Messung der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen

Leander Flottau leander.flottau@tu-dortmund.de

Jan Gaschina jan.gaschina@tu-dortmund.de

Durchführung: 27.04.2021 Abgabe: 04.05.2021

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Ziel	setzung	3			
2	Theorie					
	2.1	Theoretische Berechnung der paramagnetischen Suszeptibilität	3			
	2.2	Hundsche Regeln	5			
	2.3	Messverfahren	5			
	2.4	Selektivverstärker	6			
3	Durchführung					
	3.1	Aufbau	6			
	3.2	Messung der Filterkurve	6			
	3.3	Messung der Suszeptibilität	6			
4	Auswertung					
	4.1	Güte des selektiven Verstärkers	7			
	4.2	Berechnung der Suszeptibilität mittels Quantenzahlen	9			
	4.3	Berechnung der Suszeptibilität durch Messungen an der Brückenschaltung	9			
		4.3.1 Berechnung mittels Widerstand	9			
		4.3.2 Berechnung mittels Brückenspannung	10			
	4.4	Vergleich der Suszeptibilitäten	10			
5	Disk	kussion	10			
6	Lite	ratur	11			

1 Zielsetzung

Im vorliegenden Experiment wurde zunächst die Spannungskurve eines Selektivverstärkers gemessen. Anschließend wurde mithilfe einer Brückenschaltung paramagnetische Suszeptibilität zweier seltener Erden gemessen.

2 Theorie

2.1 Theoretische Berechnung der paramagnetischen Suszeptibilität

In Materie wird die Magnetische Flussdichte $\vec{B} = \mu \vec{H}$ um die sogenannte Magnetisierung M ergänzt

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

mit der magnetischen Feldstärke \vec{H} und der Induktionskonstante μ_0 . Diese entsteht durch atomare magnetische Momente in der Materie

$$\vec{M} = \mu_0 N \bar{\vec{\mu}} = \mu_0 \chi \vec{H} \tag{1}$$

und kann daher einerseits durch das mittlere magnetische Moment $\bar{\mu}$ und die Zahl der Momente pro Volumeneinheit N beschrieben werden. Andererseits hängt die Magnetisierung über die Suszeptibilität χ mit der Feldstärke zusammen.

Bei diamagnetischen Stoffen richten sich die magnetischen Momente entgegen des äußeren magnetischen Feldes aus, weshalb sie eine negative Suszeptibilität aufweisen. Der in diesem Versuch untersuchte Paramagnetismus tritt nur bei Substanzen mit nicht verschwindendem Drehimpuls auf und ist im Gegensatz zum Diamagnetismus temperaturabhängig.

Der atomare Gesamtdrehimpuls \vec{L} setzt sich aus dem Eigendrehimpuls bzw. dem Spin \vec{S} , dem Drehimpuls der Elektronenhülle \vec{J} und dem Kerndrehimpuls zusammen, wobei letzterer jedoch vernachlässigt werden kann. Die verbleibenden Anteile hängen über die sogenannte LS-Kopplung

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{2}$$

zusammen. Die zu den Komponenten gehörenden magnetischen Momente ergeben sich aus der Quantenmechanik zu

$$\vec{\mu_L} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L}$$

und

$$\vec{\mu_S} = -g_S \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}$$

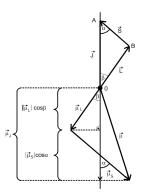
mit dem Bohrschen Magneton μ_B und dem gyromagnetischen Verhältnis g_S . Aus der Beziehung $|\vec{L}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$ (mit der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J), die analog mit entsprechenden Quantenzahlen für die anderen Komponenten gilt, lässt sich für die Beträge der betreffenden Momente herleiten:

$$|\vec{\mu_L}| = \mu_B \sqrt{L(L+1)}$$

bzw.

$$|\vec{\mu_S}| = g_S \mu_B \sqrt{S(S+1)}$$

Unter der Bedingung, dass nur die zu \vec{J} parallele Komponente von μ messbar ist, lässt



sich aus den in der Abbildung gezeigten geometrischen Beziehungen sowie sowie durch den Kosinussatz die Formel

$$|\vec{\mu_J}| = \mu_B \sqrt{J(J+1)} \frac{3J(J+1) + (S(S+1) - L(L+1))}{2J(J+1)}$$

herleiten. Wobei das gyromagnetische Verhältnis als $g_S \approx 2$ genähert wurde. Der Ausdruck

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

wird als Lande-Faktor bezeichnet. Dadurch vereinfacht sich Gleichung zu

$$|\vec{\mu_J}| = \mu_B g_J \sqrt{J(J+1)} \tag{4}$$

Im Zuge der Quantenmechanik zeigt sich das Phänomen der sogenannten Richtungsquantelung, welche aussagt, dass die Komponente $\mu_J z$ von μ_J nur in ganzahligen vielfachen von $\mu_B g_J$ vorkommen kann, also gilt

$$\mu_J z = \mu_B g_J m$$

mit der Orientierungsquantenzahl m. Daraus folgt, dass 2J+1 Orientierungen mit entsprechenden Energieniveaus existieren.

Mithilfe der sogenannten Boltzman-Verteilung lässt sich nun das mittlere magnetische Moment berechnen indem die Summe aller möglichen Orientierungen mit zugehöriger Wahrscheinlichkeit durch die Gesamtwahrscheinlichkeit dividiert wird. Dies liefert nach Anwendung der Hochtemparaturnäherung die Formel

$$\chi = \frac{\mu_0 \mu_B^2 g_J^2 N J (J+1)}{3kT} \tag{5}$$

für die paramagnetische Suszeptibilität. Hier stellt T die Temparatur und k die Boltzman-Konstante dar.

2.2 Hundsche Regeln

Bei seltenen Erd Verbindungen sind vornehmlich die Elektronen der 4f-Schale für den Paramagnetismus verantwortlich. Die Anordnung dieser Elektronen und der von ihnen gebildete Gesamtdrehimpuls wird durch die sogenannten Hundschen Regeln beschrieben:

- Die einzelnen Spins der Elektronen s_i setzen sich zum maximalen nach dem Pauli-Prinzip möglichen Gesamtspin zusammen.
- Der Gesamtdrehimpuls \vec{L} entspricht der größten unter Regel 1 und dem Pauli-Prinzip möglichen Summe der einzelnen Drehimpulse.
- Wenn die Schale weniger als halb gefüllt ist berechnet sich der Bahndrehimpuls aus $\vec{J} = \vec{L} \vec{S}$, wenn sie mehr als Halb gefüllt ist aus $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

2.3 Messverfahren

Für die Messung wird der Effekt genutzt, dass sich die Induktivität L einer Spule der Länge l und Windungszahl n durch Einsetzen einer paramagnetischen Probe mit Querschnitt Q um die Differenz

$$\Delta L = \mu_0 \chi Q \frac{n^2}{l}$$

ändert. Die Messung der Paramagnetischen Suszeptibilität erfolgt nun mithilfe einer

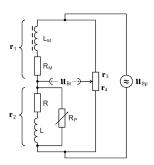


Abbildung 1: Aufbau der Brückenschaltung. Quelle 1.

Brückenschaltung, deren Schematischer Aufbau in Abbildung (2) zu sehen ist. Zunächst wird durch Einstellung des Widerstandes die Schaltung abgeglichen, sodass keine Brückenspannung mehr zu messen ist. Anschließend wird eine Probe in die Spule eingeführt, was zum Auftreten einer Brückenspannung U_{Br} führt aus welcher sich die Suszeptibilität berechnen lässt. Bei fester Speisespannung U_{Sp} und Spulenflächenquerschnitt F lässt sie sich durch

$$\chi = 4 \frac{FU_{Br}}{QU_{Sn}} \tag{6}$$

berechnen. Nach dem Messen der Brückenspannung muss die Schaltung erneut abgeglichen werden indem der Widerstand R_3 um den Wert ΔR geändert wird. Aus der Widerstandsdifferenz lässt sich erneut die Suszeptibilität berechenen:

$$\chi = 2\frac{\Delta RF}{R_3 Q} \tag{7}$$

2.4 Selektivverstärker

Im Zuge der Messung tritt in an der Brückenschaltung eine Störspannung auf, welche bisweilen sogar groß genug sein kann um die Brückenspannung vollständig zu überdecken und damit die Messergebnisse verfälscht. Da die Brückenschaltung von einer monofrequenten Wechselspannung gespeist wird, kann die Störspannung mithilfe eines Selektivverstärkers gefiltert werden. Dieser lässt nur eine manuell einstellbare Frequenz passieren und schwächt alle anderen Frequenzen ab. Auf die Frequenz der Eingangsspannung abgestimmt kann dadurch die Störspannung eliminiert werden.

3 Durchführung

3.1 Aufbau

Für den Versuch wurde der Aufbau aus der Abbildung 2 verwendet. Die Brückenschaltung wurde von einem Sinusgenerator gespeist und die Brückenspannung von einem Selektivverstärker gefiltert. Das Ausgangssignal wurde auf einem Voltmeter angezeigt.

3.2 Messung der Filterkurve

Zur Messung der Filterkurve wurde die Frequenz des Sinusgenerators in einem Bereich zwischen 20 und 40 kHz bei einer festen Filterfrequenz variiert und die Ausgangsspannung gemessen.

3.3 Messung der Suszeptibilität

Im Zuge der Suszeptibilitätsmessung wurde zunächst die Brücke ohne Probe abgeglichen und der eingestellte Widerstand sowie die verbleibende Restspannung gemessen wurde. Anschließend wird die Probe in die Spule eingeführt und die resultierende Brückenspannung gemessen. Schließlich wurde die Brücke erneut abgeglichen und die Restspannung sowie der neue Widerstandswert notiert. Weiterhin wurde mithilfe einer Schieblehre die Länge der Probe bestimmt. Dieser Prozess wurde für eine weitere Probe wiederholt.

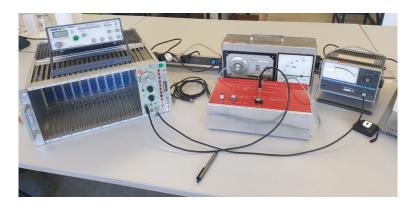


Abbildung 2: Brückenschaltung gespeist von einem Sinusgenerator und einem Selektivverstärker (links)

4 Auswertung

In diesem Kapitel sollen die aufgenommenen Messwerte ausgewertet werden mit dem Ziel die Suszeptibilität zweier Materialien zu bestimmen.

4.1 Güte des selektiven Verstärkers

Um die Güte des selektiven Verstärkers zu bestimmen wurde für unterschiedliche Frequenzen bei gleicher Eingangsspannung U_E die verstärkte Spannung gemessen. Das Ergebnis ist im folgenden Diagram Abbildung 3 aufgetragen. Um die Güte des Verstärkers zu messen wurde die Kurve auf die Eingangsspannung normiert und die Breite bei einer Höhe von $\frac{1}{\sqrt{2}}$ bestimmt. Diese liegt bei $\Delta v = 695,8\,\mathrm{Hz}$. Die Güte lässt sich mit $v_0 = 35,5\,\mathrm{kHz}$ dann bestimmen über:

$$Q = \frac{v_0}{\Delta v} = \frac{35,5 \,\mathrm{kHz}}{0,6958 \,\mathrm{kHz}} = 51.02$$

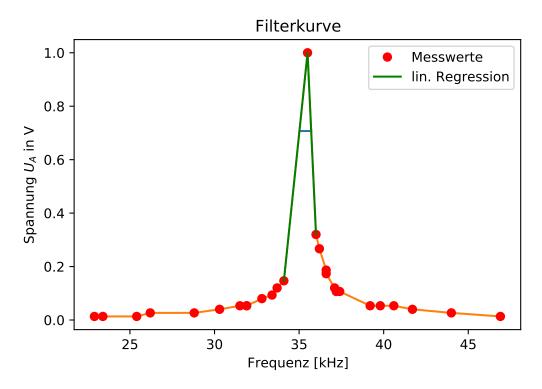


Abbildung 3: Filterkurve des Selektivverstärkers

4.2 Berechnung der Suszeptibilität mittels Quantenzahlen

 Dy^{3+} besitzt 9 Elektronen auf der 4f-Schale, es müssen also nach der ersten Hundschen-Regel sieben Elektronen einen Spin \uparrow und 2 Elektronen einen Spin \downarrow besitzen es folgt also S=2,5. Der Gesamtbahndrehimpuls L soll nach der zweiten Hundschen-Regel maximal werden es folgt also L=3+2=5. Da die Schale nur 14 Elektronen fasst und daher mit neun Elektronen mehr als Halbvoll besetzt ist folgt nach der dritten Hundschen-Regel J=L+S=5+2,5=7,5. Auf gleiche Weise lassen sich für Gd^{3+} die Zahlen S=3,5 , L=0 und J=3,5 herleiten. Damit lassen sich über Gleichung 3 die Landé-Faktoren berechnen:

$$\Rightarrow g_j(Dy^{3+}) = 1.33$$

$$g_j(Gd^{3+}) = 2.00$$

Als nächstes werden dann die Momente pro Voulumenanteil $N=\frac{2N_A\rho}{M}$ mit der Dichte ρ und der molaren Masse M berechnet:

Tabelle 1: Magnetische Momente pro Voulumenanteil

Material	Dichte ρ in $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	M in $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	N in $\frac{1}{m^3}$
Dy_2O_3	7810	0.373	2.5218×10^{28}
Gd_2O_3	7410	0.362	2.4654×10^{28}

Daraus folgt sofort über Gleichung 5 mit $T=25^{\circ}\mathrm{C}=298.15\mathrm{K}$

$$\begin{split} \mu_B &= 9.274 \times 10^{-24} \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{T}} \\ \mu_0 &= 1.256 \times 10^{-6} \frac{\mathrm{N}}{\mathrm{A}^2} \\ k &= 1.380 \times 10^{-23} \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}} \end{split}$$

$$\begin{split} \chi_{Dy_2O_3} &= 24.889 \times 10^{-3} \\ \chi_{Gd_2O_3} &= 13.593 \times 10^{-3} \end{split}$$

4.3 Berechnung der Suszeptibilität durch Messungen an der Brückenschaltung

4.3.1 Berechnung mittels Widerstand

Zunächst werden die ΔR berechnet und deren Mittelwert gebildet:

$$\begin{array}{l} \Delta R_{Dy_2O_3} = 1{,}558\,33 \\ \Delta R_{Gd_2O_3} = 0{,}768\,33 \end{array}$$

Als nächstes wird dann $Q_{real} = \frac{m}{l*\rho_w}$ berechnet:

$$\begin{split} Q_{real,Dy_2O_3} &= 1.489 \times 10^{-5} \\ Q_{real,Gd_2O_3} &= 1.153 \times 10^{-5} \end{split}$$

Jetzt können mit $\chi=2\frac{\varDelta RF}{Q_{real}R_3}$ sofort die Suszeptibilitäten berechnet werden:

$$\begin{split} \chi_{Dy2O_3} &= 18.124 \times 10^{-3} \\ \chi_{Gd2O_3} &= 11.540 \times 10^{-3} \end{split}$$

4.3.2 Berechnung mittels Brückenspannung

Um die Suszeptibilität mittels Brückenspannung zu bestimmen werden die bekannten Daten in Gleichung 6 eingesetzt. Daraus folgt sofort:

$$\begin{split} \chi_{Dy2O_3} &= 40.553 \times 10^{-3} \\ \chi_{Gd2O_3} &= 20.227 \times 10^{-3} \end{split}$$

4.4 Vergleich der Suszeptibilitäten

Tabelle 2: Vergleich der Suszeptibilitäten

Material	$\chi_{Quantenzahlen}$ in $\frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{kg}}$	$\chi_{Brckenschaltung}$ in $\frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{kg}}$	$\chi_{Brckenspannung}$ in $\frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{kg}}$
$\begin{array}{c} Dy_2O_3\\ Gd_2O_3 \end{array}$	24.889×10^{-3} 13.593×10^{-3}	18.124×10^{-3} 11.540×10^{-3}	40.553×10^{-3} 20.227×10^{-3}

Die berechneten Suszeptibilitäten weichen stark von den gemessenen ab. Auffällig ist das die über die Brückenspannung mittels Gleichung 6 in beiden fällen etwa doppelt so groß sind wie die mit ΔR berechneten.

5 Diskussion

In diesem Versuch sollte zunächst die Güte des verwendeten Selektivverstärkers berechnet werden, sie liegt bei Q = 51.02 und weicht somit um etwa 96% vom Theoriewert, Q = 100, aus Quelle 1. ab. In Unterabschnitt 4.1 ist die gemessene Verstärkerkurve mit den linearen interpolationen zwischen den Messwerten dargestellt. Es konnten in der nähe des Maximums der Kurve also bei etwa 35,5 kHz keine weiteren Messwerte aufgenommen werden da der Frequenzgenerator in diesem Bereich die Frequenz nicht halten konnte und so kein eindeutiger Messwert, weder von verstärkter Spannung noch von Frequenz, abzulesen war. Die Vermutung liegt nahe das der Verstärker den Frequenzgenerator in der Nähe der hauptsächlich zu verstärkenden Frequenz beeinflusst also z.B. mit ihm in Resonanz tritt. Als nächstes wurden dann über Quantenzahlen die Suszeptibilitäten bestimmt diese sollten im Rahmen der Präzision der Theorie und abgesehen von Rundungsfehlern genau sein. Die Abweichungen zu den Literaturwerten kann hier leider nicht gezeigt werden da diese nicht vorliegen. Um die Suszeptibilitäten zu messen wurde im nächsten Teil eine definierte Menge der jeweiligen Probe in eine Lange Spule eingeführt welche Teil einer Brückenspannung ist. Die Brückenspannung wurde gemessen und abgeglichen und aus der zum Abgleich nötigen Änderung der Widerstände die Suszeptibilität berechnet. Die gemessenen Werte weichen wie in Tabelle 2 zu sehen stark von den berechneten ab. Es sind für Gadoliniumtrioxid 17,3% und für Dysprosiumtrioxid sogar 37.3%. Ebenfalls wurde dann die Suszeptibilität mithilfe der nach dem einführen der Probe gemessenen Brückenspannung bestimmt. Die Ergebmisse liegen hier bei $\chi_{Dy2O_3}=40.553\times 10^{-3}$ und $\chi_{Gd2O_3}=20.227\times 10^{-3}$. Der Wert für χ_{Dy2O_3} weicht damit um 62,9% von dem mittels Quantenzahlen berechneten und um 123,7% vom mittels ΔR berechneten Wert ab. Gd_2O_3 weicht um 48,8% von $\chi_{Quantenzahlen}$ und um 75,3% von $\chi_{Brckenschaltung}$ ab. Mögliche Fehlerquellen sind hier das Glasrohr in welchem die Probe gelagert wurde, eine nicht bekannte also nur abgeschätzte Raumtemperatur, die nicht ganz monofrequente Verstärkung des Selektivverstärkers und Ungenauigkeiten beim ablesen der Spannungswerte. Im ganzen kann gesagt werden, dass die Methode der Messung mittels Brückenspannung sehr ungenau und fehleranfällig zu sein scheint.

6 Literatur

- 1. TU Dortmund, Versuch 606 Röntgenemmision und Absorption
- 2. Demtröder, Wolfgang, 1995, Experimentalphysik 2, 6. Aufl., Berlin