

# Spins Do -Experimenteller Magnetismus



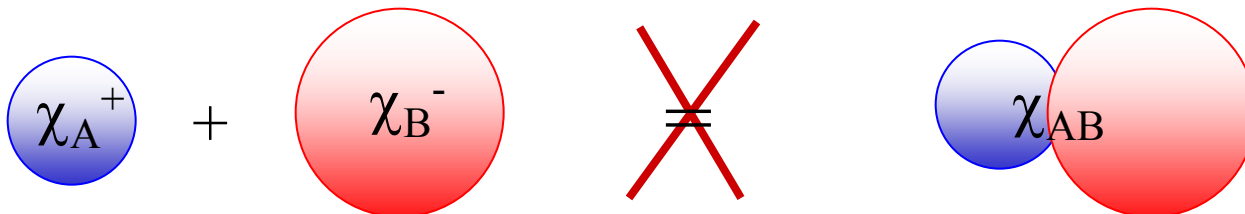
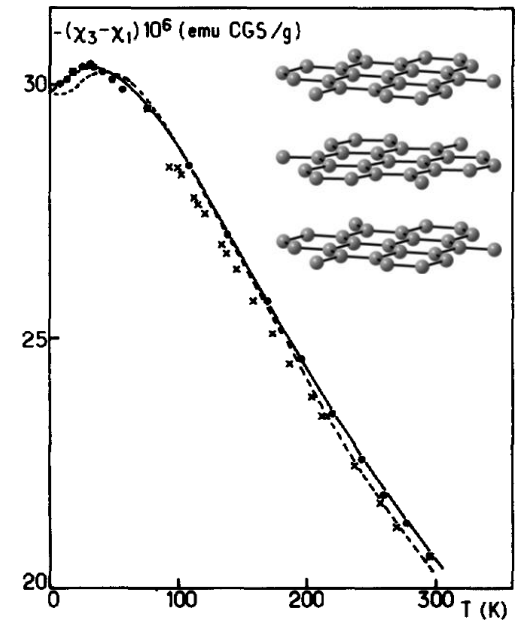
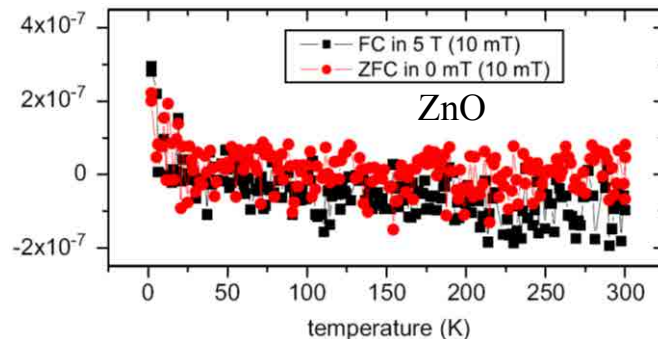
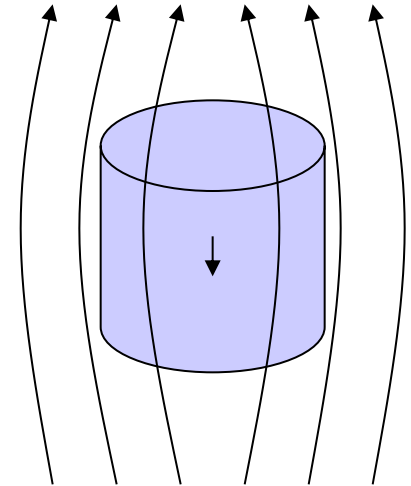
Martin Valldor

IBM-Ahmed

# Rückblick

## auf Diamagnetismus

- Gepaarte Elektronen erzeugen im B-feld ein eigenes Magnetfeld was dem äusseren entgegengesetzt ist.
- Schwacher, temperaturUNabhängiger Effekt
- Der Effekt kann Anisotropie aufweisen
- Die diamagnetische Suszeptibilität ( $\chi$ ) ist bislang nicht möglich völlig vorherzusagen – nur empirische Daten stehen zur Verfügung.

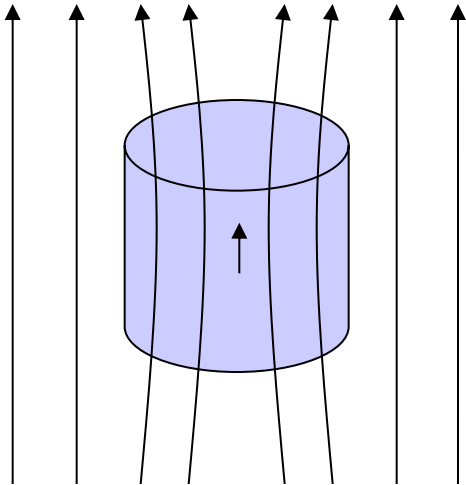


# Paramagnetismus

ungepaarte Elektronen ohne Wechselwirkungen mit anderen desgleichen

# Paramagnetische Suszeptibilität $\chi_{\text{para}}$

$$\chi = M/H$$

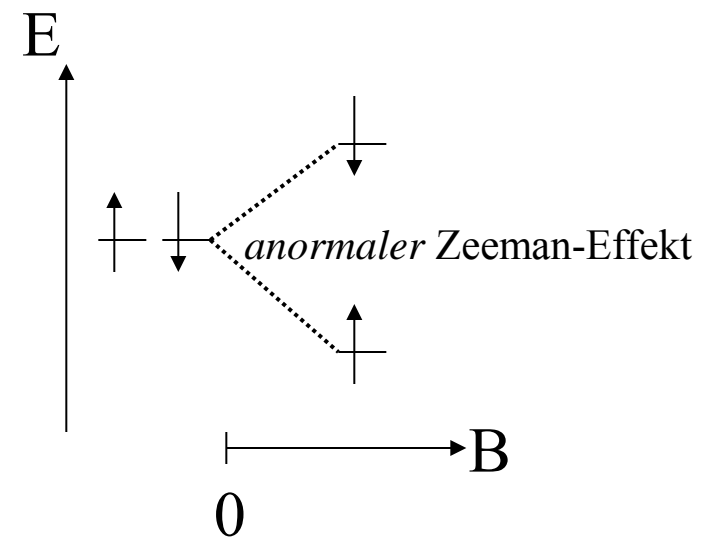
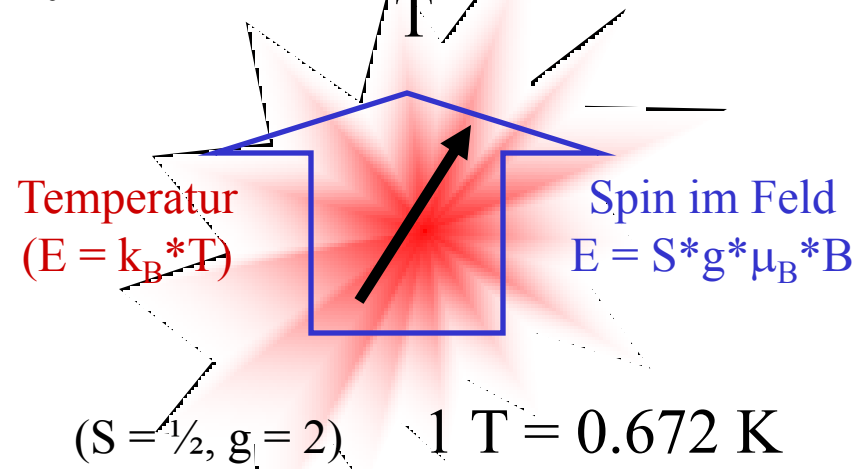
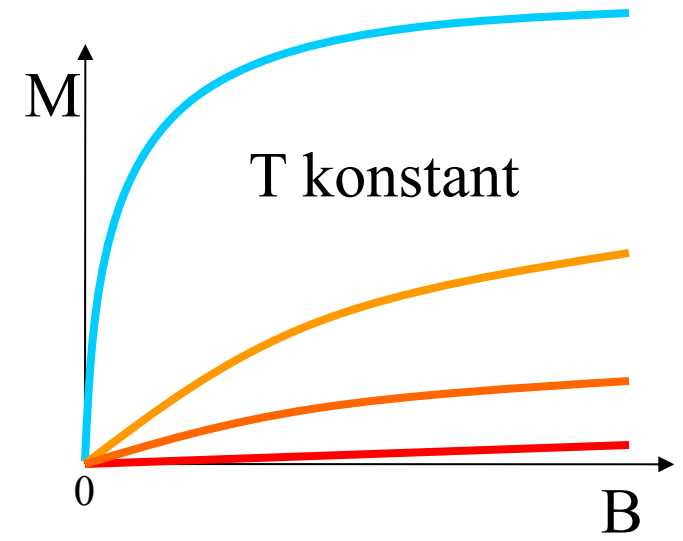
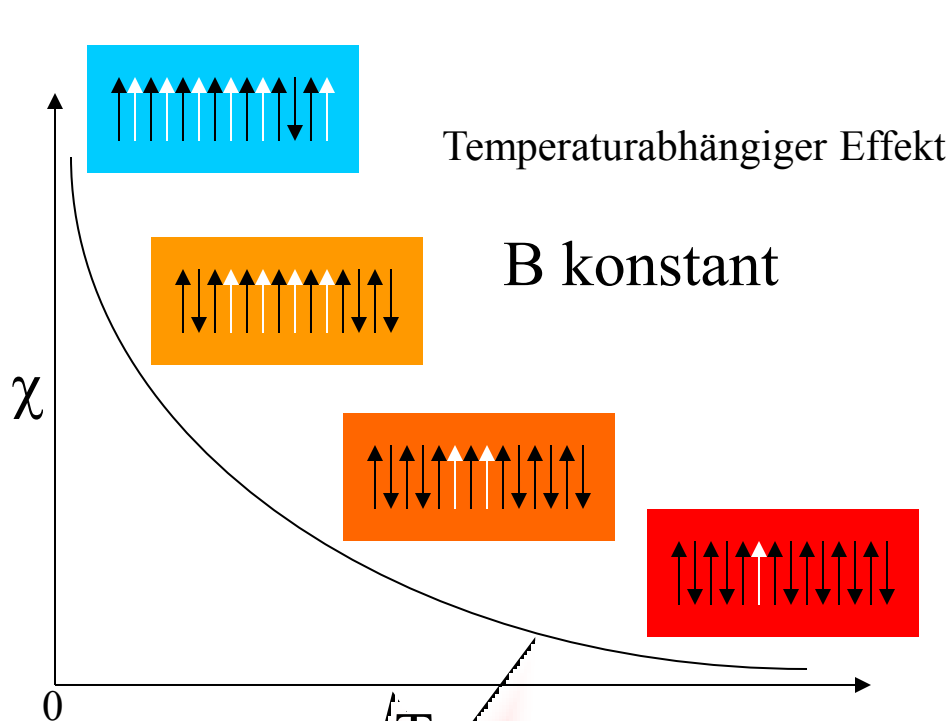


z.B. Al, Na, Ti, V

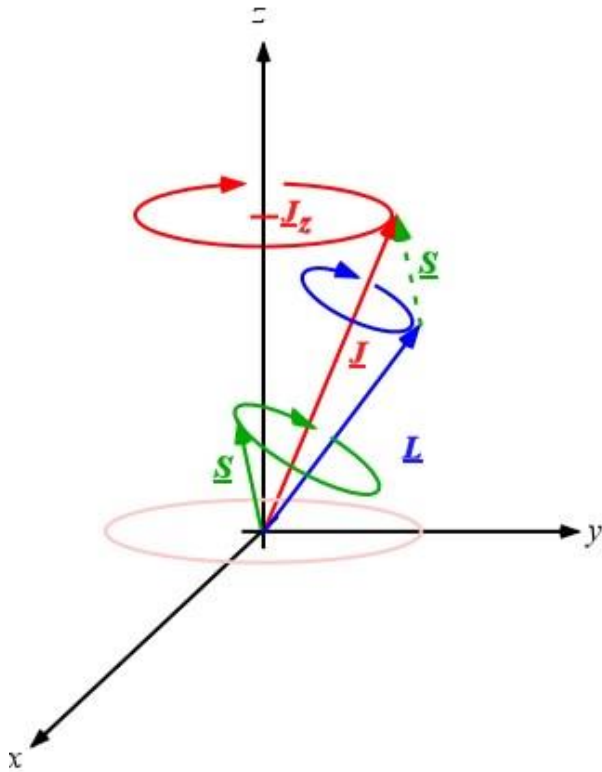
Paramagnetismus  
 $\chi_{\text{para}} = 0 \text{ bis } +10^{-2}$

Diamagnetismus  
 $\chi_{\text{dia}} = -1 \text{ bis } -10^{-6}$

# Wie verhält sich ein Paramagnet



# Landé-Faktor (g)



$$g_J = 1.5 + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

$$J = S + L$$

Freies Ion ( $S=0$ )    Ion im Festkörper: d-Element ( $L=0$ )

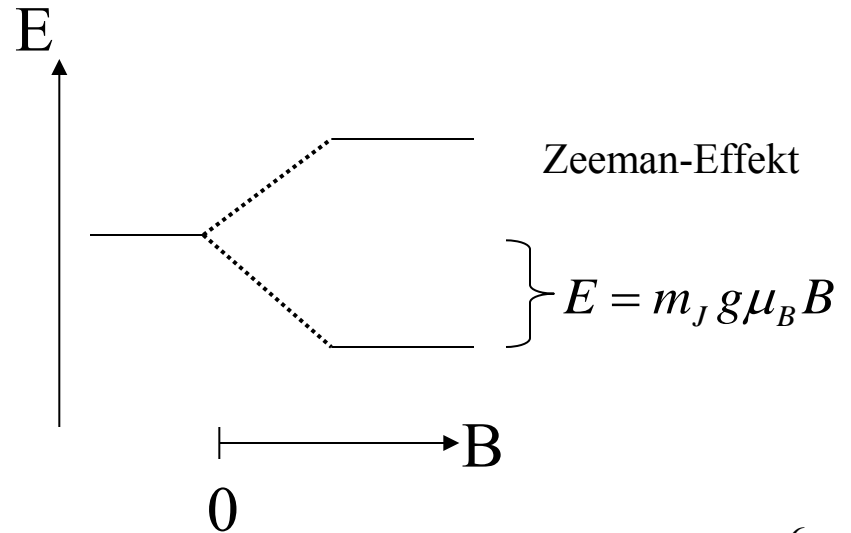
Oft zitiert als  $g = 2.0023$

Magnetisches Moment

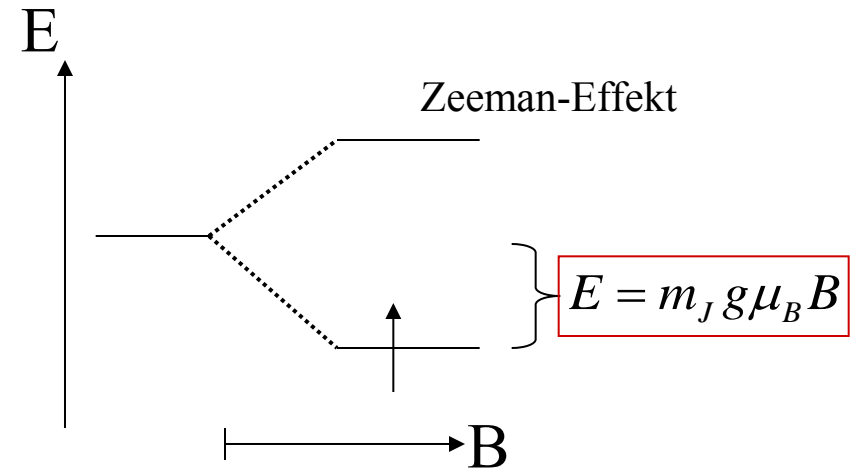
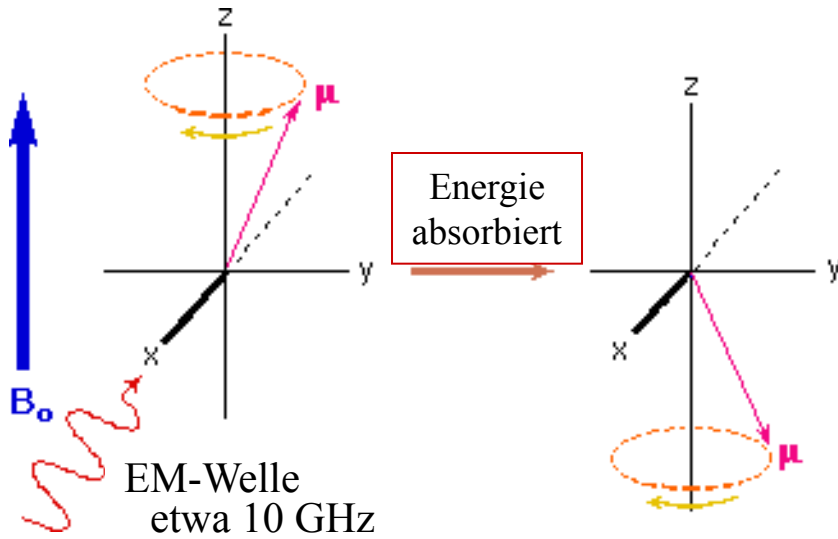
$$\mu = \gamma \hbar J = -g \mu_B J$$

gyromagnetischer Faktor

$$\hbar J = \hbar S + \hbar L$$

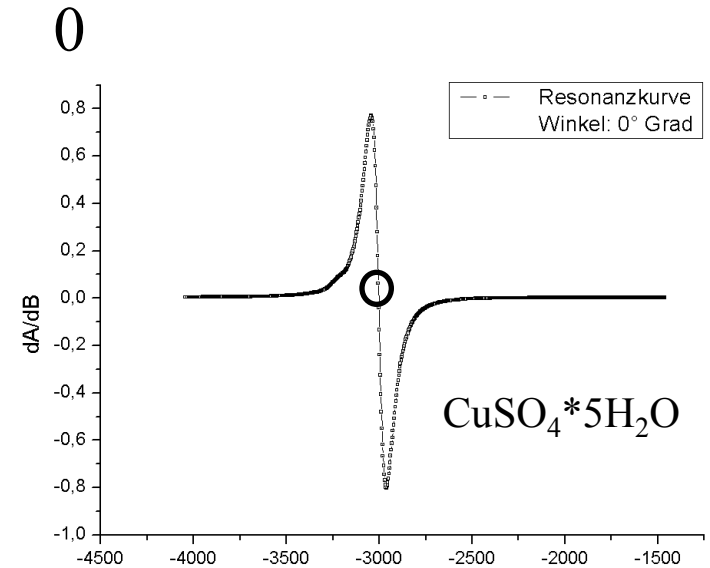
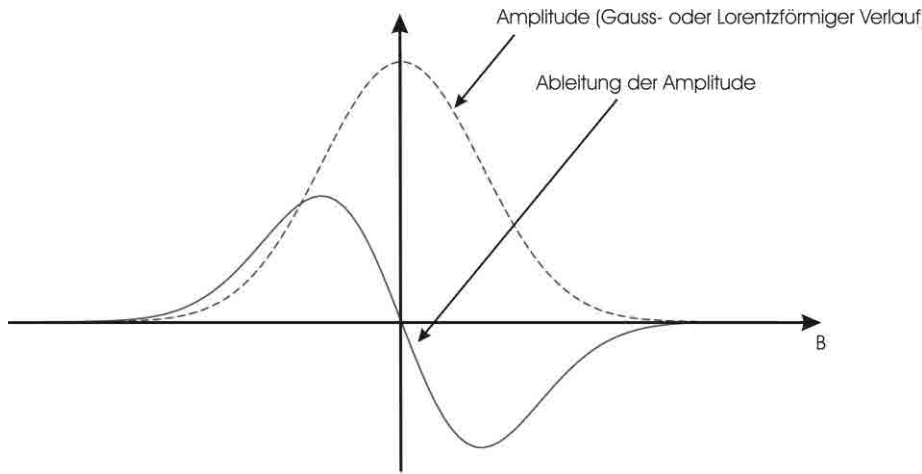


# EPR (ESR)



Festgelegt – sehr genau

$$h\nu = m_J g \mu_B B$$



Warum GHz? Mit welchen Energien arbeiten wir?

$$g = 2 \cdot \frac{6.626176 \times 10^{-34} \cdot 9.48192 \times 10^9}{\frac{1}{2} \cdot 9.274078 \times 10^{-24} \cdot 0.3002} = 2.256 \quad 7$$

# Bahnmoment (L) oder nicht?

Bei 3d-Elementen ist das Bahnmoment (e-Masse) meistens ausgelöscht  
 – die nächste Nachbarn "stören" die Elektronenbewegungen.

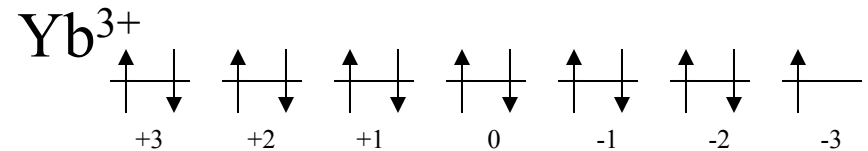
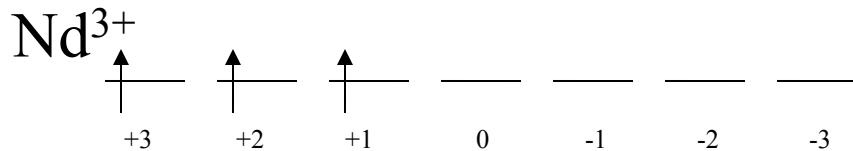
$$J = S \quad (L=0)$$

$$J = S \pm L$$

Bei 4f-Elementen ist das Bahnmoment (e-Masse) meistens voll ausgeprägt  
 – die 4f Schale ist zum Teil von anderen Elektronen abgeschirmt.

Wann ist dann +L oder -L?

$$J = S - L$$



$$S = 3/2$$

$$L = 6$$

$$J = 3/2 - 6 = |9/2|$$

$$S = 1/2$$

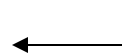
$$L = 3$$

$$J = 1/2 - (-3) = |7/2|$$

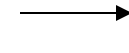
Paramagnetisches Moment

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_B} = g_J \sqrt{J(J+1)}$$

$$3.62 \mu_B$$



$$4.54 \mu_B$$



$$3.3-3.7 \mu_B$$

$$g_J = 1.5 + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

$$4.5_8 \mu_B$$



# Magnetisierung von Paramagneten

vereinfacht

1 T = 0.672 K

Brillouinfunktion:

$$\frac{M}{M_s}(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{y}{2J}$$

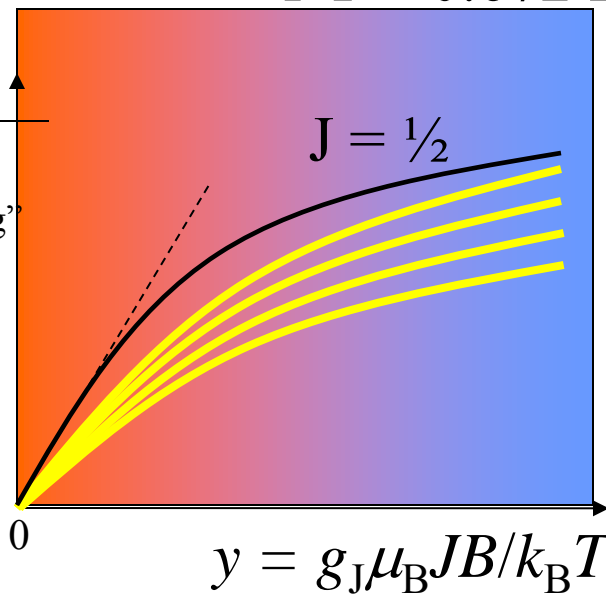
für  $y \ll 1$  ( $\chi \ll 1$ )

„wieviel von der Sättigung“

$$\frac{M}{M_s}(y) = \frac{(J+1)y}{3J} + A(y^3)$$

$M/M_s$

$$M_s = ng_J \mu_B J$$



$$y = g_J \mu_B JB / k_B T$$

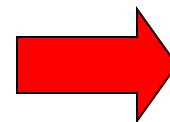
„Feld/Temp“

$$\chi = \frac{M}{H} \approx \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{\mu_0 M_s (J+1)y}{3JB} = \frac{\mu_0 (ng_J \mu_B J)(J+1)(g_J \mu_B JB / k_B T)}{3JB} =$$

$$= \frac{\mu_0 ng_J g_J \mu_B \mu_B JJ(J+1)B}{3JBk_B T} = \frac{\mu_0 ng_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T}$$

Anzahl Spin

Def.  $\mu_{eff} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$



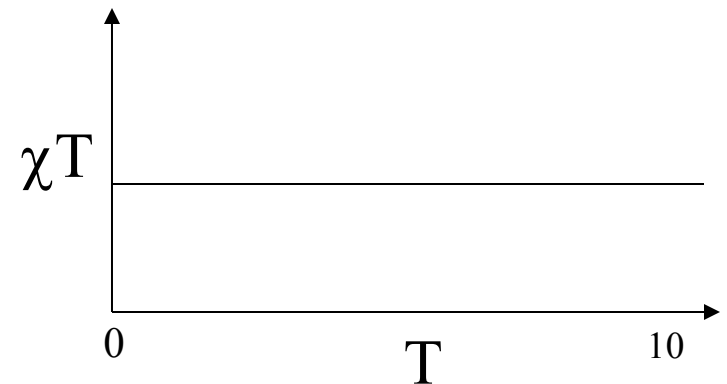
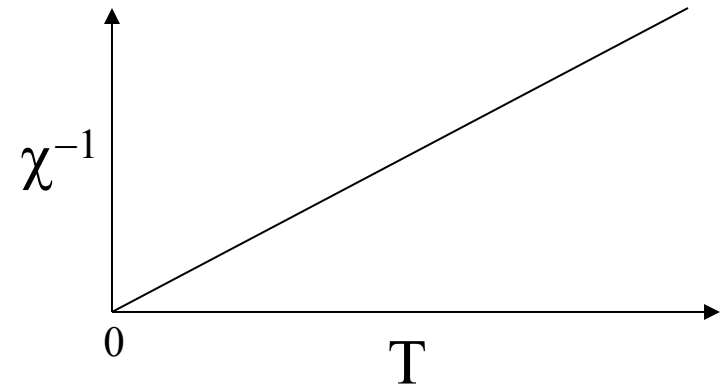
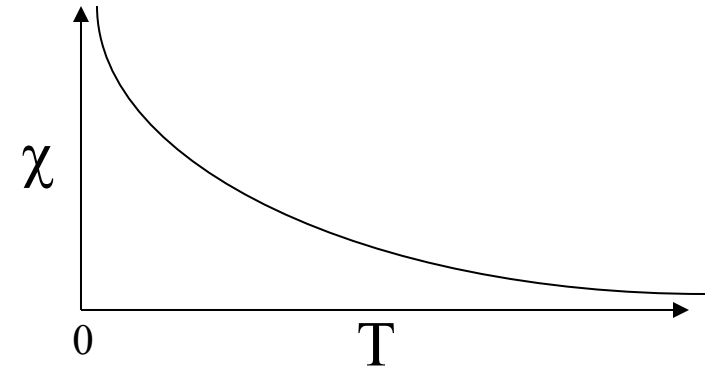
$$\chi = \frac{n \mu_0 \mu_{eff}^2}{3k_B T}$$

# Curie Paramagnetismus

$$\chi = \frac{n\mu_0\mu_{eff}^2}{3k_B T} = C \frac{1}{T} \quad \chi^{-1} = C^{-1}T$$

$y = kx + m$

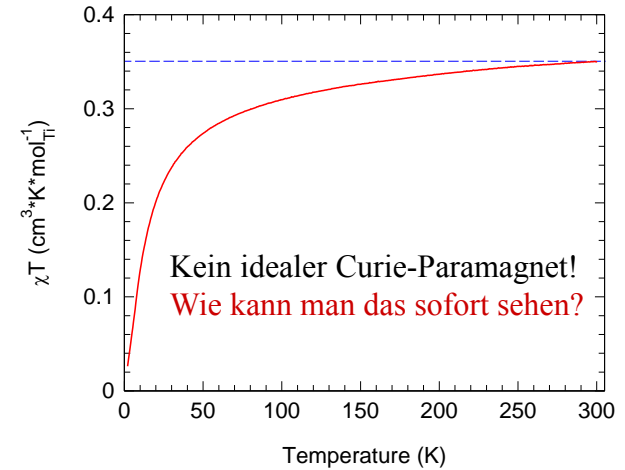
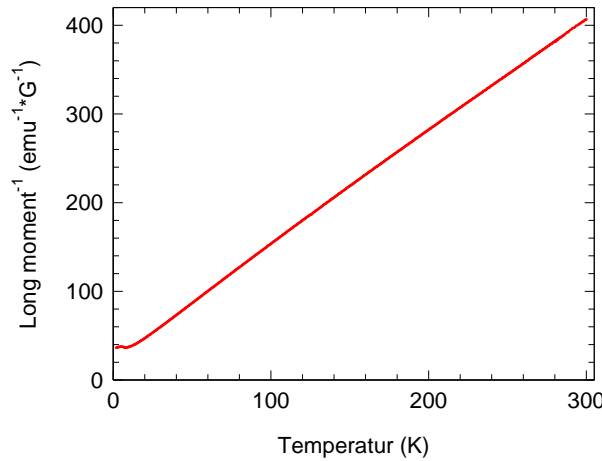
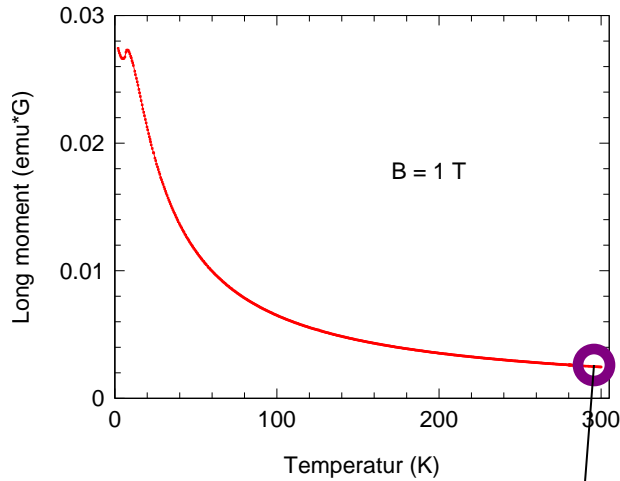
$$\mu_{eff} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$$



Und... wie sieht ein reeler Fall aus?



# Das Magnetische Moment vom Gerät



”long moment” = 0.00245982 [cm<sup>3</sup>\*Gauss]

Gemessen bei 1 T = 10<sup>4</sup> Gauss

Kristall vom Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (M = 492.27 g/mol) wiegt 0.052 g

Das Moment ist dann:

$$(0.00245982/10000) * 1000 / (0.052/492.27) / 6.022 * 10^{23} \text{ Am}^2 =$$

emu                      in Am<sup>2</sup>                      pro mol                      pro Formeleinheit

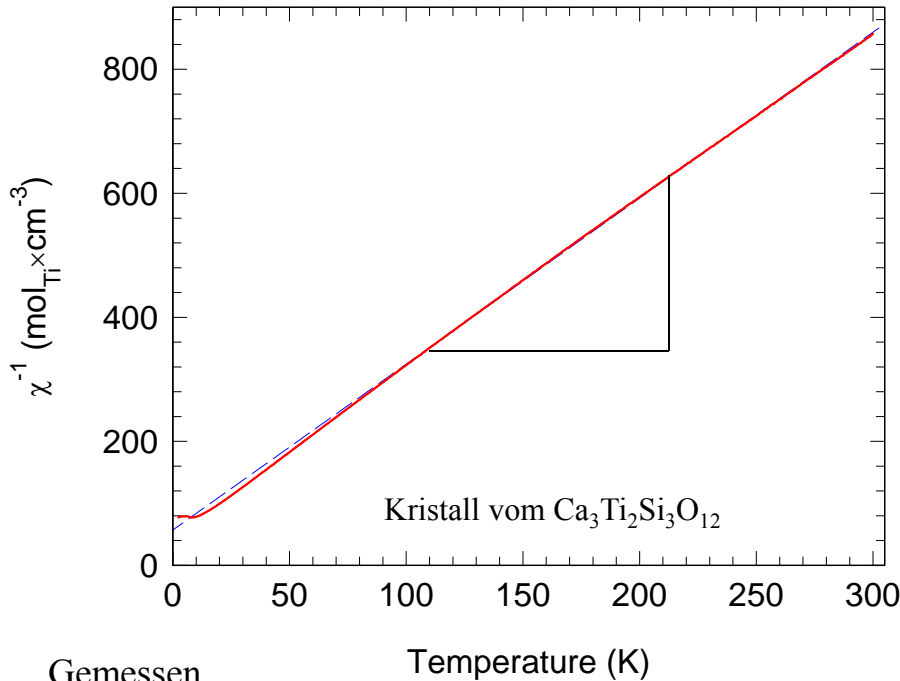
Das magnetische Moment eines Elektrons:

$$\mu_B = 9.274078 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2 \text{ (J/T)}$$

$$= 3.8654 * 10^{-24} \text{ Am}^2 = 0.4168 \mu_B \text{ (2 Ti}^{3+}\text{)}$$

Ist das glaubwürdig?

# Das Magnetische Moment aus der Suszeptibilität



Gemessen

$$\chi = \frac{\text{Longmoment}}{B \times \left(\frac{m}{M}\right)} = \frac{(\text{cm}^3 \times \text{Gauss})}{\text{Gauss} \times \text{mol}} = \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Eingestellt      Eingewogen

$$\chi = \frac{N_A \mu_B^2 \mu_{\text{eff}}^2}{3k_B T} \rightarrow \mu_{\text{eff}} = 2.83 \sqrt{\chi T}$$

$$\chi^{-1} = \left(\frac{2.83}{\mu_{\text{eff}}}\right)^2 T$$

$$y = kx$$

$$\delta\chi^{-1}/\delta T = 2.63$$

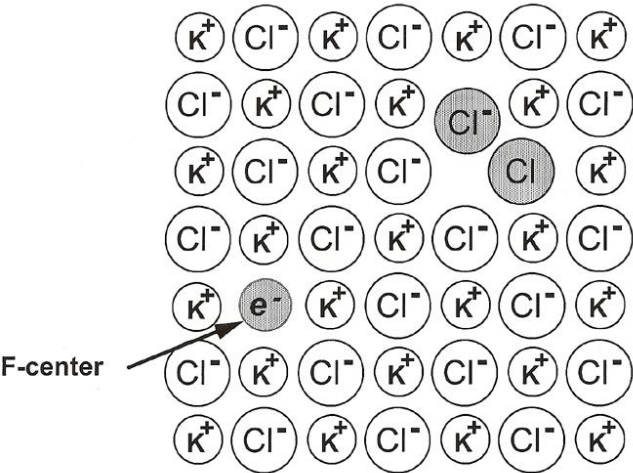
$$\mu_{\text{eff}} = \frac{2.83}{\sqrt{2.63}} = 1.745 \mu_B$$

Teoretischer Wert:  $g\sqrt{J(J+1)} \approx g\sqrt{S(S+1)} = 2\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)} = 2\sqrt{0.75} = 1.732$

Warum?

Ist das hier ein echtes "Curie"-Verhalten?

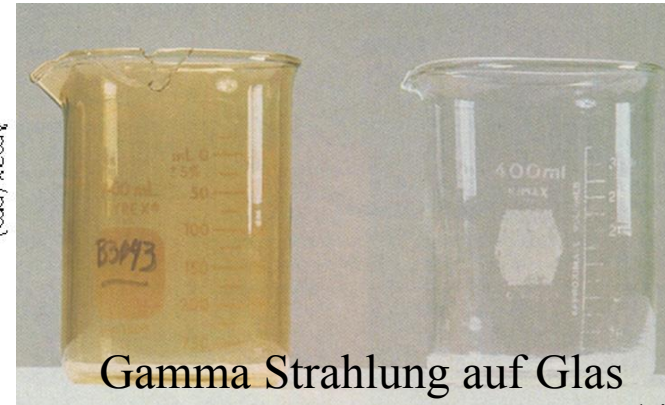
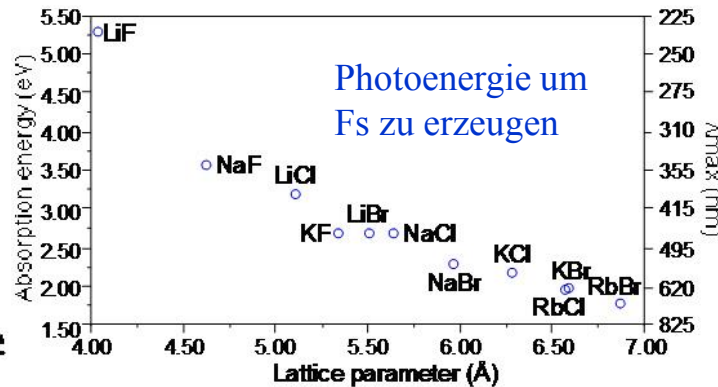
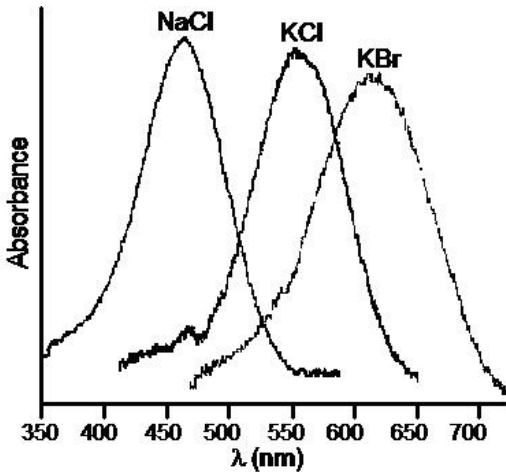
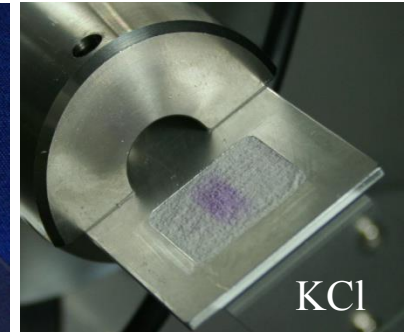
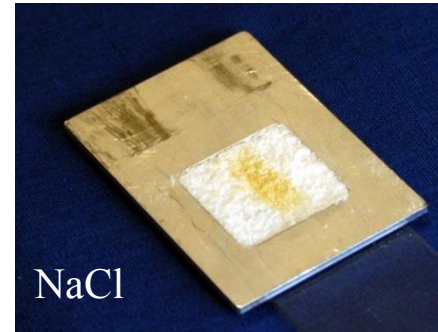
# Farbzentrum (F)



Defekte in der Struktur,  
wo Elektronen gefangen sind

F-Zentrum ist ein Elektron, gefangen in  
ein Anionvakans in einer ionischen Kristall  
 $\text{Cl}_2^-$  Paare gleichen die Ladung aus.

## Das elektron im F-Zentrum



# Paramagnetismus von F-Zentren

Beispiel LiF

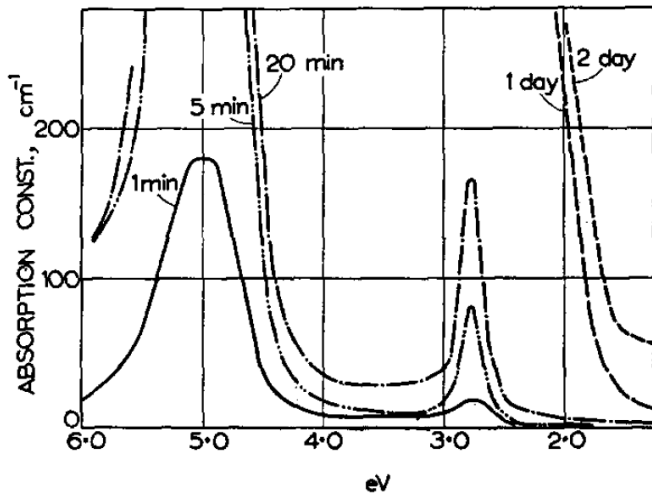


FIG. 3. Optical absorption curves for neutron-irradiated LiF.

Table 2. Neutron-irradiated LiF

Neutron irradiation time	Integrated neutron dosage (neutrons/cm <sup>2</sup> )	Number of magnetic centers (centers/cm <sup>3</sup> )
1 min	$3.0 \times 10^{13}$	$1.8 \times 10^{18}$
5 min	$1.5 \times 10^{14}$	$4.8 \times 10^{18}$
20 min	$6.0 \times 10^{14}$	$1.4 \times 10^{19}$
20 min	$6.0 \times 10^{14}$	$1.2 \times 10^{19}$
60 min	$1.8 \times 10^{15}$	$2.6 \times 10^{19}$
4 hr	$7.2 \times 10^{15}$	$4.2 \times 10^{19}$
1 day	$4.3 \times 10^{16}$	$8.7 \times 10^{19}$
2 days	$8.6 \times 10^{16}$	$8.3 \times 10^{19}$

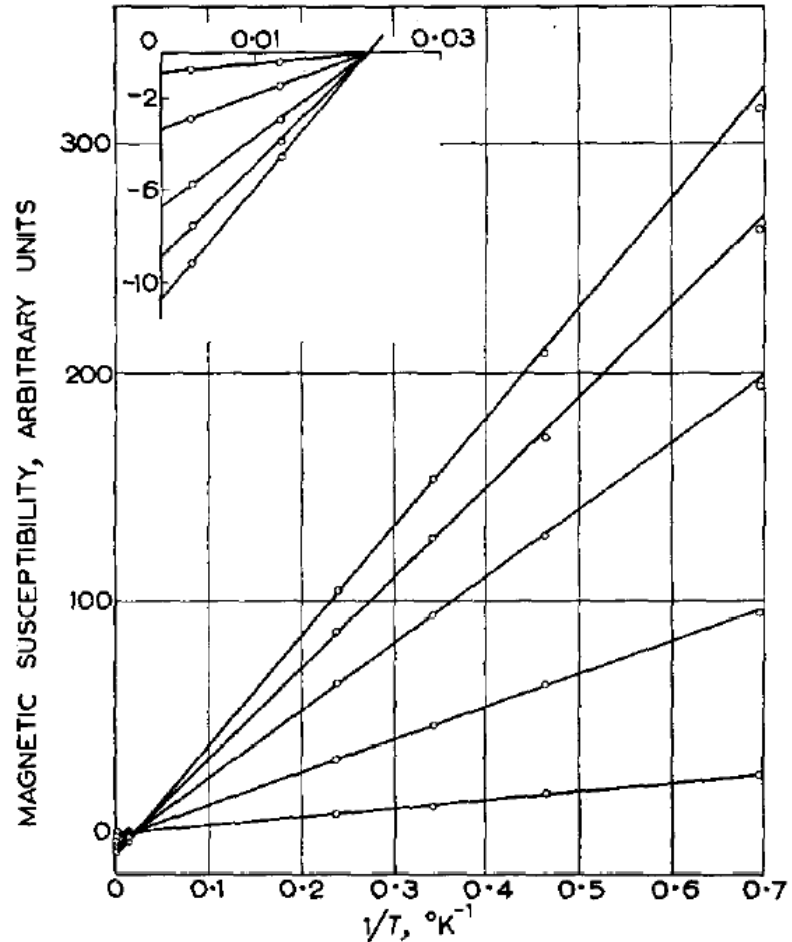
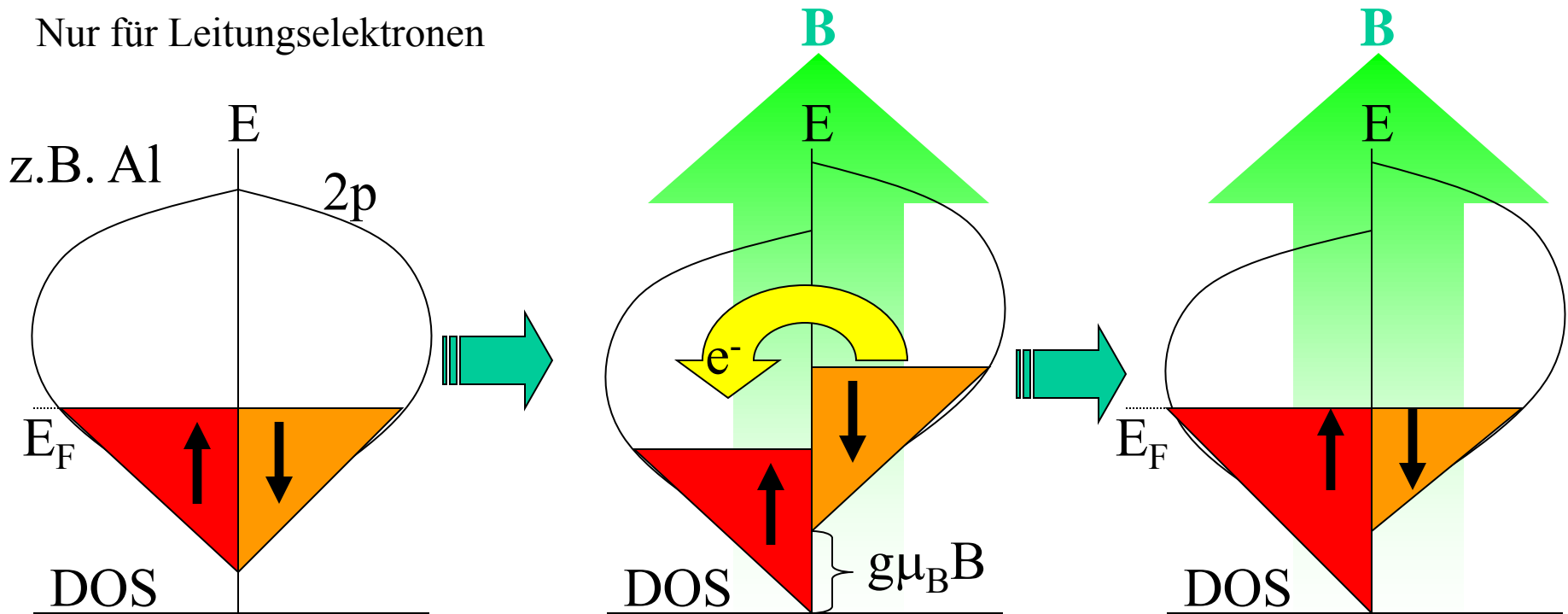


FIG. 5. Magnetic susceptibility as a function of  $1/T$  for the 2-day neutron dosage.

# Pauli-Paramagnetismus

Nur für Leitungselektronen



$$\chi_{\text{Pauli}} \ll 1 \quad \chi_{\text{Pauli}} = \frac{M}{H} \approx \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{3n\mu_0\mu_B}{gE_F} \quad n = n_{\text{para}} - n_{\text{anti}}$$

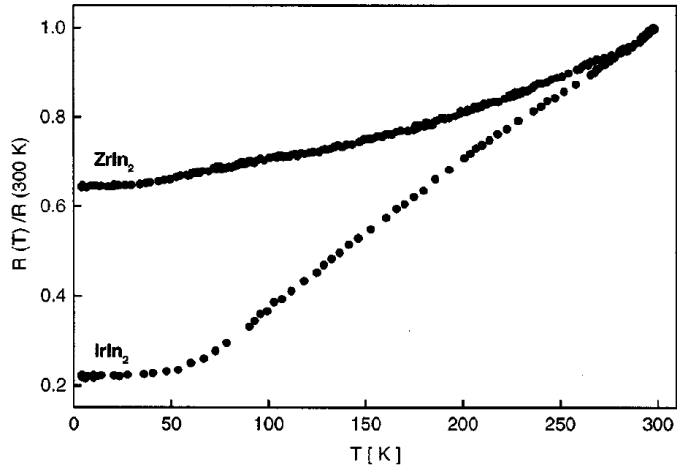
Metall	Elektr.Konfig.	$\chi_{\text{Pauli}}$ (cgs)
Al	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	22×10 <sup>-6</sup>
Na	[Ne]3s <sup>1</sup>	7.3×10 <sup>-6</sup>

TemperaturUNabhängig (teoretisch)  
Die Anzahl der Leitungselektronen  
spielt aber eine Rolle – **Wie denn?** 16

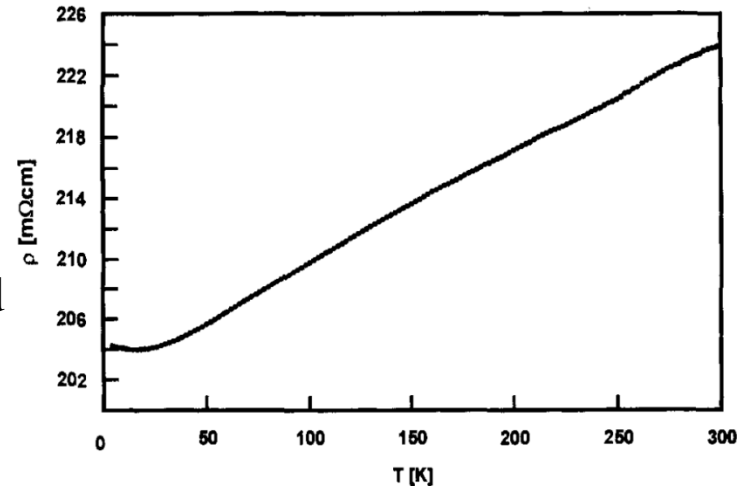


# Pauli-Paramagnete

Beispiele

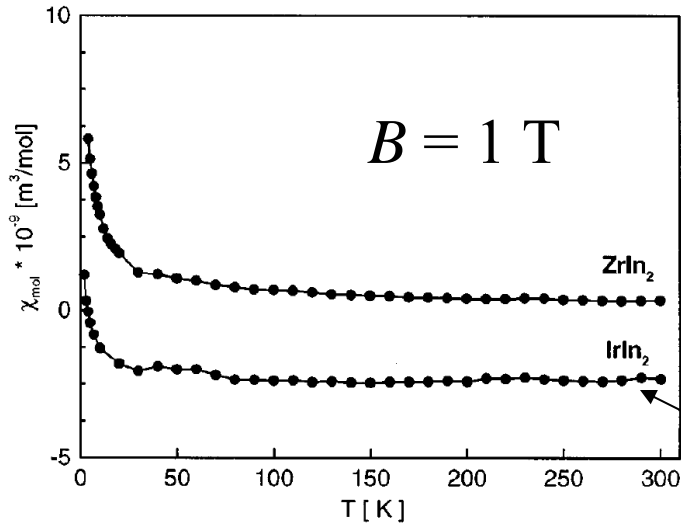


$\text{ZrIn}_2, \text{IrIn}_2$

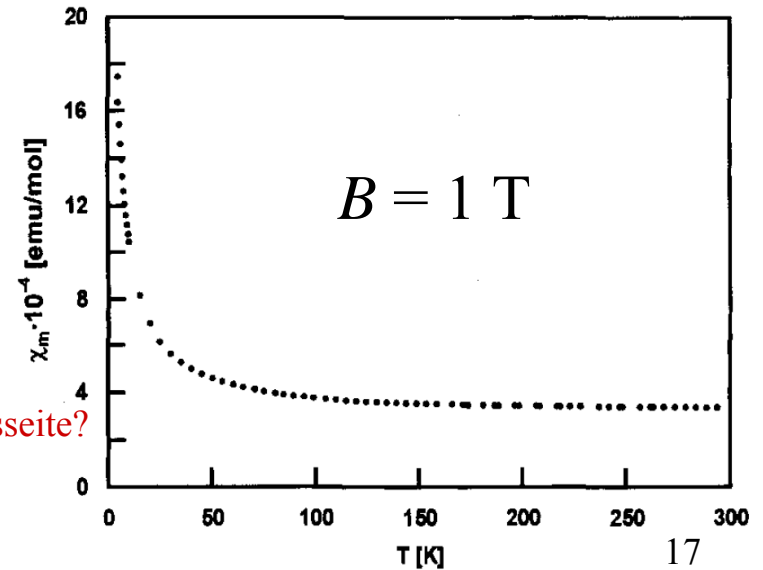


$\text{Sc}_2\text{Ni}_2\text{In}$

E-Widerstand  
=> Metalle



Warum auf Minusseite?



# Paramagnetische Gase

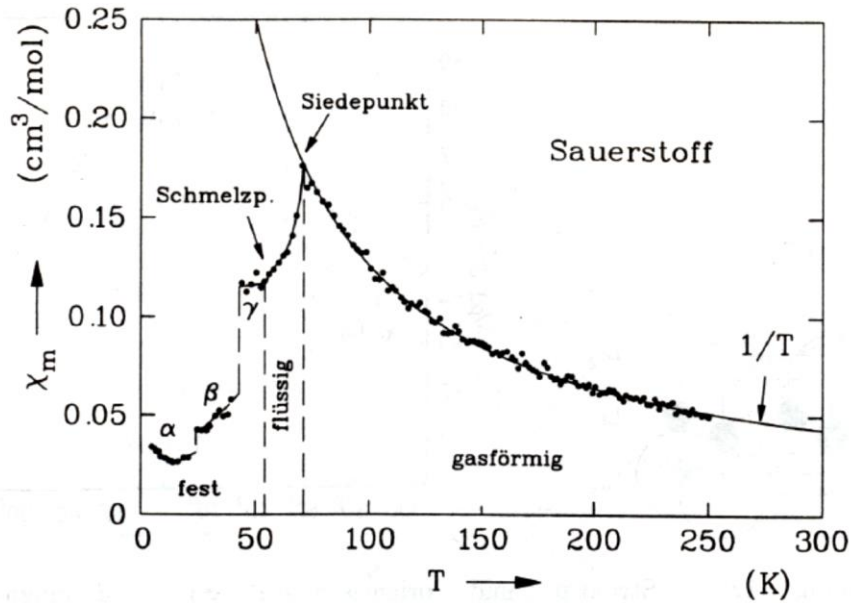
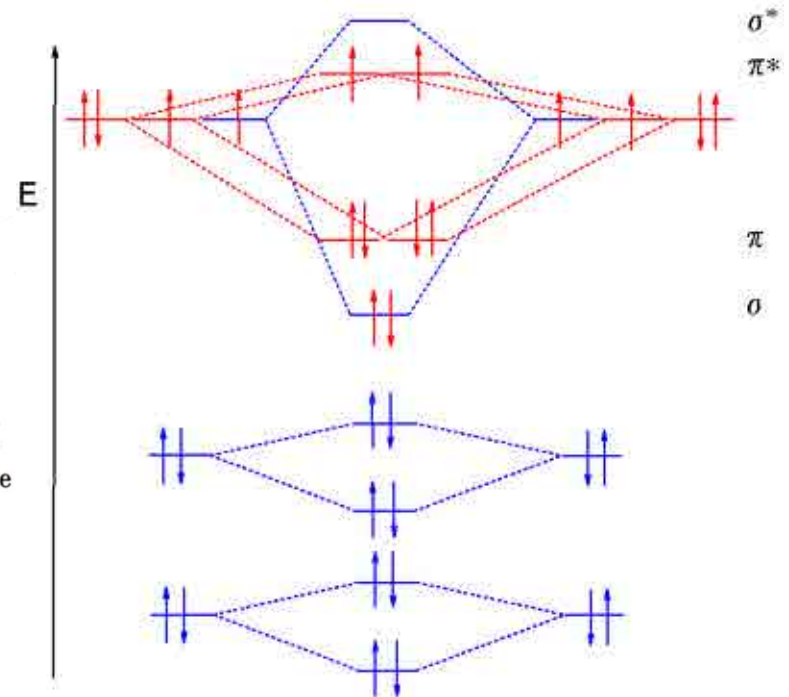


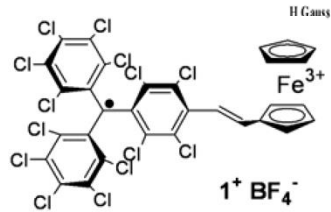
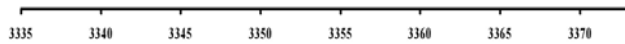
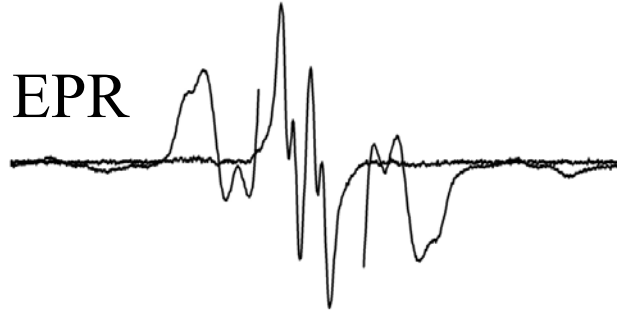
Abbildung 13: Molare Suszeptibilität von molekularem Sauerstoff  $O_2$ . Die durchgezogene Kurve stellt eine Anpassung des Curie-Gesetzes  $\chi = C/T$  dar.



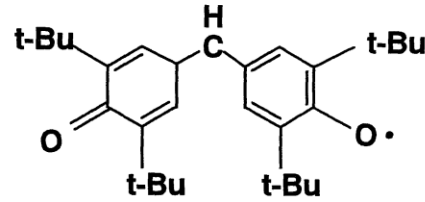
Auch NO ist paramagnetisch

# Paramagnetische Radikale

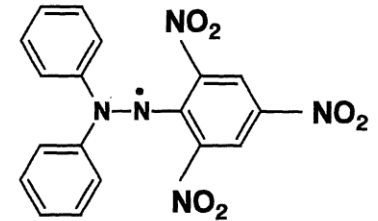
EPR



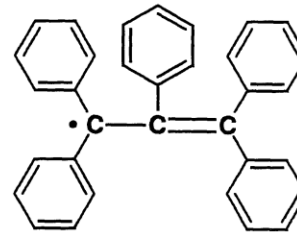
Christian Sporer et al. ARKIVOC 2005 (ix) 104-114



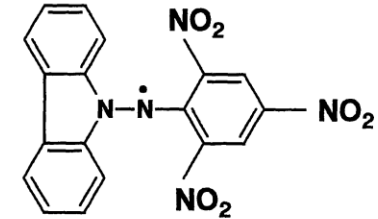
Galvinoxyl



DPPH

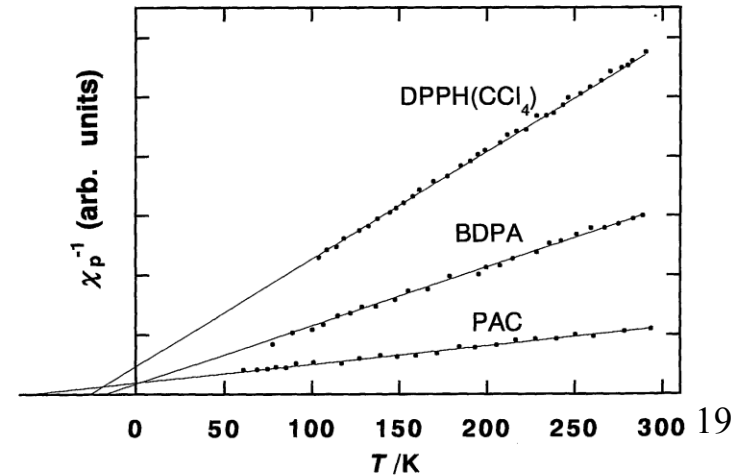
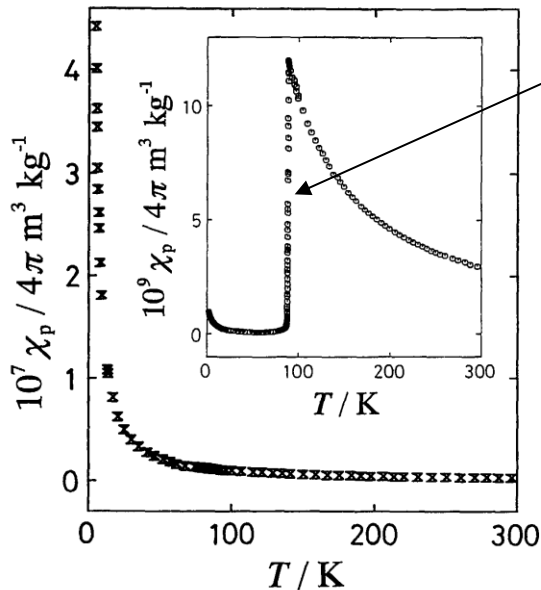
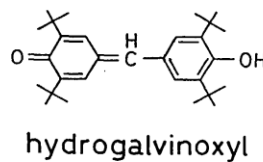
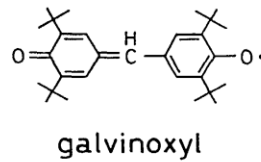


BDPA

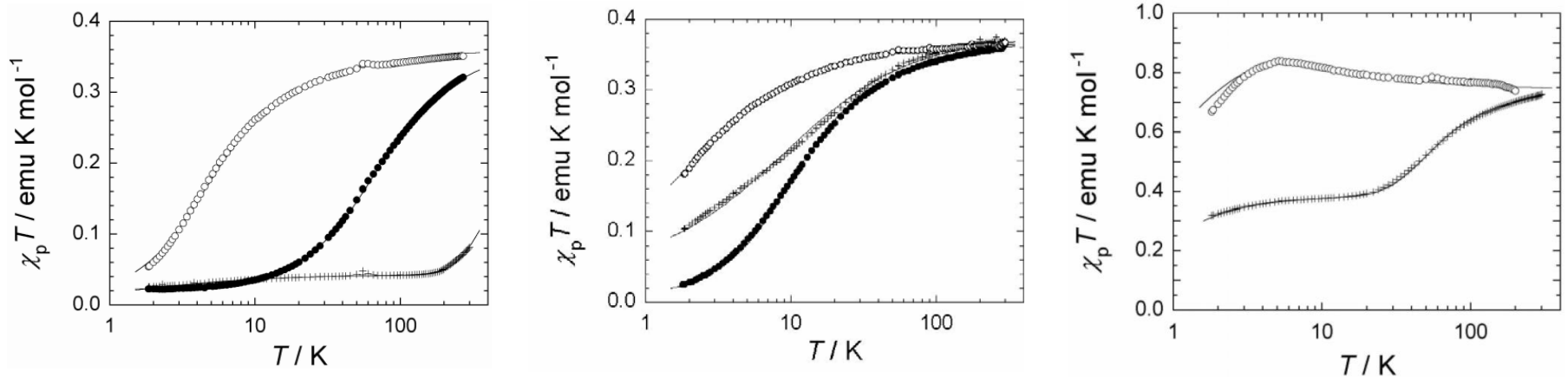


PAC

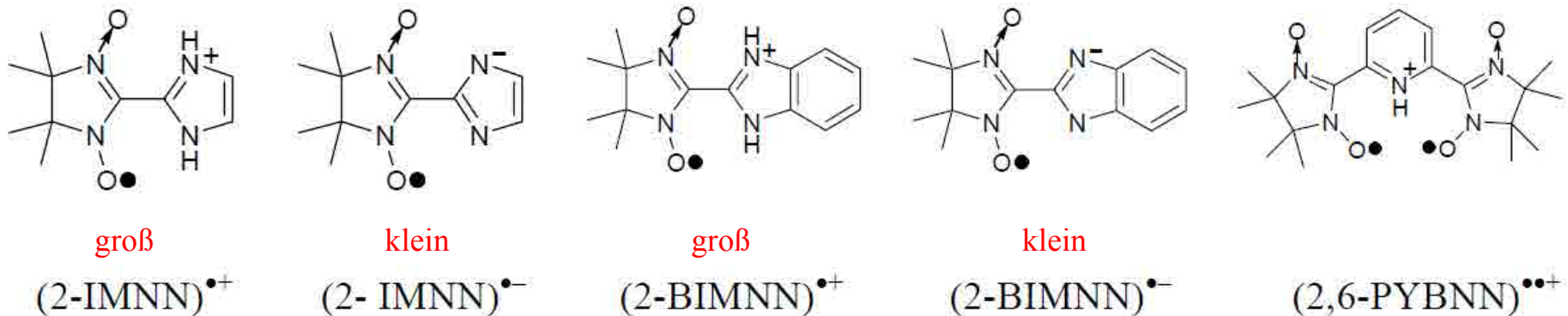
Was passiert?



# Paramagnetische Radikale



**Figure 2.** Temperature dependence of  $\chi_p T$  of a)  $\text{Li}^+(\text{2-BIMNN})^{\bullet-}$  (●),  $(\text{2-BIMNN})^{\bullet+}\text{Cl}^-$  (○) and  $(\text{2-BIMNN})^{\bullet+}\text{BF}_4^-$  (+), b)  $\text{Li}^+(\text{2-IMNN})^{\bullet-}$  (+),  $\text{Na}^+(\text{2-IMNN})^{\bullet-}$  (●) and  $(\text{2-IMNN})^{\bullet+}\text{Cl}^-$  (○), c)  $(\text{2,6-PYBNN})^{\bullet\bullet+}\text{Cl}^-$  (○) and  $(\text{2,6-PYBNN})^{\bullet\bullet+}$  (+). Solid lines represent theoretical fittings for each compound. Note the logarithmic scales of  $T$ .

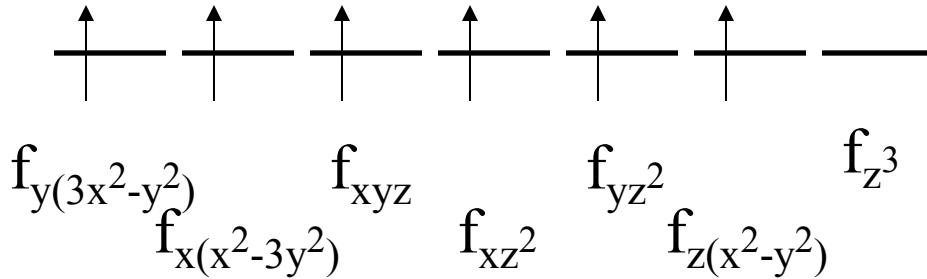


2-imidazolyl nitronyl nitroxide (2-IMNN)  
 2-benzimidazolyl nitronyl nitroxide (2-BIMNN)  
 pyridine-2,6-diylbis(nitronyl nitroxide) (2,6-PYBNN)

Warum wird das Signal manchmal größer/kleiner?

# Van Vleck Paramagnetismus

Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>2+</sup> (f<sup>6</sup>)



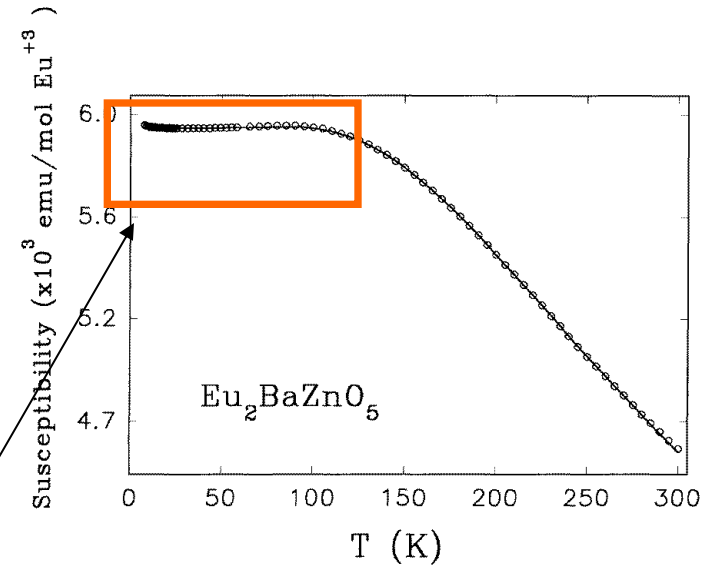
$$J_1 = S_1 + L_1$$

$$= 3 + (-3) = 0$$

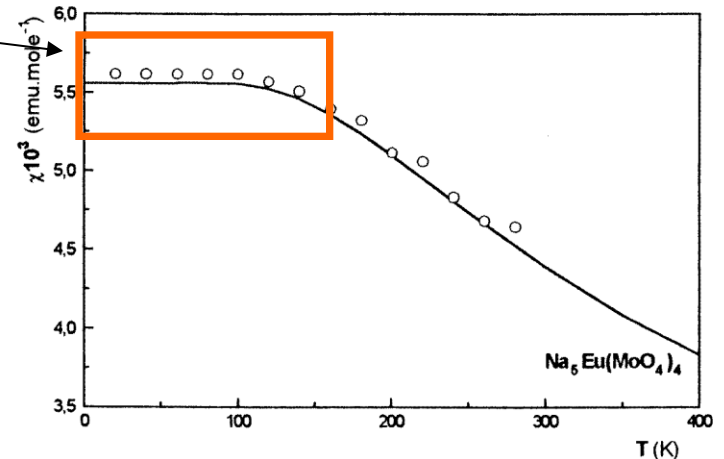
Wie können wir die positive Suszeptibilität erklären?

Grund: Quantenmechanik

TemperaturUNabhängig



G F Goya et al. J. Phys.: Condens. Matter **8** (1996) 8607–8612

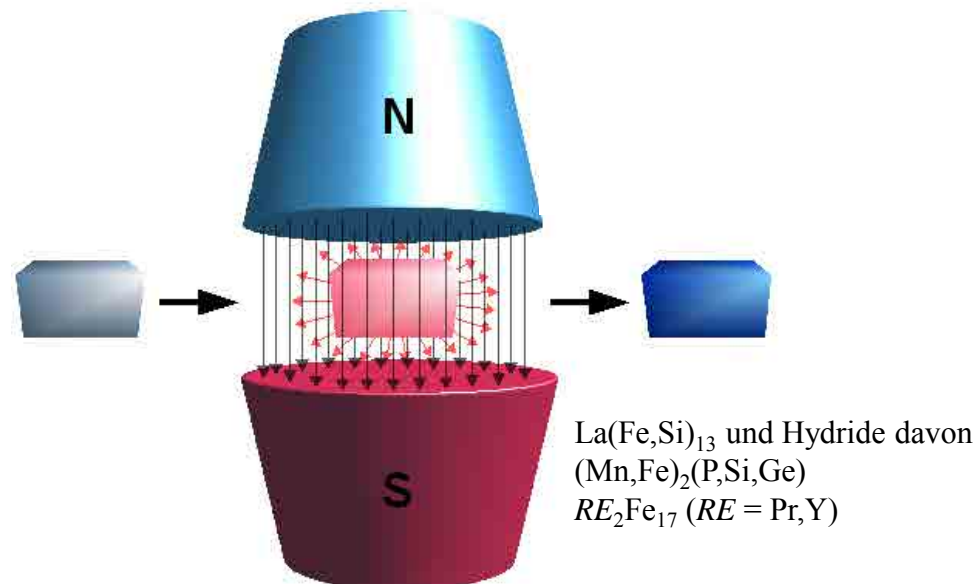
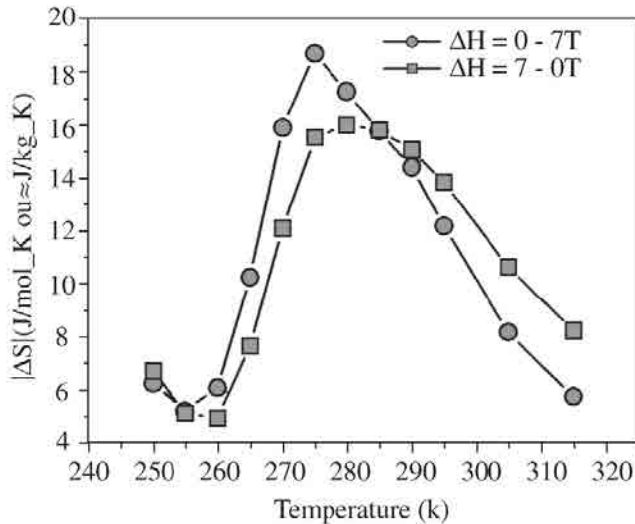
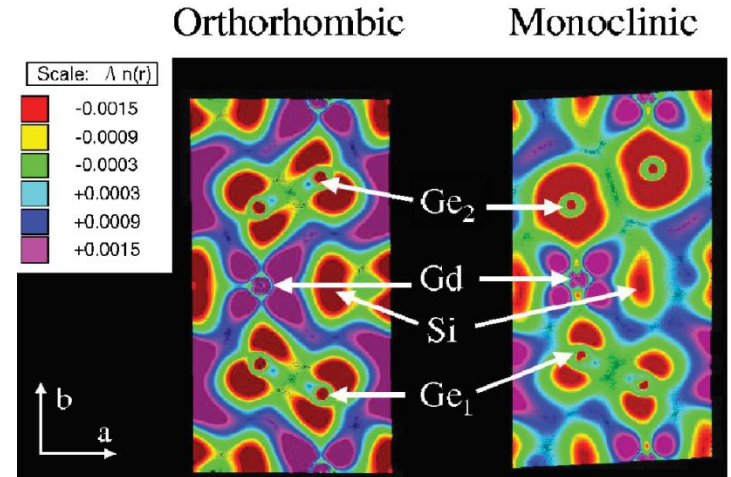
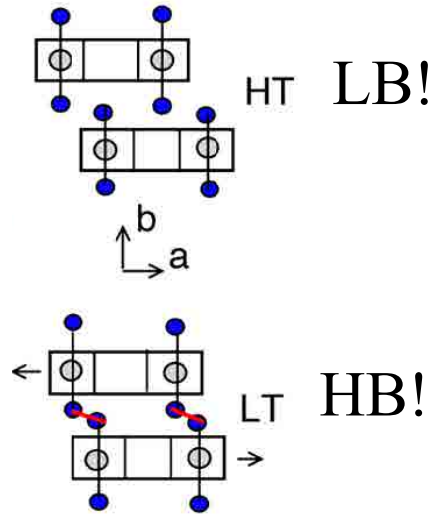
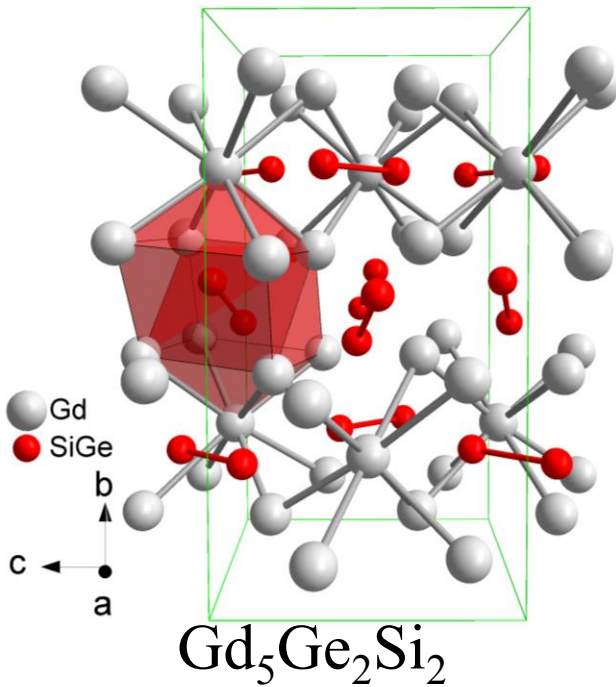


C. Cascales et al. J. Phys.: Condens. Matter **8** (1996) 6413–6424.

Gibt es auch andere Ionen die VV-PM aufweisen können?

# Anwendung vom PM

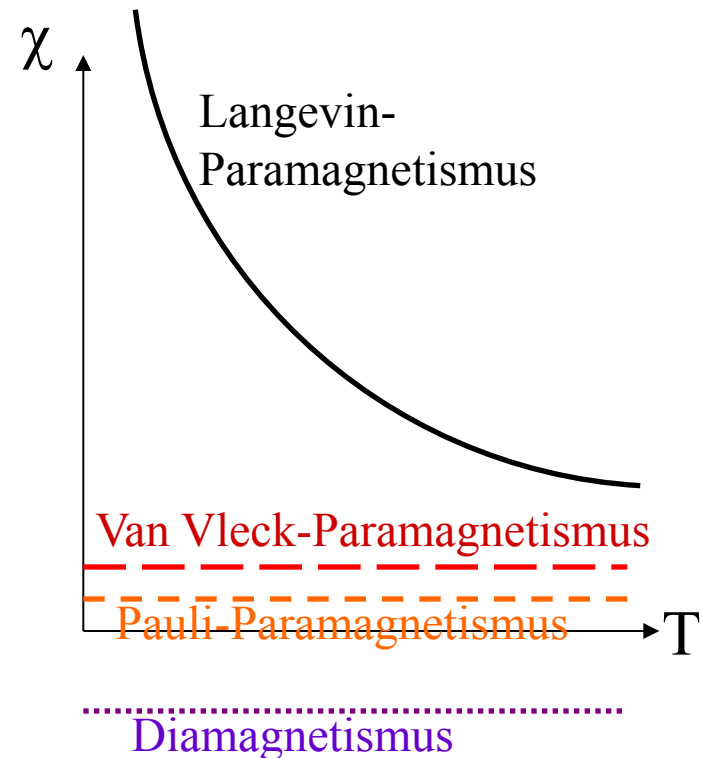
# Magnetokalorischer Effekt



Wie könnte man das benutzen?

# Zusammenfassung

- Langevin Paramagnetismus ist Temperaturabhängig.
- Im B-Feld kämpft Feld gegen Temperatur um die Ausrichtung der Spins.
- Landé-Faktor ist der Kopplung zwischen orbitales und spin-Moment.
- Paramagnetisch sind ungepaarte Elektronen – auch freie Radikale und F-Zentren in Kristallen.
- Pauli-Paramagnetismus ist die Polarisierbarkeit der Leitfähigen Elektronen (T-unabhängig).
- Van-Vleck-Paramagnetismus ist ein Quantenmechanischer Effekt, der verhindert dass  $J = 0$  Zustände trotz allem magnetisch sind (T-unabhängig).

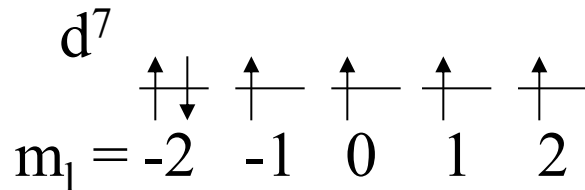


Nächste Woche (27.4.) geht es um die Analyse



# Russel-Saunders vs. J-J Kopplung

$$S + L = J$$



$$S = 3 * \frac{1}{2} = 3/2$$

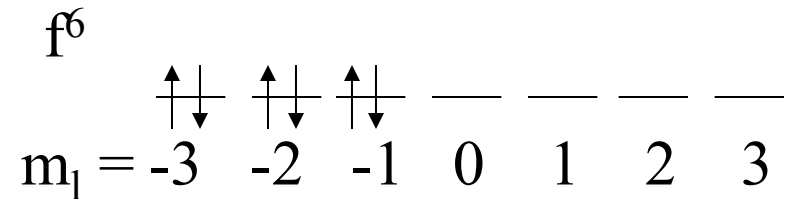
$$L = 3$$

$$J = S + (-L \text{ bis } L) = 3/2 \text{ bis } 9/2$$

für volle RS-Kopplung:

Hunds dritte (max J)  $J = 9/2$

$$J (= S + L)$$



jedes Elektron will für sich  
allein Hunds dritte erfüllen

$$1 \text{ e-} : J = -\frac{1}{2} + (-3) = -3.5$$

$$2 \text{ e-} : J = -\frac{1}{2} + (-3) = -3.5$$

geht aber nicht – Pauli Prinzip

$$2 \text{ e-} : J = +\frac{1}{2} + (-3) = -2.5$$

d.h.

$$S = 0!$$

Prop. zu  $Z^4$

u.s.w.