

NOTIZEN

Spingewichte in den Torsions-Rotationsspektren von Molekülen des Typs Wasserstoffperoxid

H. DREIZLER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br. *
(Z. Naturforsch. **22 a**, 828 [1967]; eingegangen am 3. April 1967)

In Ergänzung zu einer früheren Arbeit¹, in der die Invarianzgruppe des Torsions-Rotationsoperators² für Moleküle vom Typ des H_2O_2 angegeben wurde, gebe ich in dieser Notiz die statistischen Spingewichte. Sie sind für die praktische Spektroskopie von großem Nutzen.

Die Invarianzgruppe ist \bar{V} : (E), (C_{2x}) , $(C_{2x} \cdot T)$, (T).

Die Definition der Elemente von \bar{V} wurde in¹ gegeben. Die Spinaustauschgruppe ist C_2 : (E), (C_{2x}) , da nur C_{2x} : $\Theta \rightarrow \pi - \Theta$, $\Phi \rightarrow \pi - \Phi$, $\psi \rightarrow \pi + \psi$, $\eta \rightarrow \eta$ (vgl. Abb. 2 aus¹) Kerne austauscht. Die Korrelation zwischen den Spezies der Gruppen \bar{V} und C_2 ist einfach anzugeben:

$$\frac{\bar{A}_1}{A_2} > A \quad \frac{\bar{B}_2}{B_1} > B.$$

Die Spezies A und B von C_2 wurden entsprechend der Charaktertafel gewählt:

C_2	E	C_{2x}
A	1	1
B	1	-1

* z. Zt. Laboratorio di Spettroscopica a Radiofrequenza del C.N.R. Istituto Chimico „G. CIAMICIAN“, Università degli Studi di Bologna.

¹ H. DREIZLER, Z. Naturforsch. **21 a**, 1628 [1966].

Bezeichnet man den Spin I der Kerne entsprechend Abb. 1 aus¹ mit den Indizes m_1 und m_2 , so ist die Anzahl der Spinfunktionen

$$(2I_{m_1} + 1)^2 \cdot (2I_{m_2} + 1)^2.$$

Nach Reduktion der Basis, die die Spinfunktionen für C_2 bilden, erhält man

$$\frac{1}{2} (2I_{m_1} + 1) (2I_{m_2} + 1) \cdot \{ (2I_{m_1} + 1) (2I_{m_2} + 1) \pm 1 \}.$$

Spinfunktionen der Spezies A (+-Zeichen) und B (-Zeichen). Je nach dem Spin der Kerne m_1 und m_2 müssen die Gesamteigenfunktionen symmetrisch (Spezies A) oder antisymmetrisch (Spezies B) sein. Beim H_2O_2 müssen sie der Spezies B angehören. Demnach sind die Gewichte der Torsions-Rotationszustände

$$g(\bar{A}_1, \bar{A}_2) : g(\bar{B}_1, \bar{B}_2) = 1 : 3.$$

In¹ war erwähnt worden, daß die Symmetriebetrachtungen auch für solche Moleküle zutreffen, die zwei gleiche tordierende Molekülteile besitzen. Jedes dieser Teile muß eine Symmetrieebene besitzen, welche die Torsionsachse enthält. H_2O_2 ist der einfachste Fall eines solchen Moleküls. $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2\text{F}$ fällt ebenfalls in diese Klasse. Besteht jeder dieser gleichen Molekülteile aus n Atomen, so gibt es in Verallgemeinerung obiger Angaben $\frac{1}{2} \prod_i^n (2I_i + 1) \{ \prod_i^n (2I_i + 1) \pm 1 \}$ Spinfunktionen der Spezies A (+-Zeichen) und B (-Zeichen).

Herrn Prof. Dr. P. FAVERO danke ich für die gastliche Aufnahme in seinem Laboratorium.

² R. H. HUNT, R. A. LEACOCK, C. W. PETERS u. K. T. HECHT, J. Chem. Phys. **42**, 1931 [1965]. — R. A. LEACOCK, Dissertation, Univ. of Michigan 1963.

Suszeptibilitätsmessungen an DyAlO_3 und HoFeO_3

I. GRAMBOW, P. KRONAUER, J. SCHNEIDER und H. SCHUCHERT

Institut für Technische Physik, Techn. Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. **22 a**, 828—830 [1967]; eingegangen am 1. April 1967)

Die magnetischen Eigenschaften der Perowskite RBO_3 (R = Selten-Erd-Ion, B = 3d-Ion oder Aluminium) sind von besonderem Interesse, weil diese Substanzen im Vergleich zu den Spinellferriten oder Granaten eine re-

lativ einfache Kristallstruktur haben^{1, 2}. In allen bisher bekannten Perowskiten der genannten Form tritt kollektiver Magnetismus im Untergitter der Selten-Erd-Ionen erst unterhalb von 20 °K auf.

Im folgenden wird über Suszeptibilitätsmessungen an Dysprosiumaluminiumperowskit (DyAlO_3) und Holmiumeisenperowskit (HoFeO_3) berichtet, die das Ziel hatten, die Ordnungstemperaturen der Selten-Erd-Untergitter zu bestimmen. Die Einkristalle von DyAlO_3 wurden nach dem VERNEUILLE-Verfahren³ hergestellt, die von HoFeO_3 aus der Schmelze⁴ gezogen.

¹ Eine Zusammenfassung über die magnetischen Eigenschaften der Perowskite findet sich bei J. B. GOODENOUGH: "Magnetic Properties of Perovskites" in LANDOLT-BÖRNSTEIN, Vol. II, 9, Springer-Verlag, Berlin 1962, S. 2—187.

² D. TREVES, J. Appl. Phys. **36**, 1033 [1965].

³ R. A. LEFEVER u. G. W. CLARK, Rev. Sci. Instrum. **33**, 769 [1962].

⁴ J. W. NIELSEN, J. Appl. Phys. **29**, 390 [1958].



Mit RÖNTGEN-Beugungsuntersuchungen wurden die Dimensionen der Einheitszelle der beiden Substanzen bestimmt.

	$a \text{ \AA}$	$b \text{ \AA}$	$c \text{ \AA}$
DyAlO ₃	5,23	5,31	7,40
HoFeO ₃	5,37	5,26	7,71

Tab. 1. Dimensionen der Einheitszelle von DyAlO₃ und HoFeO₃.

Die Werte (siehe Tabelle) stimmen mit denen von KOEHLER et al.⁵ und BERTAUT und FORRAT⁶ überein.

Die Suszeptibilitätsmessungen erfolgten mit einer Wechselstrombrücke (Hartshornbrücke)⁷. Gemessen wird dabei die komplexe differentielle Suszeptibilität

$$\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial M}{\partial H} = \chi' - i\chi'' \quad (1)$$

In dem untersuchten Temperaturbereich von 1,2 °K bis 16 °K wurden zwei Apparaturen verwendet. Unterhalb von 4,2 °K befand sich die Probe direkt im flüssigen Helium und die Temperaturen wurden durch Erniedrigung des Druckes über dem Heliumbad eingestellt und aus dem Dampfdruck bestimmt.

Oberhalb von 4,2 °K befand sich die Probe in einer Kammer thermisch isoliert vom Heliumbad im Vakuum; durch kontrolliertes Heizen konnte ihre Temperatur im Bereich von 4,2 °K bis 16 °K variiert werden. Dazu war die Probe über ein Verbindungsglied von etwa 100 lackisolierten Kupferdrähten mit einer Heizung und einem Germanium-Einkristallthermometer, das als Temperaturfühler diente, verbunden. Die Temperatur der Probe wurde mit einem zweiten Germanium-Einkristallthermometer, das sich direkt auf der Probe befand, gemessen. Durch Einlassen von Heliumaustauschgas wurden in dieser Anordnung auch Temperaturen $T < 4,2 \text{ °K}$ erreicht.

Die Temperatureichung für $T > 4,2 \text{ °K}$ erfolgte mit Cermagnesiumnitrat aus der Extrapolation der für $T < 4,2 \text{ °K}$ gemessenen Suszeptibilität (dabei wurde ein CURIE-Gesetz angenommen). Diese Messungen dienten gleichzeitig zur Absoluteichung der gemessenen Suszeptibilitäten.

Die Meßwerte von χ waren für DyAlO₃ und HoFeO₃ für Frequenzen $10 \text{ Hz} < \nu < 1000 \text{ Hz}$ nur wenig frequenzabhängig; die Suszeptibilität nimmt mit der Frequenz zu, die Zunahme bleibt jedoch unter 3% in dem geschilderten Frequenzbereich. Die in den Abbildungen angegebenen Werte sind mit $\nu = 127 \text{ Hz}$ gemessen. Eine endliche Absorption χ'' wurde in beiden Fällen nicht beobachtet.

Die Proben wurden so orientiert, daß die Richtung maximaler Suszeptibilität parallel zum Meßfeld H_0 lag.

Aus der Messung erhält man die auf das äußere Feld bezogene äußere Suszeptibilität χ_{ext} , die von der Probengestalt abhängt. Eine tatsächliche Materialkonstante ist jedoch nur die auf die im Inneren der Materie herrschende Feldstärke H_{int} bezogene Suszeptibilität χ_{int} ; für sie gilt:

$$\chi_{\text{int}} = \frac{\chi_{\text{ext}}}{1 - N \chi_{\text{ext}}} \quad (2)$$

Hier ist N der Entmagnetisierungsfaktor. Die Meßwerte sind nach der Formel (2) umgerechnet.

a) DyAlO₃

HERPIN und MÉRIEL⁸ fanden bei ihren Neutronenbeugungsuntersuchungen von Dysprosium-Aluminium-Granat zusätzliche magnetische Reflexe, die sie einer Verunreinigung ihrer Probe mit DyAlO₃ zuschrieben. Aus ihren Messungen ergab sich eine NÉEL-Temperatur von 3,42 °K für DyAlO₃.

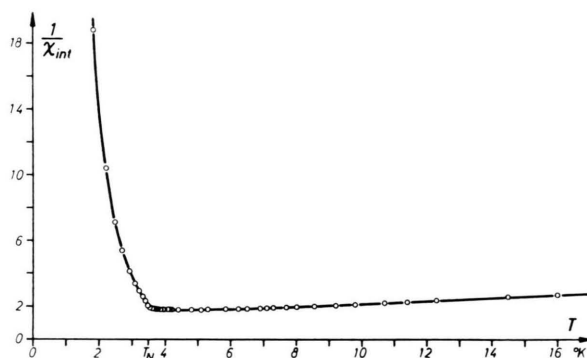


Abb. 1. Kehrwert der auf die innere Feldstärke bezogenen Suszeptibilität χ_{int} von DyAlO₃ als Funktion der absoluten Temperatur.

Abb. 1 zeigt den Kehrwert von χ_{int} als Funktion der Temperatur. Für $T > 6 \text{ °K}$ ergibt sich ein CURIE-WEISS-Gesetz mit einer CURIE-WEISSschen Konstanten

$$\Theta = -(18 \pm 3) \text{ °K}.$$

Im Bereich zwischen 3,5 °K und 4,5 °K hat die Kurve im Rahmen unserer Meßgenauigkeit eine horizontale Tangente und steigt für niedrigere Temperaturen wieder steil an. Legt man den NÉEL-Punkt an die Stelle des steilsten Abfalles der Suszeptibilität, so ergibt sich $T_N = (3,5 \pm 0,2) \text{ °K}$, in guter Übereinstimmung mit dem Wert von HERPIN und MÉRIEL⁸ und einem spektroskopisch bestimmten Wert⁹.

Die Suszeptibilität von DyAlO₃ war im gesamten Temperaturbereich unabhängig von der Amplitude des Wechselfeldes H_0 .

⁵ W. C. KOEHLER, E. O. WOLLAN u. M. K. WILKINSON, Phys. Rev. **118**, 58 [1965].

⁶ E. F. BERTAUT u. F. FORRAT, J. Phys. Radium **17**, 129 [1956].

⁷ G. WEBER, Z. Physik **171**, 335 [1963].

⁸ A. HERPIN u. P. MÉRIEL, C. R. Acad. Sci., Paris **259**, 2416 [1964].

⁹ S. HÜFNER, H. SCHUCHERT u. N. SKRIBANOWITZ, Z. Naturforsch. **22 a**, 573 [1967].

b) HoFeO_3

In den Selten-Erd-Eisenperowskiten ordnen die Eisenionen bei 640 °K antiferromagnetisch². Messungen der Magnetisierung von BOZORTH¹⁰ u. a. zeigten für tiefe Temperaturen einen starken Anstieg, woraus auf eine magnetische Ordnung im Holmiumuntergitter bei Heliumtemperaturen geschlossen wurde. KOEHLER u. a.⁵ bestimmten aus Neutronenbeugungsuntersuchungen einen NÉEL-Punkt von $T_N = 6,5$ °K für das Holmiumuntergitter.

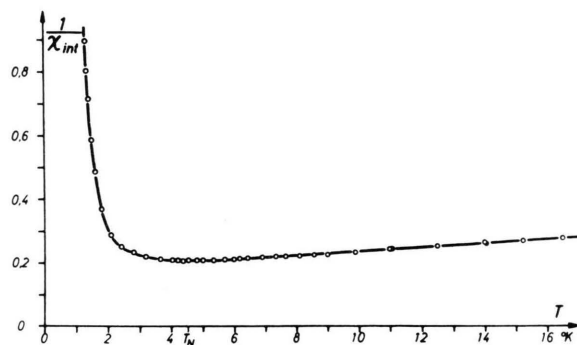


Abb. 2. Kehrwert der auf die innere Feldstärke bezogenen Suszeptibilität χ_{int} von HoFeO_3 als Funktion der absoluten Temperatur.

¹⁰ R. M. BOZORTH, V. KRAMER u. J. P. REMEIK, Phys. Rev. Letters **1**, 3 [1958].

Abb. 2 zeigt den Kehrwert von χ_{int} als Funktion der Temperatur. Für $T > 8,5$ °K ergibt sich ein CURIE-WEISS'sches Gesetz mit einem Wert für die CURIE-WEISS'sche Konstante von $\Theta = -(27 \pm 3)$ °K. Zwischen 4 °K und 5 °K hat die Kurve ein sehr flaches Minimum. Die Kurve $\chi_{\text{int}} = f(T)$ hat keinen Wendepunkt, so daß man hier nicht in der gleichen Weise wie beim DyAlO_3 den NÉEL-Punkt definieren kann. Vorläufig geben wir daher die Temperatur in der Mitte des Minimums der $(1/\chi_{\text{int}})$ -Kurve als NÉEL-Temperatur an und erhalten so

$$T_N = (4,5 \pm 0,5) \text{ K.}$$

Dieser Wert liegt tiefer als der von KOEHLER u. a.³ gefundene. Eine Erklärung für diese Diskrepanz können wir nicht geben.

Im HoFeO_3 ist die Suszeptibilität stark von der Amplitude des Meßfeldes abhängig und nimmt im gemessenen Bereich $0,5 \text{ Oe} < H_0 < 1 \text{ Oe}$ etwa linear mit der Amplitude zu. In Abb. 2 sind die auf $H_0 = 0$ Oe extrapolierten Werte aufgetragen. Weiterhin treten im HoFeO_3 im gesamten untersuchten Temperaturbereich Relaxationseffekte mit langen Zeitkonstanten auf, wie sie schon von BONRATH¹¹ u. a. am Dy_2O_3 beobachtet wurden. Sie sind in der Nähe von T_N besonders ausgeprägt.

Die Zustandsänderungen erfolgen nicht exponentiell mit Zeitkonstanten von der Größenordnung 10 Min.

Wir danken Herrn Dozent Dr. G. WEBER für seine Unterstützung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Hergabe von Apparaten.

¹¹ H. BONRATH, K. H. HELLWEGE, K. NICOLAY u. G. WEBER, Phys. kondens. Materie **4**, 382 [1966].

Über die Anfangssuszeptibilität oberhalb und die spontane Magnetisierung unterhalb der Curie-Temperatur von Eisen, Kobalt und Nickel

KARL KRYNO GEISSLER, RUDOLF KOHLHAAS
und HEINRICH LANGE

Institut für Theoretische Physik der Universität Köln,
Abteilung für Metallphysik

(Z. Naturforschg. **22 a**, 830—833 [1967]; eingegangen am 10. März 1967)

Die drei ferromagnetischen Metalle Eisen, Kobalt und Nickel stehen im periodischen System der Elemente nebeneinander. In ihrem magnetischen Verhalten unterscheiden sie sich deutlich von den anderen paramagnetischen Übergangsmetallen der ersten großen Periode Sc, Ti, V, Cr und Mn sowie vom Cu, das diamagnetisch ist. Man kann das allen drei Metallen Gemeinsame gegenüber den anderen Übergangsmetallen hervorheben; das Auftreten von spontaner Magnetisierung σ_s unterhalb einer charakteristischen Temperatur T_C ist hierbei wohl die wichtigste Eigenschaft. Ver-

gleicht man jedoch die drei ferromagnetischen Metalle Eisen, Kobalt und Nickel untereinander, so ist es nicht von vornherein selbstverständlich, daß sie sich in ihren physikalischen Eigenschaften, soweit sie durch die spontane Magnetisierung bedingt sind, völlig gleichen. So kann im folgenden gezeigt werden, daß das Kobalt bezüglich der Anfangssuszeptibilität oberhalb der CURIE-Temperatur gegenüber den beiden anderen ferromagnetischen Metallen Eisen und Nickel eine Sonderstellung einnimmt.

GEISSLER und ROCKER¹ haben ein elektronisch kompensiertes Magnetometer aufgebaut, das nach einem Vorschlag von LANGE arbeitet und in einer einfachen Ausführung für Messungen vornehmlich an Blechproben aus Eisen-Silicium von MELLENTIN und LANGE² schon früher vorgestellt wurde. Von GEISSLER³ konnte der Einsatzbereich dieses Magnetometers unter Verwendung von ellipsoidförmigen Proben oder Kegelstäben, die das Ellipsoid approximieren, auf Temperaturen bis 1350 °C ausgedehnt werden. Die Kegelstäbe besitzen einen Durchmesser von 4 mm und sind 80 mm lang. Mit diesem Magnetometer läßt sich besonders

¹ K. K. GEISSLER u. W. ROCKER, Z. Angew. Phys. **17**, 258 [1964].

² K. MELLENTIN u. H. LANGE, Z. Metallkde. **46**, 450 [1955].

³ K. K. GEISSLER, Diss. Universität Köln, 1965.