



V606: Messung der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen

Felix Geyer felix.geyer@tu-dortmund.de

Rune Dominik rune.dominik@tu-dortmund.de

Durchführung: 20. Juni 2017 Abgabe: 27. Juni 2017

TU Dortmund - Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie							
	1.1	Theor	ie des Paramagnetismus	1				
	1.2	Messn	nethode zur Bestimmung der Suszeptibiliät	2				
2	Dur	chführu	ing	3				
	2.1	Versuo	chsaufbau	3				
	2.2	Versuo	chsdurchführung	4				
3	Aus	Auswertung						
	3.1	Unters	suchung der Filterkurve	4				
	3.2	Bestin	nmung der Suszeptibilität	5				
		3.2.1	Theoretische Bestimmung	5				
		3.2.2	Bestimmung der Suszeptibilität über Widerstandsbetrachtung	6				
		3.2.3	Bestimmung der Suszeptibilität über Spannungsbetrachtung	6				
4	Disk	cussion		6				
Lit	teratı	ur		8				

1 Theorie

Ziel des Versuchs ist die Untersuchung der Suszeptibilität χ paramagnetischer Oxide von Selten-Erd-Verbindungen.

1.1 Theorie des Paramagnetismus

Der Paramagnetismus ist ein Quantenphysikalisches Phänomen, von daher muss eine Beziehung für die Suszeptibilität auch aus Quantenphysikalischen Überlegungen folgen. Für die Magnetische Flussdichte \vec{B} gilt in Materie die Beziehung

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} \tag{1}$$

mit Magnetfeldkonstante μ_0 , magnetischer Feldstärke \vec{H} und Magnetisierung \vec{M} . Die Magnetisierung entsteht auf atomarer Ebene aufgrund magnetischer Momente. Sie berechnet sich zu

$$\vec{M} = \mu_0 \chi \vec{H},\tag{2}$$

hängt also von der selbst Temperatur- und Magentfeldabhängigen Subszeptibilität χ ab. Quelle des Paramagnetismus ist der nicht verschwindende Gesamtdrehimpuls bestimmter Atome, der eine Ausrichtung der magnetischen Momente zu einem äußeren Feld bewirkt. Der Gesamtdrehimpuls \vec{J} eines Atoms ist näherungsweise die Vektorsumme aus Gesamtbahndrehimpuls \vec{L} und dem Gesamtspin \vec{S} der Elektronen, die sich jeweils aus den Vektorsummen der Einzelanteile aller Elektronen zusammensetzen. Für die magnetischen Momente der beiden Drehimpulsanteile folgt aus Quantenphysikalischen Überlegungen nun:

$$|\vec{\mu}_L| = \mu_B \sqrt{L(L+1)} \tag{3}$$

$$|\vec{\mu}_S| = \mu_B \, g_S \sqrt{S(S+1)},$$
 (4)

wobei L und S die Quentenzahl des jeweiligen Drehimpulses, $\mu_{\rm B}:=1/2\,e_0m_0^{-1}\hbar$ das Bohrsche Magneton und g_S das gyromagentische Verhältnis sind. Für den Betrag des Gesamtmoments folgt aus geometrischen Überlegungen dem Cosinussatz und der Quantenmechanik weiter:

$$|\vec{\mu}_J| \approx \mu_B \sqrt{J(J+1)} \, g_J, \tag{5}$$

wobei g_J der Landé-Faktor

$$g_J = \frac{3J(J+1) + (S(S+1) - L(L+1))}{2J(J+1)} \tag{6}$$

ist. Als letztes Ergebnis aus der Quantenmechanik ist die Richtungsquantelung wichtig. Sie besagt, dass nicht beliebige Winkel zwischen $\vec{\mu}_J$ und \vec{H} möglich sind, sodern nur solche, bei denen die z-Komponente des Momentes die Beziehung

$$\mu_{J,z} = -\mu_B \,\mathbf{g}_J \,m \tag{7}$$

erfüllt, wobei m die ganzzahlige Orientierungsquentenzahl bezeichnet. Für das magnetische Moment folgen daher 2J+1 mögliche Winkel relativ zu \vec{H} . Jedem dieser Winkel ist nun eine potentielle Energie zugeordnet. Aus (7) folgt mit statistischen Methoden sowie der ebenfalls statistischen Boltzmann-Verteilung letztlich für χ :

$$\chi = \frac{\mu_0 \, \mu_B^2 \, g_J^2 \, N \, J(J+1)}{3 \, k_B \, T} \tag{8}$$

mit Boltzmann-Konstante k_B und der Anzahl der Momente pro Volumeneinheit N. Man erkennt die T^{-1} Proportionalität der Suszeptibilität, die auch als Curiesches Gesetz des Paramagnetismus bekannt ist.

Verantwortlich für die besonders starke Ausprägung des Paramagnetismus bei Seltenen-Erden ist das Vorhandensein von einer ungesättigten 4f-Schale, die, da tief in der 6s-Schale liegend, auch noch bei ihren Ionen vorhanden sind. Aussagen über diese Konstellation und die Konsequenzen für den Gesamtdrehimpuls erlauben die Hundschen-Regeln:

- 1. Der Gesamtspin \vec{S} nimmt den maximal möglichen Wert an, den das PAULI-Prinzip erlaubt.
- 2. Der Gesamtbahndrehimpuls \vec{L} nimmt den nach 1 und dem PAULI-Prinzip möglichen maxmimalen Wert an.
- 3. Für den Gesamtdrehimpuls \vec{J} gilt:

$$\vec{J} = \begin{cases} \vec{L} - \vec{S} , \text{ Schale weniger als halb besetzt} \\ \vec{L} + \vec{S} , \text{ Schale mehr als halb besetzt} \end{cases}$$
 (9)

1.2 Messmethode zur Bestimmung der Suszeptibiliät

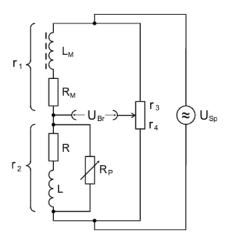


Abbildung 1: Aufbau der verwendeten Brückenschaltung[Dor17].

Zur Messung der Suszeptibilität bietet sich eine Brückenschaltung wie in Abbildung 1 an. Die Bestimmung der Suszeptibilität finden nun über zwei Spulen statt, deren Induktivitäten abgeglichen werden und von denen eine mit der Probe befüllt wird. Es ergeben sich nun zwei Grundsätzliche Möglichkeiten:

1. Zu Anfang wird die Brückenschaltung über ein Potentiometer so abgeglichen, dass keine Spannung mehr messbar ist. Danach wird die Probe in eine Spule eingebracht. Aus der resultierenden gemessenen Spannung $U_{\rm Br}$ kann nun für hohe Speisespannungsfrequenzen näherungsweise nach

$$\chi \approx 4 \frac{F}{Q} \frac{U_{\rm Br}}{U_{\rm Sp}} \tag{10}$$

mit Spulenquerschnitt F und Probenquerschnitt Q.

2. Wieder wird die Brückenschaltung abgeglichen. Nach Einbringen der Probe wird die Brücke wieder abgeglichen. Aus den Einstellungen am Potentiometer ermittelt man nun nach

$$\chi = 2\frac{\Delta R}{R_3} \frac{F}{Q} \tag{11}$$

die Suszeptibilität.

In beiden Fällen muss der Probenquerschnitt korrigiert werden, da die Proben aus gepresstem Pulver bestehen, sodass die Dichte eines Einkristalls nicht erreicht wird. Die Korrektur ergiebt sich zu:

$$Q_{\rm real} = \frac{m_{\rm p}}{L\rho_{\rm w}} \tag{12}$$

mit Probenmasse $m_{\rm p}$ und Materildichte $\rho_{\rm w}.$

2 Durchführung

2.1 Versuchsaufbau

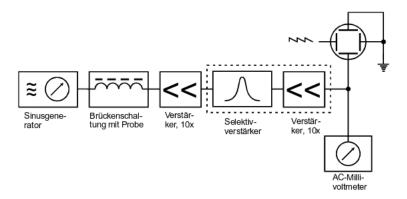


Abbildung 2: Schematischer Versuchsaufbau[Dor17].

Der Schematische Versuchsaufbau ist in 2 dargestellt. Er besteht aus einem Sinusgenerator, der die Brückenschaltung (vergleiche Abschnitt 1.2) speist. Das Signal der

Brückenschaltung wird um den Faktor 10 vorverstärkt und gelangt danach ein einen Selektivverstärker. Der Selektivverstärker ist notwendig, da an der Brückenspannung multifrequente Störsignale auftreten, von denen das monofrequente Messsignal befreit werden muss. Im Selektivverstärker integriert ist ein weiter x10 Verstärker. Das entstörte und verstärkte Signal kann über ein AC-mV-Meter abgelesen werden.

2.2 Versuchsdurchführung

In einem ersten Versuchsteil wird die Durchlasskurve des Selektivverstärkers bestimmt. Dazu wird der Verstärker an einen Synthesizer angeschlossen. Um die Durchlassfrequenz des Verstärkers wird die Frequenz der Synthesizerspannung variiert und die jeweils zugehörige Ausgangsspannung gemessen.

In einem zweiten Teil wird die Frequenz des Sinusgenerators auf die vorher bestimmte Durchlassfrequenz eingestellt. Danach wird die Brückenschaltung sorgfältig auf 0 abgeglichen und die Einstellungen der Widerstände werden notiert. Die Probe wird in die Halterung eingebracht und die resultierende Spannungsänderung wird festgehalten. Die Schaltung wird wieder auf 0 abgeglichen und die Werte werden notiert. Dies wird für jede Probe drei mal wiederholt. Abschließsend werden die Proben vermessen.

3 Auswertung

3.1 Untersuchung der Filterkurve

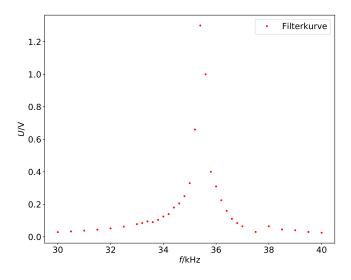


Abbildung 3: Filterkurve des verwendeten Bandpasses.

In Abbildung 3 ist die Filterkurve des Bandpasses zu sehen. Das Maximum liegt ungefähr bei 35.6 kHz. Dies wird beim nächsten Versuchsteil benutzt.

3.2 Bestimmung der Suszeptibilität

3.2.1 Theoretische Bestimmung

Für die Bestimmung der theoretischen Werten wird (8) genutzt. Zur Bestimmung des Gesamtdrehimpulses J und des Landé-Faktors werden die Hundschen Regeln aus Kapitel 1.1 genutzt. Für die Orientierungsquantenzahl m gilt bei l=3 in der 4f-Schale: (-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3) mit m=2l+1. Dabei ergibt sich:

- Nd₂O₃ enthält 3 Elektronen in der 4f-Schale. Diese haben nach der ersten Hundschen Regel den gleichen Spin mit $S=\frac{3}{2}$. Da die drei Elektronen gleichen Spin besitzen, müssen sie sich in ihrer Orientierungsquantenzahl unterscheiden. Somit ergibt sich der maximale Drehimpuls zu L=3+2+1=6. Da die Schale weniger als halb gefüllt ist, folgt für den Gesamtdrehimpuls $J=6-\frac{3}{2}=4.5$ und für den Landé-Faktor nach (6) $g_J=\frac{8}{11}$.
- Gd $_2$ O $_3$ hat 7 Elektronen in der 4f-Schale. Diese haben den gleichen Spin S=3.5. Der Drehimpuls ist in diesem Fall wegen der Orientierungsquantenzahl 0. Damit wird der Gesamtdrehimpuls zu J=3.5 und der Landé-Faktor zu $g_J=2$.
- Dy₂O₃ besitzt 9 Elektronen in der 4f-Schale. Da es aber nur sieben Orientierunsgquantenzahlen gibt, haben zwei Elektronen einen negativen Spin. Der Gesamtspin ergibt somit S=2.5. Im Gegensatz zu $\mathrm{Gd_2O_3}$ beträgt der Drehimpuls somit L=3+2=5. Die 4f-Schale ist mehr als halb voll und es folgt J=5+2.5=7.5 und $g_J=\frac{4}{3}$.

Die Anzahl der Momente pro Volumeneinheit ergibt sich nach

$$N = 2 \cdot N_a \frac{\rho}{M_{\text{mol}}} \tag{13}$$

mit N_a als Avogadro-Konstante, ρ^1 als Dichte und ${M_{\rm mol}}^2$ als molare Masse des Probenmaterials. In Tabelle 1 sind die Dichten und molaren Massen der verwendeten Materialen

Tabelle 1: Konstanten zu Bestimmung von N.

	ρ / g/cm ³	$M_{ m mol}$ / g/mol	$N / 1/\mathrm{cm}^3$
Nd_2O_3	7.24	336.48	$2.59\cdot10^{28}$
Gd_2O_3	7.40	362.50	$2.46\cdot10^{28}$
$\mathrm{Dy}_2\mathrm{O}_3$	7.80	373.00	$2.52\cdot10^{28}$

sowie die nach (13) berechnete Anzahl pro Volumeneinheit zu finden. Damit ergeben sich für die theoretischen Werte von χ die Werte in Tabelle 2.

¹siehe [Dor17]

²siehe [web17]

Tabelle 2: Theoretische Suszeptibilitäten der drei Materialien.

	$\chi_{ m theo}$
$\mathrm{Nd_2O_3}$	0.00302
$\mathrm{Gd}_2\mathrm{O}_3$	0.01380
$\mathrm{Dy_2O_3}$	0.02541

3.2.2 Bestimmung der Suszeptibilität über Widerstandsbetrachtung.

Die Suszeptibilität lässt sich über (11) mittels Widerstandsbetrachtung bestimmen. Der Querschnitt der Spule beträgt $86.6\,\mathrm{mm^2}$ und für R_3 gilt $R_3=998\,\Omega$. Der Querschnitt der Probe nach (12), die Differenz der Widerstände und das χ befinden sich in Tabelle 3.

Tabelle 3: Querschnitt und ΔR der Probematerialien und das daraus resultierende χ_R .

	$Q_{\rm real} \ / \ {\rm mm}^2$	$\Delta R / \Omega$	χ_R
Nd_2O_3	7.77	0.16 ± 0.12	0.0037 ± 0.0026
$\mathrm{Gd}_2\mathrm{O}_3$	11.53	0.92 ± 0.04	0.0138 ± 0.0007
$\mathrm{Dy}_2\mathrm{O}_3$	12.49	1.44 ± 0.04	0.0200 ± 0.0005

3.2.3 Bestimmung der Suszeptibilität über Spannungsbetrachtung.

Nach (10) lässt sich χ_U berechnen mit $Q_{\rm real}$ und F aus Kapitel 3.2.2 und einer Saugspannung von 0.9 V. Die jeweils gemessene Brückenspannung und das χ_U befinden sich in Tabelle 4.

Tabelle 4: Brückenspannung und χ_U der Probematerialien.

	$U_{ m Br}$ / V	χ_U
Nd_2O_3	$(1.67 \pm 0.33) \cdot 10^{-5}$	0.00083 ± 0.00017
$\rm Gd_2O_3$	0.000136 ± 0.000018	0.0045 ± 0.0006
$\mathrm{Dy}_2\mathrm{O}_3$	0.000417 ± 0.000012	0.0128 ± 0.0004

4 Diskussion

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Suszeptibilitätsbestimmung aufgelistet. Es wird deutlich, dass die Werte aus der Bestimmung über die Widerstandsmethode nahe an den Theoriewerten sind. $\mathrm{Nd_2O_3}$ und $\mathrm{Gd_2O_3}$ liegen innerhalb der Messungenauigkeit, die Abweichung bei $\mathrm{Dy_2O_3}$ ist mit ungefähr 11σ aber signifikant. Mögliche Gründe dafür

Tabelle 5: Theoretische und aus dem Experiment bestimmte Suszeptibilitäten.

	$\chi_{ m theo}$	χ_U	χ_R
Nd_2O_3	0.00302	0.00083 ± 0.00017	0.0037 ± 0.0026
$\mathrm{Gd_2O_3}$	0.01380	0.0045 ± 0.0006	0.0138 ± 0.0007
$\mathrm{Dy}_2\mathrm{O}_3$	0.02541	0.0128 ± 0.0004	0.0200 ± 0.0005

sind Störspannungen und die Tatsache, dass beim erneuten Abgleich die Grenze der Verschiebbarkeit des Regelwiderstandes erreicht wurde, obwohl die Brücke noch nicht vollständig abgeglichen war. Dies erklärt die Abweichungen.

Die Werte aus der Bestimmung über die Spannungsmethode weichen stark ab, sogar teilweise mehrere Größneordnungen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Brückenspannung sehr sehr klein sind, damit werden die daraus errechneten Suszeptibilitäten ebenfalls klein. Mit besseren Präzisionsmessinstrumenten wäre ein genauerer Abgleich der Brückenschaltung und damit eine genauerer Bestimmung der Brückenspannung möglich.

Unter dem Strich lässt sich sagen, dass vor allem die Werte, die aus der Widerstandsmethode gewonnen wurden, überraschend gute Werte geliefert haben. Die Werte aus der Spannungsmethode weichen stark ab, aber Abweichungen waren zu erwarten.

Literatur

- [Dor17] TU Dortmund. V606: Messung der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen. 8. Juni 2017. URL: http://129.217.224.2/HOMEPAGE/PHYSIKER/BACHELOR/AP/SKRIPT/V606.pdf.
- [web17] webqc.org. 22. Juni 2017. URL: http://de.webqc.org/mmcalc.php%20f%C3% BCr%20molare%20Masse.