

Substanzen im Magnetfeld

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|----------|
| 1 | Aufgabenstellung | 2 |
| 2 | Allgemeine Grundlagen | 2 |
| 2.1 | Magnetisches Moment und Suszeptibilität | 2 |
| 2.2 | Zur Ursache magnetischer Momente | 2 |
| 2.2.1 | Diamagnetismus | 3 |
| 2.2.2 | Paramagnetismus | 3 |
| 2.2.3 | Konzentration | 4 |
| 2.2.4 | Beispiele für Suszeptibilitätswerte | 4 |
| 3 | Experimente | 4 |
| 3.1 | Zylindermethode nach Gouy | 4 |
| 3.2 | Steighöhenmethode nach Quinke | 5 |
| 4 | Anhang | 6 |
| 4.1 | Zur Theorie des Paramagnetismus | 6 |
| 4.1.1 | Zum atomaren Moment | 6 |
| 4.1.2 | Ausrichtung im Feld, Langevin-Funktion | 6 |
| 4.2 | Zur Steighöhen-Methode | 6 |
| 5 | Fragen | 7 |

1 Aufgabenstellung

1. Im inhomogenen Magnetfeld ist nach Gouy die Suszeptibilität einer diamagnetischen Substanz (Cu) zu bestimmen.
2. Mit der Steighöhenmethode wird die paramagnetische Suszeptibilität χ sowie χ_{mol} einer Mn^{2+} -Lösung bestimmt.
3. Bestimmung des magnetischen Momentes eines Mn^{2+} -Ions.

2 Allgemeine Grundlagen

2.1 Magnetisches Moment und Suszeptibilität

In den Maxwell'schen Gleichungen ist in der Materialgleichung für magnetische Felder

$$B = \mu_0 \mu H = \mu_0 H + J = \mu_0(1 + \chi)H \quad \text{mit} \quad \chi = \frac{\Delta m^*/V}{\mu_0 \Delta H} = \frac{\Delta J}{\mu_0 \Delta H} \quad (1)$$

der Zusammenhang zwischen der Induktion B , der Feldstärke H , der Polarisation J , dem magnetischen Moment m^* , der Permeabilität μ und der Suszeptibilität χ gegeben. Die Größen μ und χ sind nur in Ausnahmefällen (z.B. bei diamagnetischen Stoffen) "Materialkonstanten", ansonsten abhängig von Feld, Temperatur und bei Kristallen auch von der Richtung u. a.. Unter der molaren Suszeptibilität versteht man

$$\chi_{mol} = \frac{\Delta m^*/(V/V_{mol})}{\mu_0 \Delta H} = \chi \cdot V_{mol} \quad . \quad (2)$$

Die potentielle Energie eines Magneten mit dem magnetischen Moment m^* im Feld H beträgt

$$W_{pot} = -\vec{m}^* \cdot \vec{H} = -m^* H \cos \vartheta \quad . \quad (3)$$

Für die Energiedichte w_{mag} im magnetischen Feld gilt

$$w_{mag} = \frac{1}{2} B H = \frac{1}{2\mu\mu_0} B^2 = \frac{\mu\mu_0}{2} H^2 \quad . \quad (4)$$

Die magnetische Energiedichte entspricht einer mechanischen Zug-Spannung (σ ; s. Maxwell'scher Spannungstensor) längs der Feldlinien ($w_{mag} = \sigma = dF/dA$). Im Falle, daß die Normale der Grenzfläche zweier Medien senkrecht zum Feld orientiert ist, herrscht zusätzlich eine Druckspannung in Normalenrichtung.

Die auf einen magnetischen Dipol mit dem Moment m^* im inhomogenen Feld ausgeübte Kraft F ist mit dem Feldgradienten gegeben zu

$$|\vec{F}| = |\vec{m}^*| |\text{grad } H| \quad . \quad (5)$$

2.2 Zur Ursache magnetischer Momente

Die magnetischen Momente der Stoffe sind eng mit den Elektronen verknüpft und nur in einfachen Fällen quantentheoretisch zu berechnen. In der Theorie wird unterschieden zwischen dem:

- a. **lokalisierten Modell** für freie Atome (z.B. Mn-Lösung) und Isolatoren sowie
- b. dem Bändermodell für Metalle.

2.2.1 Diamagnetismus

Die diamagnetischen Momente sind qualitativ durch Induktionsvorgänge in gewisser Analogie zum induzierten Strom in einem supraleitenden Ring (Abb. 2 b) zu verstehen und daher nach der Lenzschen Regel der Normalkomponente ΔB_n entgegengerichtet. (Abb. 1 c)

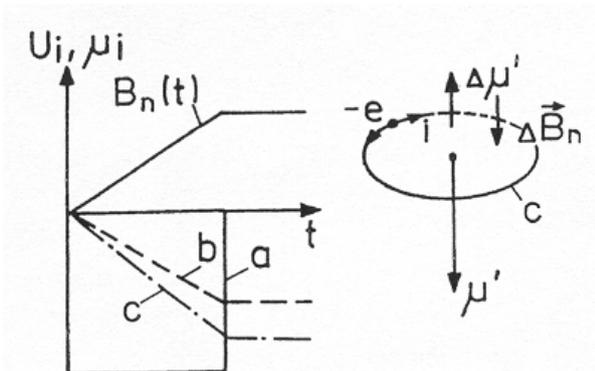


Abb. 1: Induzierter Strom in einem kreisförmigen Leiter.
a. Normal-Leiter; b. Supraleiter; c. kreisendes Elektron. $B_n(t)$ gegeben.

2.2.2 Paramagnetismus

Diesen diamagnetischen Momenten überlagert sich für Atome, bei denen die Summe aller Bahn- (\vec{L}) Drehimpulse und Spins (\vec{S}) nicht gleichzeitig verschwinden, z.B. bei Elementen mit ungeraden Elektronenzahlen oder nicht abgeschlossenen inneren Elektronenschalen (Übergangsmetalle, Seltene Erden), das meistens stärkere paramagnetische Moment mit positivem Vorzeichen. Zur Berechnung **im lokalisierten Modell** muß

1. das Moment des einzelnen Atoms (Moleküls, Ions) bestimmt und
2. untersucht werden, wie sich die atomaren Momente (μ') im Magnetfeld (H) unter dem Einfluß der Wärmebewegung ausrichten.

1. Das atomare Moment: ergibt sich i. a. über den Bahndrehimpuls (L) und Spin (Eigendrehimpuls, S) der Elektronen und den daraus resultierenden Gesamtdrehimpuls (J^*). Daraus folgt das magnetische atomare Gesamtmoment (μ') und die effektive Zahl der Bohrschen Magnetonen (p_{eff}) quantentheoretisch für Mangan oder Mn^{2+} -Ionen:

$$\mu' = p_{eff} \mu_B = g \sqrt{J^*(J^* + 1)} \mu_B = 5,9 \mu_B \quad (6)$$

mit $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$ als Bohrsches Magneton; g = Landè-Faktor (für Mn: $g = 2$); J^* = Gesamtdrehimpuls des Atoms (Mn: $J^* = S = 5/2$, s. Anhang).

2. Ausrichten im Feld: Im äußeren Magnetfeld H werden diese atomaren magnetischen Momente μ' in Konkurrenz mit der Wärmebewegung teilweise ausgerichtet (in gewisser Analogie der Wirkung der Schwerkraft beim Sedimentationsgleichgewicht, wobei einer Lage aller Teilchen auf der Erdoberfläche oder der idealen Ausrichtung ($\bar{\vartheta} = 0$) entspräche). Für höhere Temperaturen und technisch erreichbare Felder ($\mu_0 \mu' H \ll kT$) gilt in klassischer Näherung für die paramagnetische Suszeptibilität

$$\chi = \frac{J}{\mu_0 H} = \frac{1}{\mu_0 H} \frac{J_\infty x}{3} = \frac{n \mu_0^2 \mu'^2 H}{3kT \mu_0 H} = \frac{n \mu_0 \mu'^2}{3kT} = \frac{C}{T} = n p_{eff}^2 K^* \quad (7)$$

mit $C = \chi T = n p_{eff}^2 \mu_B^2 / 3k\mu_0$ als Curiekonstante, n = Anzahl der Atome pro m^3 , dem Sättigungswert $J_s = J_\infty = n \mu_0 \mu' = n \mu_0 p_{eff} \mu_B$.

Damit läßt sich aus χ das atomare magnetische Moment berechnen:

$$\mu' = p_{eff} \mu_B = \sqrt{\frac{\chi}{n K^*}} \mu_B \quad (8)$$

Für die Auswertung wurde für $T = 293 \text{ K}$ die Konstante K^* eingeführt:

$$K^* = \frac{\mu_0 \mu_B^2}{3kT} = 0,890 \cdot 10^{-32} \text{ m}^3.$$

2.2.3 Konzentration

Suszeptibilität χ und Konzentration n (Atome/m³) sind nach den Gln. (8;7) einander proportional. Zur Berechnung des atomaren Momentes aus χ - Messungen wird die Konzentration benötigt.

Eine 1 - molare Lösung enthält 1 Grammol pro Liter Lösung.

Sind z. B. 197,8 g des Salzes $\text{Mn Cl}_2 \cdot 4 \text{H}_2 \text{O}$ in einem Liter Lösung enthalten, so hat man eine 1 - molare Lösung mit $L_L = N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ Mn^{2+} - Ionen pro Liter Lösung. Allgemein wird die Masse m_s des Salzes der relativen Molekülmasse M_s im Volumen V_W Wasser ($\rho_W = 1$) gelöst, was eine Lösung mit der Dichte ρ_L ergibt. Von den beiden folgenden Varianten des Lösungsvorganges ist die zweite vorzuziehen:

1. Löst man einmalig die gegebene Salzmasse in der gegebenen Wassermasse, so benötigt man die Dichte ρ_L zur Bestimmung von V_L .
2. Löst man dagegen die gegebene Salzmasse zunächst in weniger Wasser und füllt dann mit Wasser auf, so kennt man sofort das Volumen der Lösung.

2.2.4 Beispiele für Suszeptibilitätswerte

Neben $\chi = \chi^V = \frac{d(m^*/V)}{\mu_0 dH}$ und der molaren χ_{mol} (s. Gl. 2) wird gelegentlich auch die massenspezifische Suszeptibilität

$\chi_\sigma = \frac{d(m^*/m)}{\mu_0 dH} = \frac{\chi}{\rho}$ angegeben.

Tab. 1: Suszeptibilitätswerte (Gase bei Normaldruck)

| Stoff | Temp. K | Art | $10^6 \chi$ | $10^{12} \chi_{mol}$ m ³ /mol | $10^9 \chi_\sigma$ m ³ /kg |
|-----------------------------------|------------|------|-------------|---|--|
| He | 293 | dia | | -1,9 | |
| Xe | 293 | " | -0,0018 | -43,0 | |
| Luft | 293 | para | + 0,4 | +9560 | +307 |
| Ag | 300 | dia | | | -2,4 |
| Cu | 300-800 | " | - 9 | -64 | -1,1 |
| Kohle | | " | | | -12..-25 |
| Al | 300 | para | + 20,8 | | +7,7 |
| Mn^{2+} -Lsg. 1-molar | 300 | para | +186,46 | +186000 | 160 |

3 Experimente

3.1 Zylindermethode nach Gouy

Der Abb. 2 entsprechend wird die lange zylinderförmige Probe vertikal so in einem starken inhomogenen Magnetfeld orientiert, daß sich ein Probenende im Feldmaximum und das andere Ende im Idealfall im feldfreien Raum befindet. Entsprechend Gl. (5) erfährt ein Volumenelement $dV = Adz$ mit dem magnetischen Moment dm^* die infinitesimale Kraft $dF = dm^* \frac{dH}{dz}$. Nach Integration über die gesamte Zylinderhöhe folgt mit $dm^* = \mu_0 \chi H A dz$

$$F_z = \frac{1}{2}(\chi - \chi_u)\mu_0 A[H^2(z_1) - H^2(z_2)] \quad . \quad (9)$$

War die Waage vorher abgeglichen, so wird zum erneuten Austarieren die Zusatzmasse Δm benötigt. Damit ergibt sich für die Suszeptibilität der Probe

$$\chi = \frac{2\Delta mg}{\mu_0 A[H^2(z_1) - H^2(z_2)]} + \chi_u = \frac{2\mu_0 \Delta mg}{A[B^2(z_1) - B^2(z_2)]} + \chi_u \quad . \quad (10)$$

Es bedeuten: $H(z_1)$ bzw. $H(z_2)$ die Beträge der magnetischen Feldstärke an Ober- und Unterkante des Probenzylinders; A die Grundfläche des Zylinders; χ_u die Suszeptibilität der Umgebung (Luft). Zur Erhöhung der Feldstärke und Erzeugung eines inhomogenen Feldes sind die Eisenpolschuhe des Weiß'schen Jochmagneten zu Spitzen verjüngt. Die Feldstärke hängt vom Strom, der z -Koordinate und dem Luftspalt ab. Letzterer wird durch ein Distanzstück aus Messing konstant gehalten. Die vertikale Feldverteilung $H(z)$ ist angegeben.

Die Wägung erfolgt mit einer geeigneten (Torsions-) Waage mit horizontalem Spannband, dessen Verdrillung optisch über einen festen und einen mitbewegten Spiegel angezeigt wird.

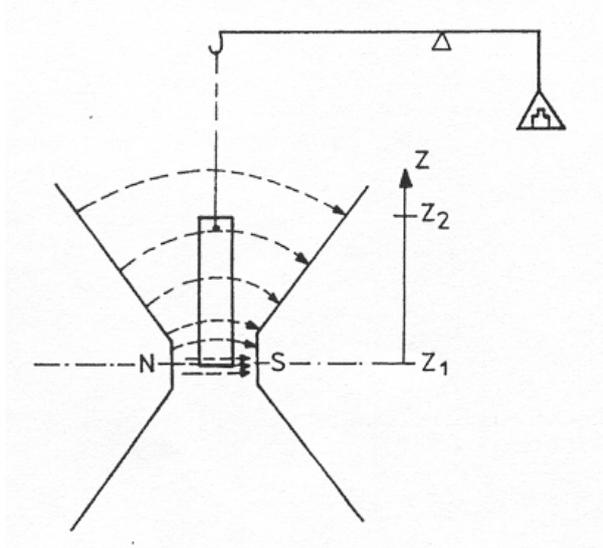


Abb. 2: Zylindermethode

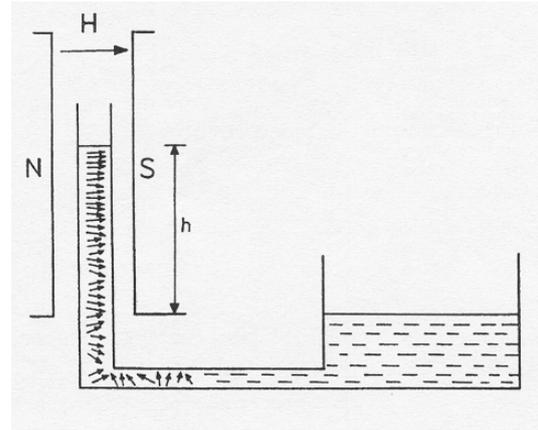


Abb. 3 Steighöhenmethode

3.2 Steighöhenmethode nach Quinke

Das Vorratsgefäß mit der zu untersuchende Flüssigkeit ist mit einem Steigrohr verbunden, das sich im Luftspalt eines Eisenjochmagneten befindet (Abb. 3). Es stellt sich eine von χ , H und ρ abhängige Gleichgewichtshöhe h ein, die gemessen wird.

Eine Herleitung basiert auf Gl. (9) mit $F_z = A(\rho - \rho_u) g h$ und $H(z_1) = 0$. Daraus folgt $(\rho - \rho_u) g h = \mu_0(\chi - \chi_u)H^2/2$ oder

$$\chi = \frac{2(\rho - \rho_u) g h}{\mu_0 H^2} + \chi_u = \frac{2\mu_0(\rho - \rho_u) g h}{B^2} + \chi_u \quad (11)$$

mit ρ bzw. ρ_u als Dichte der Flüssigkeit bzw. der Umgebung, χ_u = Suszeptibilität der Umgebung. U. U. sind χ_u und auch ρ_u zu vernachlässigen. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit sind die Steigröhrchen geneigt. Bei einem Innendurchmesser der Steigrohre von 4 mm beträgt der Durchmesser des Vorratsgefäßes 40 mm (Korrektur!). Die störende kapillare Steighöhe hängt nicht vom Feld, aber vom Benetzungszustand ab.

4 Anhang

4.1 Zur Theorie des Paramagnetismus

4.1.1 Zum atomaren Moment

Die Beträge von L , S und J^* (in Einheiten von \hbar) folgen aus den Hund'schen Regeln (1. maximaler resultierender Spin; 2. $J^* = L \pm S$), z.B. für Mangan mit:

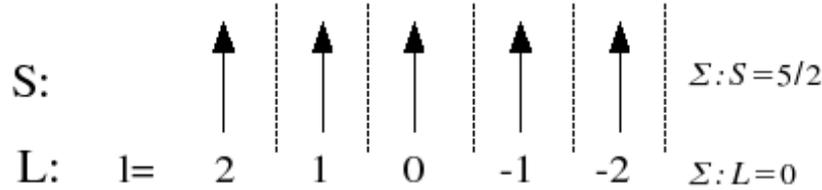


Abb. 4: Hund'sche Regel für Mn: Es sind 5 von den 10 3d-Elektronen besetzt.

(Mn: $J^* = S = 2,5$; $g = 2$ (d.h. reiner Spin-Magnet); $p_{eff} = 2\sqrt{2,5 \cdot 3,5} \approx 5,9$).

(Lande-Faktor: $g = 1 + [J^*(J^* + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)]/[2J^*(J^* + 1)]$).

4.1.2 Ausrichtung im Feld, Langevin-Funktion

Vernachlässigt man in klassischer Näherung die Richtungsquantelung und läßt alle Winkel ϑ zu, so ist die statistische Wahrscheinlichkeit (ω) eines Zustandes mit der Energie $W_{pot} = -\mu_0 \mu' H \cos \vartheta$ (Boltzmann-Anatz), s. ([1, 2, 6, 5] $\omega \sim e^{-\frac{E_{pot}}{kT}} = e^{-\frac{\mu_0 \mu' H \cos \vartheta}{kT}} = e^{x \cos \vartheta}$ mit $x = \frac{\mu_0 \mu' H}{kT}$ und man erhält nach Integration über alle Winkel ϑ zwischen 0 und π als gemittelte Projektionen der atomaren magnetischen Momente in die Feldrichtung

$$\frac{J}{J_\infty} = \overline{\cos \vartheta} = \frac{\int_0^\pi \cos \vartheta e^{x \cos \vartheta} \sin \vartheta d\vartheta}{\int_0^\pi e^{x \cos \vartheta} \sin \vartheta d\vartheta} = L(x) = \operatorname{ctgh} x - \frac{1}{x} \approx \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots \approx \frac{x}{3}, \quad (12)$$

d.h. die Näherung der Langevin-Funktion $L(x) \approx x/3$. Die 1/3-Näherung gilt auch in der Quantentheorie unter Beachtung der Richtungsquantelung.

4.2 Zur Steighöhen-Methode

A. Nach Gl.(4a) bewirken Differenzen in der Energiedichte eine mechanische Druckspannung $\Delta p = \Delta \sigma$ quer zum Feld (Gl. (4)). Der Unterschied $\Delta p = \frac{1}{2} \Delta B H = \frac{1}{2} \mu_0 \Delta(\chi + 1) H^2$ unterhalb und oberhalb der Flüssigkeitsgrenze verursacht eine nach oben gerichtete Kraft; d.h. $\Delta p = (\rho - \rho_u) g h = \frac{1}{2} \mu_0 (\chi + 1 - \chi_u - 1) H^2 = \frac{1}{2} \mu_0 (\chi - \chi_u) H^2$.

B. Die Gl. (??) folgt auch aus der verschwindenden Ableitung der Gesamtenergie (Energiedichte mal Volumen) nach der Höhe (die Masse wurde um $h/2$ angehoben):

$$0 = \frac{d}{dh} W_{ges} = \frac{d}{dh} [W_{magn} + W_{schw}] = \frac{d}{dh} \left[-\frac{1}{2} \mu_0 A h (\chi - \chi_u) H^2 + (\rho - \rho_u) A g h \frac{h}{2} \right] = -\mu_0 (\chi - \chi_u) H^2 + 2(\rho - \rho_u) g h.$$

C. Gleichbedeutend ist: Die Differenz der Hubenergiedichte $(\rho - \rho_u) g h$ ist gleich der Differenz der magnetischen Energiedichte $\frac{1}{2} \mu_0 (\chi - \chi_u) H^2$.

5 Fragen

1. Wie berechnet sich die magnetische Feldstärke im Luftspalt eines Eisenjochmagneten? Wodurch ist die obere Grenze gegeben?
2. Nennen Sie Beispiele von dia-, para-, und ferromagnetischen Elementen.
3. Welche mechanische und magnetische Wirkung hat ein kreisendes Elektron im Bohrschen Atommodell?
4. Wie berechnet sich das Bohrsche Magneton?
5. Berechnen Sie die Sättigungspolarisation einer 1-molaren Mn^{2+} -Lösung!
6. Was sagen das Curie'sche und das Curie-Weiß'sche Gesetz aus?
7. Kräftegleichgewicht und Energiebetrachtung bei der Steighöhen- und der Zylinder-Methode.
8. Magnetisches Moment, Suszeptibilität und molare Suszeptibilität.

Literatur

- [1] A. Recknagel, Physik, Bd. III
- [2] H. J. Paus, Physik, V. C. H.; München 1995
- [3] H. Stroppe, Physik, Fachbuch-V.- Leipzig 1984
- [4] H. Niedrig, Physik, Springer-V. 1992
- [5] E. Kneller, Ferromagnetismus, Springer-V. Berlin 1962
- [6] A. Weiss, H. Witte, Magnetochemie, V. Chemie 1972