr gut.

7 Zusammenfassung

In diesem Versuch habe ich die paramagnetischen Eigenschaften von Gadoliniumsulfat untersucht. Die theoretischen Vorhersagen, betreffend der Curie-Konstanten, der Sättigungsmagnetisierung, des Gesamtdrehimpulses J , des Landé-Faktors g und des funktionalen Zusammenhangs zwischen Magnetisierung, Temperatur und äußerem Magnetfeld konnten recht gut bestätigt werden. Die größte Fehlerquelle scheint in diesem Versuch die Temperaturmessung gewesen zu sein.