

Spezifische Wärme von $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ zwischen 1,1 und 3,3 °K

S. HÜFNER, R. V. KLOT, F. KÜCH und G. WEBER

Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. 22 a, 1999—2001 [1967]; eingegangen am 28. Juli 1967)

The specific heat of monoclinic $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ was measured in the temperature range between 1,1 and 3,3 °K. Assuming that the cerium-ions are arranged in isolated pairs with isotropic and antiferromagnetic coupling a value of $k \cdot 1,20 \text{ °K}$ is derived from the data for the energy separation between the lower singlet and the upper triplet state.

Bei der Messung der paramagnetischen Relaxation in Einkristallen des monoklinen $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ beobachteten HELLWEGE u. a. neben der erwarteten Spin-Gitterrelaxation noch zusätzliche Relaxationsprozesse^{1,2}. Die zugehörigen Relaxationszeiten ändern sich kaum mit der Temperatur, hängen jedoch resonanzartig vom Magnetfeld ab. Das ist typisch für Kreuzrelaxationsprozesse, bei denen mehrere magnetische Zentren in einem Übergang so zusammenwirken, daß sich zwar das magnetische Moment des Kristalls, nicht aber seine Gesamtenergie ändert. Damit solche Prozesse auftreten können, müssen bei den Versuchstemperaturen mehr als zwei elektronische Zustände der magnetischen Zentren besetzt sein. Der Grundzustand $2\text{F}_{5/2}$ des dreiwertigen Cer-Ions spaltet in einem monoklinen Kristallfeld in 3 zweifache Kristallfeldkomponenten auf, deren energetische Lage noch unbekannt ist. Es lag daher zunächst nahe anzunehmen, daß die beiden unteren Dubletts einen geringen Energieabstand der Größenordnung $k \cdot 1 \text{ °K}$ voneinander haben und daß die Kreuzrelaxationsprozesse durch Übergänge zwischen diesen vier Zuständen des einzelnen Ions erfolgen². Mit dieser Annahme lassen sich die beobachteten Relaxationsprozesse jedoch nicht erklären. Eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment erhält man³ dagegen mit der Annahme, daß die Cer-Ionen im Kristall in isolierten, isotrop und antiferromagnetisch gekoppelten Paaren angeordnet sind. Das Termschema eines solchen Paars besteht aus einem Singulett mit dem effektiven Spin $S=0$ und einem um die Energie W darüberliegenden Triplet mit dem effektiven Spin $S=1$. Die Kreuzrelaxationsprozesse erfolgen unter dieser Voraussetzung durch Energieaustausch nicht zwischen Einzelionen, sondern zwischen Paaren.

¹ K. H. HELLWEGE, R. VON KLOT u. G. WEBER, Phys. Kondens. Materie 2, 397 [1964].

Für den Energieabstand W erhält man³ aus den Relaxationsmessungen den Wert

$$W = k \cdot 1,16 \text{ °K} \pm 5\%$$

und aus der Temperaturabhängigkeit der statischen Suszeptibilität in guter Übereinstimmung damit den Wert

$$W = k \cdot 1,13 \text{ °K} \pm 5\%.$$

Neben diesen magnetischen Messungen erschien jedoch eine unabhängige Bestimmung von W wünschenswert. Wir haben deshalb die spezifische Wärme von $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ zwischen 1,1 und 3,3 °K gemessen und W aus deren Abfall oberhalb der entsprechenden SCHOTTKY-Anomalie bestimmt.

Die zu erwartende spezifische Wärme setzt sich additiv zusammen aus der elektronischen spezifischen Wärme C_E und der spezifischen Gitterwärme C_G :

$$C = C_E + C_G. \quad (1)$$

Für die elektronische spezifische Wärme C_E (bezogen auf ein Mol) eines Systems von Paaren, von denen jedes ohne äußeres Magnetfeld zwei scharfe Energiezustände annehmen kann, nämlich einen einfachen Grundzustand und einen angeregten, dreifachen Zustand im Energieabstand W , erhält man:

$$C_E = \frac{3}{2} N k (W/k T)^2 e^{W/k T} / (3 + e^{W/k T})^2. \quad (2)$$

(N = LOSCHMIDTSche Zahl, k = BOLTZMANNsche Konstante).

Mit (2) wird allerdings nur der Anteil der Wechselwirkung zwischen den Cer-Ionen berücksichtigt, der die diskrete Aufspaltung im Termschema der Paare erzeugt. Außerdem führt die Wechselwirkung zu einer Verbreiterung der Paarterme, die einen weite-

² G. WEBER, Phys. Kondens. Materie 2, 408 [1964].

³ R. VON KLOT u. G. WEBER, Z. Phys., im Druck.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

ren Beitrag zu C_E liefert. Dieser Beitrag läßt sich aus den Ergebnissen der Relaxationsmessungen abschätzen. Er beträgt bei den Meßtemperaturen etwa 1% der nach (2) zu erwartenden elektronischen spezifischen Wärme.

Die spezifische Gitterwärme C_G ist von HELLWEGE u. a.⁴ an dem zu $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ isomorphen, diamagnetischen $\text{LaCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ bis herab zu 5°K direkt gemessen worden. Unter der Annahme, daß sich C_G für $T < 5^\circ\text{K}$ proportional T^3 extrapolieren läßt, folgt daraus:

$$C_G \approx 3,4 \cdot 10^{-3} (T/\text{K})^3 \text{ Ws}/\text{K Mol} . \quad (3)$$

Dieses Ergebnis wird es bei dem geringen Massenunterschied zwischen Cer und Lanthan zumindest erlauben, die Temperatur abzuschätzen, unterhalb der C_G gegen C_E vernachlässigt werden darf.

Die Messungen wurden in einem adiabatischen Kalorimeter herkömmlicher Bauart durchgeführt⁴. Gemessen wurde die Temperaturänderung des Kalorimetergefäßes nach Zuführung einer bekannten Energie. Die Temperaturänderungen betrugen dabei jeweils etwa $0,15^\circ\text{K}$. Der durch ihre endliche Größe bedingte systematische Fehler der Messung wurde für das angenommene Paarmodell abgeschätzt und beträgt etwa $\pm 1\%$. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Kohlewiderstandsthermometer (Allen-Bradley), dessen Widerstand durch Vergleich mit dem Dampfdruck des Heliums geeicht wurde. Zur Interpolation wurde die Formel von CLEMENT und QUINNELL⁵ benutzt. Es wurden zwei Pulverproben von etwa 33 g (Probe 1) und 29 g (Probe 2) und ein Einkristall von etwa 38 g $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (Ausgangsmaterial von E. Merck, Darmstadt, 99,6%) gemessen. Bei den Pulverproben wurde He-Austauschgas (ca. 5 Torr bei Zimmertemperatur) ins Kalorimetergefäß zugegeben.

Die gemessenen Molwärmen sind in der Abbildung dargestellt. Die durchgezogene Kurve entspricht Gl. (2) und wurde den Meßergebnissen der beiden Pulverproben bei Temperaturen $1,2 < T < 1,8^\circ\text{K}$ angepaßt. Die beste Anpassung ergibt sich für

$$W/k = 1,22^\circ\text{K} \pm 4\% .$$

Der Fehler wurde aus der Streuung der Meßwerte abgeschätzt. Bei Berücksichtigung der durch die endliche Größe des Heizintervalls und die endliche Termbreite entstandenen systematischen Fehler erhält man schließlich:

$$W_{\text{korr.}}/k = 1,20^\circ\text{K} \pm 5\% .$$

Bei den tiefsten gemessenen Temperaturen $T < 1,2^\circ\text{K}$ weichen die Meßwerte von der durchgezogenen

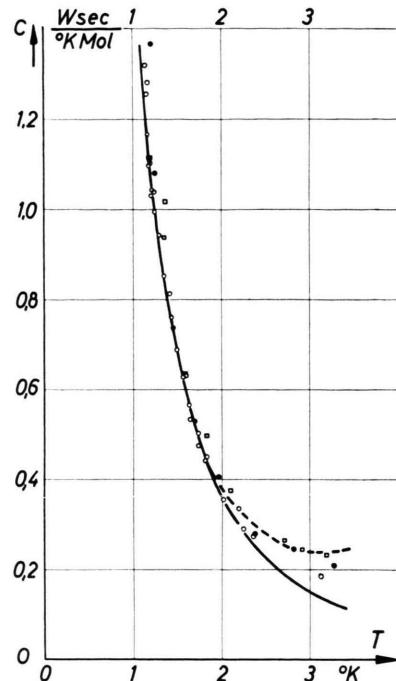


Abb. 1. Molwärme des $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ als Funktion der Temperatur. $\circ \bullet$ Pulverproben 1 und 2, \square Einkristall, die Bedeutung der durchgezogenen und der gestrichelten Kurve ist im Text erläutert.

Kurve systematisch zu höheren Temperaturen ab. Das liegt möglicherweise an einem systematischen Fehler der Temperatureichung oder an Desorptionseffekten in dem mit He-Austauschgas gefüllten Kalorimetergefäß, die eine größere spez. Wärme vortäuschen.

Die gestrichelte Kurve gibt die gesamte spezifische Wärme mit dem nach (3) extrapolierten Beitrag der Gitterwärme an, der danach nur bei $T > 1,8^\circ\text{K}$ merklich ist. Die Anpassung nur der Gl. (2) für die elektronische spezifische Wärme an die Meßergebnisse unterhalb von $T = 1,8^\circ\text{K}$ war also erlaubt.

Bei den Einkristallmessungen traten erhebliche Fehler auf. Aus dem Verlauf der Erwärmungskurven geht hervor, daß der Temperaturausgleich in dem ohne Kalorimetergefäß direkt im Vakuum aufgehängten Einkristall, der beim Abkühlen Risse erhalten hatte, behindert war. Diese Messungen wurden deshalb zur Bestimmung von W/k nicht mit herangezogen und werden hier nur der Vollständigkeit halber mit aufgeführt.

⁴ K. H. HELLWEGE, U. JOHNSON u. W. PFEFFER, Z. Phys. **154**, 301 [1959].

⁵ J. R. CLEMENT u. E. H. QUINNELL, Rev. Sci. Instr. **23**, 213 [1952].

Der hier gefundene Wert $W_{\text{korr.}}/k = 1,20^\circ\text{K}$ liegt etwas über dem aus den Relaxationsmessungen (+3%) und aus der statischen Suszeptibilität (+6%) erhaltenen. Die Diskrepanzen liegen aber noch innerhalb der angegebenen Fehlgrenzen. Unsere Messung stützt also die der Gl. (2) zugrundeliegende Annahme, daß im $\text{CeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ eine Paarstruktur vorhanden ist. Zur eindeutigen Bestäti-

gung des Paarmodells sollte die elektronische spezifische Wärme jedoch nicht nur wie hier im Abfall der SCHOTTKY-Anomalie, sondern auch in deren Maximum gemessen werden, das bei $0,4^\circ\text{K}$ zu erwarten ist. Solche Messungen sind angelaufen.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Level-Crossing-Untersuchung der Hyperfeinstruktur von Sn^{117} und Sn^{119} im $(5\text{p}6\text{s})^3\text{P}_1^0$ -Term des Sn I-Spektrums

M. BRIEGER und P. ZIMMERMANN

Institut für Kernphysik der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **22 a**, 2001—2004 [1967]; eingegangen am 6. Juli 1967)

Using the level-crossing technique the following relations between the hyperfine structure constant A and the g_J value of the $(5\text{p}6\text{s})^3\text{P}_1^0$ -term were determined for both the stable isotopes Sn^{117} and Sn^{119} :

$$A_{117} = -159,57(4) \text{ mK} \cdot g_J/1,380; \quad A_{119} = -167,01(4) \text{ mK} \cdot g_J/1,380.$$

From the width of the level-crossing signal a mean lifetime $\tau = 4,5(7) \cdot 10^{-9} \text{ sec}$ was deduced.

Zur genauen Untersuchung der Hyperfeinstruktur angeregter Atomzustände eignen sich besonders hochauflösende Experimentiertechniken, wie z. B. die Level-Crossing-Technik oder die Doppelresonanzmethode, für welche die Signalbreite im Prinzip nur durch die Strahlungsbreite des angeregten Zustands gegeben ist. In dieser Arbeit wurde mit der Level-Crossing-Technik^{1,2} die magnetische Hyperfeinstrukturkonstante A des $(5\text{p}6\text{s})^3\text{P}_1^0$ -Terms für die ungeraden Sn-Isotope $\text{Sn}^{117}(I=1/2)$ und $\text{Sn}^{119}(I=1/2)$ bestimmt. Das negative Vorzeichen des A -Faktors sowie ein erster Wert von $A \approx -161 \text{ mK}$ für beide Isotope waren aus optischen Messungen³ bekannt. Bei genauerer Kenntnis der A -Faktoren kann man das Verhältnis der A -Faktoren mit dem Verhältnis der magnetischen Kernmomente $\mu_{117}/\mu_{119} = 0,9558(1)$ ⁴ vergleichen und versuchen, eine Aussage über die Hyperfeinstruktur anomalie $\Delta_{117} = (A_{117} \cdot \mu_{119})/(A_{119} \cdot \mu_{117}) - 1$ zu gewinnen. Aus dem Schalenmodell⁵ ergibt sich, daß der Kernspin $I = 1/2$ für beide Isotope von dem unpaarigen $3\text{s}_{1/2}$ -Neutron herrührt. Ist für beide

Kerne die Verteilung des magnetischen Moments ähnlich, so ist die Hyperfeinstruktur anomalie oft von der Größenordnung 10^{-4} . Die Hyperfeinstruktur anomalie kann somit einen Hinweis geben, ob eine wesentliche Änderung in der Verteilung des magnetischen Moments auftritt. Die hier vorliegenden Messungen ergaben, daß die Anomalie kleiner als $8 \cdot 10^{-4}$ ist.

Hyperfeinstruktur des $(5\text{p}6\text{s})^3\text{P}_1^0$ -Terms im äußeren Magnetfeld

Der Feinstrukturterm $(5\text{p}6\text{s})^3\text{P}_1^0$ (siehe Abb. 1) spaltet mit dem Kernspin $I = 1/2$ in die zwei Hyperfeinstrukturniveaus $F = 3/2$ und $F = 1/2$ mit insgesamt sechs Unterniveaus ($F; m$) auf, deren Termverlauf bei Einwirkung eines äußeren Magnetfelds H (siehe Abb. 2) durch die BREIT-RABI-Formel⁶ beschrieben wird. Da der Level-Crossing-Effekt hier durch das Überkreuzen der beiden kohärent anregbaren Unterniveaus ($F = 3/2; m = +3/2$) und ($F = 1/2; m = -1/2$) bewirkt wird, benötigt man

¹ F. D. COLEGROVE, P. A. FRANKEN, R. R. LEWIS u. R. H. SANDS, Phys. Rev. Letters **3**, 420 [1959].

² M. E. ROSE u. R. L. CAROVILLANO, Phys. Rev. **122**, 1185 (1961).

³ S. TOLANSKY u. G. O. FORESTER, Phil. Mag. **32**, 315 (1941).

⁴ G. H. FULLER u. V. W. COHEN, Nuclear Moments, Appendix 1 to Nuclear Data Sheets [1965].

⁵ M. GOEPPERT-MAYER u. H. JENSEN, Elementary Theory of Nuclear Shell Structure, Wiley & Sons, New York 1960.

⁶ G. BREIT u. I. RABI, Phys. Rev. **38**, 2082 [1931].