

Messung der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen

1. Problemstellung

Im vorliegenden Experiment werden die magnetischen Eigenschaften stark paramagnetischer Substanzen, nämlich der Ionen Seltener Erden, untersucht. Es wird zunächst gezeigt, wie man die Suszeptibilität χ aus atomaren Größen, nämlich dem Bahndrehimpuls und dem Spin der Elektronenhülle, errechnen kann (Kap. 2+ 3). Sodann wird ein Messverfahren beschrieben, das es gestattet, die Größe χ an geeigneten Proben als elektrisches Wechselspannungssignal zu messen. Es zeigt sich, dass die dabei auftretenden Signalspannungen kaum größer sind als die Störspannungen, die man am Eingang eines empfindlichen elektrischen Messinstrumentes immer beobachtet. Bei den Messungen ist daher das Problem zu lösen, beide Spannungen zu trennen. Da die Signalspannung jedoch monofrequent ist, während sich die Störspannungen über einen weiten Frequenzbereich erstrecken, gelingt die Trennung recht gut mit Hilfe eines sogenannten Selektivverstärkers. Daher besteht die Messapparatur, die in diesem Experiment zur Bestimmung von χ verwendet wird, aus einer Brückenschaltung (siehe V302), bei der die resultierende Brückenspannung nach Filterung durch einen Selektivverstärker gemessen wird. Schließlich sollen die Ergebnisse mit χ -Werten, die unter Anwendung der Hundschen Regel aus den atomaren Drehimpulsen der Probenmaterialien errechnet wurden, verglichen werden.

2. Berechnung der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen

Im Vakuum hängen die magnetische Flussdichte \vec{B} und die magnetische Feldstärke \vec{H} über die Induktionskonstante μ_0 miteinander zusammen:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} .$$

Bei Anwesenheit von Materie ändert sich \vec{B} um \vec{M} , der sogenannten Magnetisierung:

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

Die Größe \vec{M} entsteht durch atomare magnetische Momente in der Probe. Sie ist gleich dem mittleren magnetischen Moment $\bar{\mu}$ multipliziert mit der Zahl N der Momente pro Volumeneinheit:

$$\vec{M} = N\mu_0 \bar{\mu} .$$

Die Magnetisierung \vec{M} hängt von \vec{H} ab, was durch die pauschale Gleichung

$$(1) \quad \vec{M} = \mu_0 \chi \vec{H}$$

beschrieben wird. Der Faktor χ in (1), die sogenannte **Suszeptibilität**, ist jedoch keine Konstante sondern hängt in komplizierter Weise von H und der Temperatur T ab.

Alle Atome zeigen unabhängig davon, ob sie isoliert voneinander ein Gasvolumen erfüllen oder einen Festkörper bilden, die Erscheinung des **Diamagnetismus**. Er beruht auf einer Induktion magnetischer Momente durch ein von außen angelegtes Magnetfeld. Das induzierte Magnetfeld ist dabei dem äußeren entgegengerichtet, sodass χ im Falle des Diamagnetismus kleiner als null ist. Der **Paramagnetismus** ist hingegen keine allgemeine Eigenschaft der Materie, sondern man beobachtet ihn nur bei solchen Atomen, Ionen oder Molekülen, die einen nicht verschwindenden Drehimpuls besitzen. Er entsteht durch die Orientierung der mit dem Drehimpuls gekoppelten magnetischen Momente relativ zu einem äußeren Feld. Da die Ausrichtung der Momente durch die thermische Bewegung der atomaren Bausteine ständig gestört wird, ist der Paramagnetismus (im Gegensatz zum Diamagnetismus) eine temperaturabhängige Größe. Im Folgenden soll nun die paramagnetische Suszeptibilität auf der Grundlage der eben beschriebenen Modellvorstellung berechnet werden. Dazu ist zunächst ein Zusammenhang zwischen dem atomaren Drehimpuls und dem daraus resultierenden magnetischen Moment herzustellen und dann über alle möglichen Orientierungen relativ zu einem äußeren Feld zu summieren.

Der Gesamtdrehimpuls eines Atoms setzt sich aus drei Anteilen zusammen: dem Bahndrehimpuls der Elektronenhülle, dem Eigendrehimpuls (Spin) der Elektronen und dem Kerndrehimpuls. Der Einfluss des letzteren auf den Paramagnetismus kann hier vernachlässigt werden. Solange die Atome nicht einem zu starken äußeren Magnetfeld ausgesetzt sind, kann man davon ausgehen, dass der Gesamtdrehimpuls \vec{J} der Elektronenhülle gleich der Vektorsumme aus dem Gesamtbahndrehimpuls \vec{L} und dem Gesamtspin \vec{S} ist (sogenannte LS-Kopplung):

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} ,$$

wobei $\vec{L} = \sum \vec{\ell}_i$ und $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$ die Vektorsummen der Einzeldrehimpulse sämtlicher Elektronen in der Hülle sind. Aus der Quantenmechanik folgt nun, dass die magnetischen Momente, die zu den Drehimpulsen \vec{L} und \vec{S} gehören, die Werte

$$(2) \quad \vec{\mu}_L = - \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L}$$

und

$$(3) \quad \vec{\mu}_S = - g_S \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}$$

haben. Hierin bedeuten

$$\mu_B := \frac{1}{2} \frac{e_0}{m_0} \hbar$$

(\hbar = Plancksches Wirkungsquantum, $\hbar = h/2\pi$, e_0 , m_0 Ladung bzw. Ruhemasse des Elektrons)

das sogenannte **Bohrsche Magneton** (d.h. das zur Drehimpulseinheit $\hbar = h/2\pi$ gehörende magnetische Moment) und g_S das sogenannte **gyromagnetische Verhältnis des freien Elektrons**¹. Das negative Vorzeichen in (2) und (3) entsteht durch die negative Ladung des Elektrons. Die Beträge der magnetischen Momente ergeben sich zu

¹ Näheres zu den Begriffen „Bohrsches Magneton“ und „gyromagnetisches Verhältnis des freien Elektrons“ siehe z.B: V505, Kap. 2-4

$$|\vec{\mu}_L| = \mu_B |\vec{L}|$$

und

$$|\vec{\mu}_S| = g_S \mu_B |\vec{S}|$$

Für $|\vec{L}|$, $|\vec{S}|$ und $|\vec{J}|$ liefert die Quantenmechanik die Ausdrücke

$$(4) \quad |\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)} \hbar, \quad (L = \text{Bahndrehimpulsquantenzahl des Atoms})$$

$$(5) \quad |\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} \hbar \quad (S = \text{Spinquantenzahl des Atoms})$$

und

$$(6) \quad |\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)} \hbar. \quad (J = \text{Gesamtdrehimpulsquantenzahl})$$

Somit ist

$$(7) \quad |\vec{\mu}_L| = \mu_B \sqrt{L(L+1)}$$

und

$$(8) \quad |\vec{\mu}_S| = g_S \mu_B \sqrt{S(S+1)}$$

Aus (7) und (8) kann jetzt das zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} gehörende magnetische Moment $\vec{\mu}$ des Atoms berechnet werden. Wie die Quantenmechanik zeigt, ist bei der LS-Kopplung nur die zu \vec{J} parallele bzw. antiparallele Komponente $\vec{\mu}_J$ von $\vec{\mu}$ messbar. Der Erwartungswert der zu \vec{J} senkrechten Komponente verschwindet. Für $|\vec{\mu}_J|$ ergibt sich dann aus Abb.1, in der die Drehimpulse und ihre magnetischen Momente eingezeichnet sind,

$$(9) \quad |\vec{\mu}_J| = |\vec{\mu}_S| \cos \alpha + |\vec{\mu}_L| \cos \beta.$$

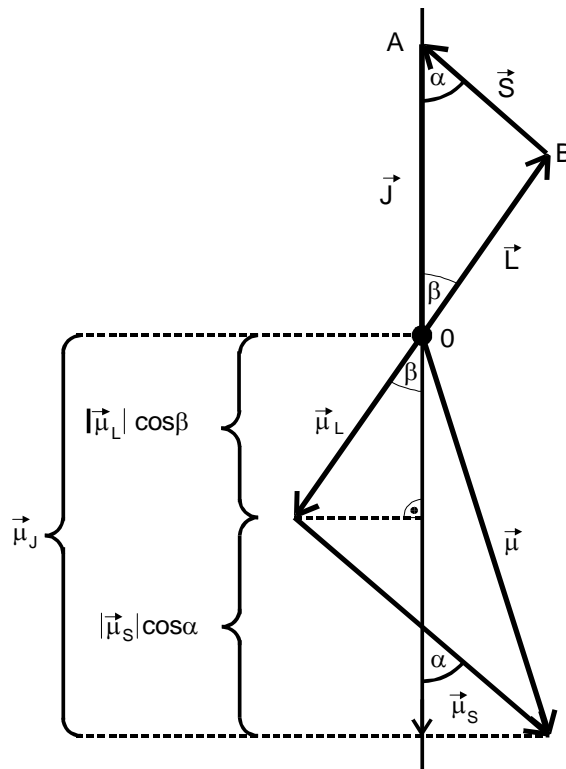


Abb.1: Vektordiagramm aus den Drehimpulsvektoren einer Elektronenhülle und den daraus resultierenden magnetischen Momenten

Mit Hilfe des Cosinussatzes bekommt man aus dem Dreieck OAB in Abb.1

$$(10) \quad \cos \alpha = \frac{|\vec{J}|^2 - |\vec{L}|^2 + |\vec{S}|^2}{2 |\vec{J}| |\vec{S}|}$$

und

$$(11) \quad \cos \beta = \frac{|\vec{J}|^2 + |\vec{L}|^2 - |\vec{S}|^2}{2 |\vec{J}| |\vec{L}|}.$$

Man setzt nun die Beziehungen (4), (5), (6), (7), (8), (10) und (11) in (9) ein und erhält

$$(12) \quad \begin{aligned} |\vec{\mu}_J| &= \mu_B \left(g_S \sqrt{S(S+1)} \cos \alpha + \sqrt{L(L+1)} \cos \beta \right) \\ &= \mu_B \frac{(1+g_S) J(J+1) + (g_S - 1) \{S(S+1) - L(L+1)\}}{2 \sqrt{J(J+1)}}. \end{aligned}$$

Aus der Quantenmechanik folgt, dass die Größe g_S bis auf einen Fehler von einigen Promille den Wert 2 hat. Mit dieser Näherung vereinfacht sich (12) zu

$$|\vec{\mu}_J| \approx \mu_B \sqrt{J(J+1)} \frac{3 J(J+1) + \{S(S+1) - L(L+1)\}}{2 J(J+1)}.$$

Den Ausdruck

$$(12a) \quad g_J := \frac{3 J(J+1) + \{S(S+1) - L(L+1)\}}{2 J(J+1)}$$

nennt man den **Landé-Faktor** des betreffenden Atoms. Mit dieser Abkürzung gilt

$$(13) \quad |\vec{\mu}_J| \approx \mu_B g_J \sqrt{J(J+1)}.$$

Für die folgenden Schritte ist wiederum ein Ergebnis der Quantenmechanik zu berücksichtigen, nämlich das Phänomen der **Richtungsquantelung**. Dieses besagt, dass nicht beliebige Winkel zwischen der Richtung des äußeren Magnetfeldes und der Lage von $\vec{\mu}_J$ möglich sind sondern nur solche, bei denen die Komponente μ_{J_z} von $\vec{\mu}_J$ in Feldrichtung ein ganzzahliges Vielfaches von $\mu_B g_J$ ist. Es gilt also

$$(14) \quad \mu_{J_z} = -\mu_B g_J m.$$

Die ganzzahlige Größe m in (14) wird **Orientierungsquantenzahl** genannt. Da die Komponente eines Vektors nie größer als sein Betrag ist, kann wegen der Beziehung (13) m nur die Werte $-J, -J+1, \dots, 0, 1, \dots, +J$ annehmen. Es gibt daher genau $2J+1$ Einstellungsmöglichkeiten des atomaren magnetischen Momentes relativ zu einer äußeren Feldrichtung. Zu jeder Einstellrichtung gehört eine bestimmte potentielle Energie, die durch

$$(15) \quad E_m = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B} = \mu_{J_z} B = \mu_B g_J m B$$

gegeben ist. Die Aufspaltung (15) eines Energieniveaus in $2J+1$ Unterniveaus beim Anlegen eines Feldes an eine Probe mit permanenten magnetischen Momenten bezeichnet man als **Zeeman-Effekt**. Mit Hilfe von (15) kann man jetzt die Magnetisierung

einer makroskopischen Probe berechnen. Man muss hierzu die Häufigkeit berechnen, mit der eine bestimmte Orientierung der magnetischen Momente auftritt, diese mit dem zugehörigen Betrag des Momentes (gemäß (14)) multiplizieren und dann über alle vorkommenden Orientierungen summieren. Bekanntlich ist die Besetzungshäufigkeit $Z(E,T)$ eines Energieniveaus mit der Energie E bei der Temperatur T durch die Boltzmann-Verteilung gegeben:

$$Z(E, T) = \exp(-E/kT) .$$

Im Falle des Paramagnetismus ist E durch (15) festgelegt. Da es insgesamt $2J+1$ Energieniveaus gibt, erhält man nach Summation über alle Niveaus (bzw. Orientierungen)

$$\mu_{\text{ges}} = \sum_{m=-J}^J -\mu_B g_J m Z(E_m, T) = -\mu_B g_J \sum_{m=-J}^J m \exp\left(\frac{-\mu_B g_J m B}{k T}\right) .$$

Daraus bekommt man das mittlere magnetische Moment, wenn man noch durch die Gesamthäufigkeit aller vorkommenden Orientierungen teilt

$$(16) \quad \bar{\mu} = -\mu_B g_J \frac{\sum_{m=-J}^J m \exp\left(\frac{-\mu_B g_J m B}{k T}\right)}{\sum_{m=-J}^J \exp\left(\frac{-\mu_B g_J m B}{k T}\right)} .$$

Aus (16) lässt sich nun die makroskopische Magnetisierung M einer Probe errechnen. Man bekommt nach den Ausführungen auf Seite 1 für den Betrag von M

$$(17) \quad M = \mu_0 N \bar{\mu} ,$$

worin $\bar{\mu}$ das mittlere magnetische Moment aus (16) bedeutet. Den Bruch in (16) bezeichnet man auch als **Brillouin-Funktion**. Aus ihr lässt sich das gesuchte χ im Prinzip berechnen. Im allgemeinen Fall bekommt man jedoch eine transzendente Gleichung. Bei Zimmertemperatur und Feldern bis zu einer Größenordnung 1 Tesla kann man jedoch mit einer Näherungsformel arbeiten, die eine explizite Berechnung von χ zulässt. Unter den genannten Voraussetzungen ist

$$\frac{\mu_B g_J m B}{k T} \ll 1 ,$$

sodass in (16)

$$\exp\left(\frac{-\mu_B g_J m B}{k T}\right) = 1 - \frac{\mu_B g_J m B}{k T} + \dots$$

gesetzt werden kann. Dann ist im Nenner von (16)

$$(18) \quad \sum_{m=-J}^J \exp\left(\frac{-\mu_B g_J m B}{k T}\right) \approx 2J + 1 - \frac{\mu_B g_J B}{k T} \sum_{m=-J}^J m = 2J + 1$$

und im Zähler

$$(19) \sum_{m=-J}^J m \exp\left(\frac{-\mu_B g_J m B}{k T}\right) \approx \sum_{m=-J}^J m - \frac{\mu_B g_J B}{k T} \sum_{m=-J}^J m^2 = -\frac{\mu_B g_J B}{k T} \frac{1}{3} J(J+1)(2J+1)^2.$$

Es folgt somit für die Hochtemperaturnäherung aus (16), (17), (18) und (19)

$$M = \mu_0 N g_J \mu_B \frac{\mu_B g_J B}{k T} \frac{\frac{1}{3} J(J+1)(2J+1)}{2J+1} = \frac{1}{3} \mu_0 \mu_B^2 g_J^2 N \frac{J(J+1)B}{k T}.$$

Daraus ergibt sich nach (1) für die gesuchte paramagnetische Suszeptibilität

$$(20) \quad \chi = \frac{\mu_0 \mu_B^2 g_J^2 N J(J+1)}{3 k T}.$$

Für hinreichend hohe Temperaturen ist also

$$\chi \sim 1/T.$$

Das ist das bekannte **Curiesche Gesetz** des Paramagnetismus.

3. Berechnung der Suszeptibilität Seltener-Erd-Verbindungen

Es ist bekannt, dass Verbindungen, die Ionen Seltener Erden enthalten, einen starken Paramagnetismus zeigen. Daraus kann man aufgrund von (20) den Schluß ziehen, dass die Elektronenhüllen Seltener-Erd-Atome große Drehimpulse besitzen müssen. Diese können nur von **inneren** Elektronen erzeugt werden. Sonst könnte man den Effekt an Ionen nicht beobachten. Zum Verständnis dieser Erscheinungen muss der Aufbau ihrer Elektronenhüllen näher betrachtet werden: Sie enthalten alle die komplette Xenon-Elektronenhülle (welche bis zur 5p-Schale reicht) und dazu zwei 6s-Elektronen. Die Xe-Hülle und auch die beiden 6s-Elektronen³ sind für den Paramagnetismus bedeutungslos, da sämtliche Spins und Bahndrehimpulse abgesättigt sind, sodass der resultierende Drehimpuls verschwindet. Der Paramagnetismus der Seltenen-Erd-Atome entsteht vielmehr durch 4f-Elektronen³, die im Periodischen System der Elemente bis zum Lanthan (z=57) noch nicht zu finden sind sondern erst vom Cer (z=58) ab in steigender Anzahl in die Elektronenhüllen eingebaut werden. Die sich an das Cer anschließenden Seltenen-Erd-Elemente haben bis zum Yb (z=70) jeweils ein 4f-Elektron mehr als ihre Vorgänger. Da die 4f-Elektronen weit innerhalb der 6s-Schale liegen, ist zu verstehen, warum auch die Ionen der Seltenen Erden paramagnetisch sind. Die Anordnung der Elektronen in der un abgeschlossenen 4f-Schale und der daraus resultierende Gesamtdrehimpuls \bar{J} werden durch die sogenannten **Hundschen Regeln** festgelegt. Diese sagen im einzelnen aus:

² da $\sum_{n=1}^k n^2 = \frac{1}{6} k(k+1)(2k+1)$

³ In dieser Bezeichnungsweise gibt die Ziffer die Hauptquantenzahl n an, während der Buchstabe eine Aussage über den Bahndrehimpuls macht, und zwar bedeuten $s: \ell=0$, $p: \ell=1$, $d: \ell=2$, $f: \ell=3$.

1. Die Spins \vec{s}_i kombinieren zum maximalen Gesamtspin $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$ der nach dem Pauli-Prinzip⁴ möglich ist.
2. Die Bahndrehimpulse $\vec{\ell}_i$ setzen sich so zusammen, dass der maximale Drehimpuls $\vec{L} = \sum \vec{\ell}_i$, der mit dem Pauli-Prinzip und der Regel 1 verträglich ist, entsteht.
3. Der Gesamtdrehimpuls ist $\vec{J} = \vec{L} - \vec{S}$, wenn die Schale weniger als halb und $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, wenn die Schale mehr als halb gefüllt ist.

Die Hundschen Regeln basieren auf der elektrostatischen Abstoßung der Hüllenelektronen untereinander. Sie werden hier benötigt, um die Suszeptibilität gemäß (20) zu errechnen. Hierzu müssen der Drehimpuls J und der Landé-Faktor g_J bestimmt werden. Am Beispiel des Pr^{3+} -Ions soll erläutert werden, wie vorzugehen ist: Die Pr-Elektronenhülle besitzt neben der Xe-Hülle drei 4f-Elektronen und zwei 6s-Elektronen. In der Hülle des Pr^{3+} -Ions fehlen jedoch die beiden 6s-Elektronen sowie ein 4f-Elektron. Die beiden übrigbleibenden 4f-Elektronen stellen nach der ersten Hundschen Regel ihre Spins parallel, damit ist $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$. Da es sich hier um eine f-Schale handelt, ist $\ell_{\max} = 3$. Es kann jedoch nur ein Elektron den Bahndrehimpuls $\ell = 3$ besitzen, da, wie aus der 1. Regel folgt, die beiden Elektronen in ihrer Spinquantenzahl übereinstimmen. Das andere Elektron hat daher nur noch die Bahndrehimpulsquantenzahl $\ell = 2$. Damit ist $L = 3 + 2 = 5$. Da beim Pr^{3+} -Ion die 4f-Schale weniger als zur Hälfte gefüllt ist, folgt aus der 3. Regel $J = L - S = 5 - 1 = 4$. Damit ergibt sich für g_J nach (12a) mit $L = 5$, $S = 1$ und $J = 4$:

$$g_J(\text{Pr}^{3+}) = \frac{3 \cdot 4 \cdot 5 + 1 \cdot 2 - 5 \cdot 6}{2 \cdot 4 \cdot 5} = 0,8 \quad .$$

4. Beschreibung einer Apparatur zur Messung von Suszeptibilitäten

Bekanntlich beträgt die Induktivität einer hinreichend langen Zylinderspule im Vakuum

$$(21) \quad L = \mu_0 \frac{n^2}{l} F \quad .$$

Hierin bedeuten n die Windungszahl, l die Länge und F den Querschnitt der Spule. Erfüllt man das Innere der Spule vollständig mit Materie, so wird

$$L_{M_{\text{total}}} = \mu \mu_0 \frac{n^2}{l} F \quad .$$

Aus technischen Gründen gelingt es zumeist nicht, das Innere der Spule vollständig mit der zu untersuchenden Materie auszufüllen. Der Querschnitt Q der Probe, die in die Spule hineingeschoben wird, ist kleiner als F . Damit ändert sich $L_{M_{\text{total}}}$ ab zu

$$L_M = \mu_0 \frac{n^2 F}{l} + (\mu - 1) \mu_0 \frac{n^2 Q}{l} = \mu_0 \frac{n^2 F}{l} + \chi \mu_0 \frac{n^2 Q}{l} \quad .$$

⁴ Das Pauli-Prinzip sagt aus, dass jedes Elektron in einer Hülle sich in mindestens einer seiner Quantenzahlen von seinen Nachbarn unterscheiden muss. Daher können sich auf einer Schale nur endlich viele Elektronen aufhalten.

Man kann daher im Prinzip durch eine Induktivitätsmessung einer Spule die Suszeptibilität einer Probe bestimmen. In der Praxis ist der Unterschied zwischen L und L_M nur sehr gering, nämlich

$$(22) \quad \Delta L = \mu_0 \chi Q \frac{n^2}{l} ,$$

sodass man eine hohe Auflösung für die L -Messung erreichen muss. Das gelingt, wenn man zwei möglichst gleiche Spulen verwendet, die eine mit der zu untersuchenden Materie ausfüllt und dann beide Spulen zu einer Brückenschaltung⁵ gemäß Abb.2 zusammenfügt. Es gibt zwei Möglichkeiten, mit einer Anordnung nach Abb.2 die Größe χ zu bestimmen. Bei der ersten misst man die Brückenspannung U_{Br} , die entsteht, wenn man in die zuvor abgegliche Brücke die Probe in eine der beiden Zylinderspulen einführt. Bei der zweiten wird die Brücke mit der materiefüllten Spule wiederum auf null abgeglichen und aus der Änderung der Abgleichelemente die Suszeptibilität errechnet.

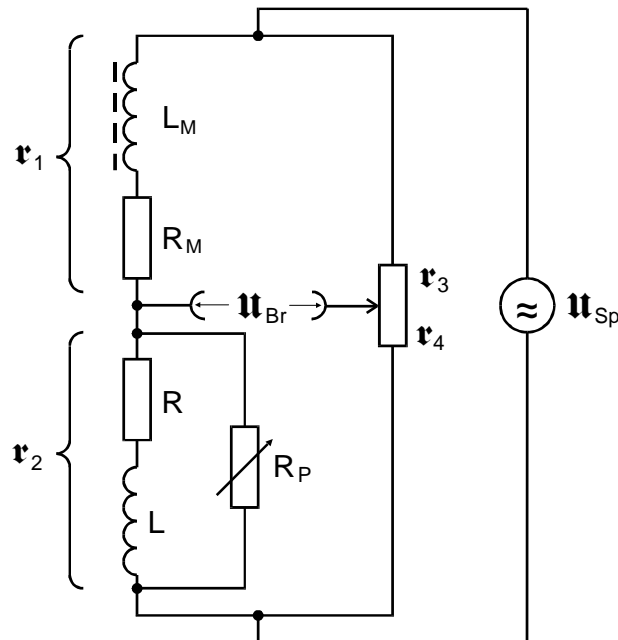


Abb.2 Brückenschaltung für eine Suszeptibilitätsmessung

Es soll zunächst die Brückenspannung errechnet werden, die entsteht, wenn die zu r_1 gehörende Spule in der Schaltung nach Abb.2 mit Materie der Suszeptibilität χ gefüllt wird. Gemäß den Ausführungen in V302, Kap.2 ergibt sich für eine Brückenschaltung, die aus den 4 Widerständen r_1, \dots, r_4 besteht, eine Brückenspannung von

$$(23) \quad U_{Br} = \frac{r_4 r_1 - r_3 r_2}{(r_1 + r_2)(r_3 + r_4)} U_{Sp} .$$

Die komplexen r_i haben, wie man aus Abb.2 entnimmt, die Werte

$$(24) \quad r_1 = R_M + j\omega L_M ,$$

⁵ Näheres hierzu siehe z.B. V302, Kap.4c

$$(25) \quad \frac{1}{\mathbf{r}_2} = \frac{1}{R_p} + \frac{1}{R + j\omega L} ,$$

$$(26) \quad \mathbf{r}_3 = R_3 ,$$

$$(27) \quad \mathbf{r}_4 = R_4 .$$

Die Widerstände R und R_M stellen die Verlustwiderstände der beiden Spulen dar. Sie sollten möglichst gleich sein. Die nicht vermeidbaren Unterschiede werden mit Hilfe des Regelwiderstandes R_p ausgeglichen. Man kann allerdings immer davon ausgehen, dass $R_p \gg R$ und $R_p \gg \omega L$ ist. Es wird daher im folgenden mit der Näherung

$$(28) \quad \mathbf{r}_2 \approx R + j\omega L$$

gerechnet. Die Widerstände \mathbf{r}_3 und \mathbf{r}_4 sind rein ohmsch. Sie werden durch ein Präzisionspotentiometer realisiert. Da auch die Induktivitäten in den beiden Brückenzweigen bis auf geringfügige, durch die Herstellung bedingte Unterschiede, gleich sind, kann man bei der nachfolgenden Rechnung davon ausgehen, dass $R_3 \approx R_4$ ist. Damit vereinfacht sich (23) zu

$$(29) \quad \mathbf{u}_{Br} \approx \frac{1}{2} \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2} \mathbf{u}_{Sp} .$$

Man setzt jetzt (24) und (28) in (29) ein und erhält

$$(30) \quad \mathbf{u}_{Br} \approx \frac{1}{2} \frac{R_M - R + j\omega(L_M - L)}{R_M + R + j\omega(L_M + L)} \mathbf{u}_{Sp} .$$

Da $R \approx R_M$, lässt sich (30) weiter vereinfachen:

$$\mathbf{u}_{Br} \approx \frac{1}{2} \frac{j\omega(L_M - L)}{2R + j\omega(L_M + L)} \mathbf{u}_{Sp} .$$

Da die Suszeptibilitäten bei den hier verwendeten Proben klein gegen 1 sind, kann man für L_M den Ansatz

$$L_M = L + \Delta L \quad \text{mit } \Delta L \ll L$$

machen. Damit wird

$$\mathbf{u}_{Br} \approx \frac{1}{4} \frac{j\omega \Delta L}{R + j\omega L} \mathbf{u}_{Sp} = \frac{\omega \Delta L}{4} \frac{\omega L + jR}{R^2 + \omega^2 L^2} \mathbf{u}_{Sp} .$$

Für den Betrag der Brückenspannung bekommt man dann

$$U_{Br} = \frac{\omega \Delta L}{4} \frac{1}{\sqrt{R^2 + \omega^2 L^2}} U_{Sp} .$$

Man setzt nun die Werte für L und ΔL aus (21) und (22) ein und erhält schließlich

$$U_{Br} = \frac{\omega \mu_0 \chi n^2 Q}{4l} \frac{1}{\sqrt{R^2 + \omega^2 \left(\mu_0 \frac{n^2}{l} F \right)^2}} U_{Sp} .$$

Damit ist der gesuchte Zusammenhang zwischen χ und U_{Br} hergestellt. Er lautet

$$(31) \quad \chi = \frac{U_{Br}}{U_{Sp}} \frac{4I}{\omega \mu_0 n^2 Q} \sqrt{R^2 + \omega^2 \left(\mu_0 \frac{n^2}{I} F \right)^2} .$$

Für hinreichend hohe Messfrequenzen (d.h. $\omega^2 L^2 \gg R^2$) vereinfacht sich (31) zu

$$\chi(\omega \rightarrow \infty) = 4 \frac{F}{Q} \frac{U_{Br}}{U_{Sp}} .$$

Als nächstes soll die Abgleichbedingung für die Brücke mit eingebauter Probe errechnet werden: Die Abgleichbedingung für die Brücke **ohne** Probe lautet, wie aus (23) hervorgeht,

$$(32) \quad \Re_1 R_4 = \Re_2 R_3 ,$$

wobei $R_3 \approx R_4$ sein soll. Um nach dem Einbau der Probe wieder die Brückenspannung null zu erreichen, muss R_3 um den Wert ΔR geändert werden. Der Abgleichpunkt liege also jetzt bei

$$\Re_3' = R_3 + \Delta R .$$

Wegen $R_3 + R_4 = \text{const}$ ist dann

$$\Re_4' = R_4 - \Delta R \approx R_3 - \Delta R .$$

Die Abgleichbedingung (32) lautet somit

$$(R_M + j\omega L_M) \Re_4' = (R + j\omega L) \Re_3'$$

oder

$$(33) \quad (R_M + j\omega L_M)(R_3 - \Delta R) = (R + j\omega L)(R_3 + \Delta R) .$$

Der Imaginärteil der komplexen Gleichung (33) hat die Gestalt

$$L_M R_3 - L_M \Delta R = L R_3 + L \Delta R$$

oder

$$\Delta R = \frac{R_3 (L_M - L)}{L + L_M} .$$

Es werde wiederum

$$L_M = L + \Delta L \quad \text{mit } \Delta L \ll L$$

gesetzt; dann wird

$$\Delta R = \frac{R_3 \Delta L}{2L + \Delta L} \approx \frac{\Delta L R_3}{2L} .$$

Mit den Werten (21) und (22) für L und ΔL ergibt sich

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

oder

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

5. Ein Verfahren zur Unterdrückung von Störspannungen bei der Messung kleiner Signalspannungen

Problematisch bei der Messung der Brückenspannung U_{Br} ist die immer vorhandene Störspannung an den Ausgangsklemmen der Brückenschaltung. Man kann sie beobachten, wenn man dort ein Oszilloskop anschließt. Die Brückenspannung wird vermutlich völlig von der Störspannung überdeckt werden. Da man es bei dem vorliegenden Messproblem jedoch mit einer **monofrequenten** Signalspannung zu tun hat, kann man mit geeigneten Mitteln leicht Abhilfe schaffen. Man benötigt dazu ein elektronisches Filter, welches nur Spannungen mit der Signalfrequenz passieren lässt. Ein solches Gerät lässt sich angenähert durch einen sogenannten **Selektivverstärker** realisieren. Das ist ein Gerät, dessen Filterkurve - darunter versteht man das Verhältnis von Ausgangsspannung U_A zur Eingangsspannung U_E in Abhängigkeit von der Frequenz - die Gestalt einer Glockenkurve (siehe Abb.3) hat. Ein Maß für die Wirksamkeit der Stör-

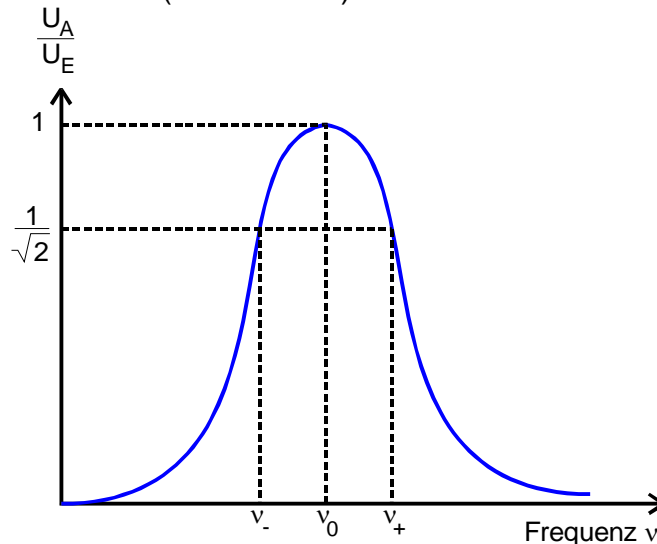


Abb.3: Filterkurve eines Selektivverstärkers

spannungsunterdrückung des Selektivverstärkers ist die „Breite“ dieser Kurve. In engem Zusammenhang damit steht die sogenannte **Güte Q** des Selektivverstärkers. Man versteht darunter den Quotienten aus der Durchlassfrequenz ν_0 und der Differenz der Frequenzen ν_+ und ν_- , bei denen das Verhältnis von U_A zu U_E auf den Wert $1/\sqrt{2}$ abgesunken ist:

$$Q = \frac{\nu_0}{\nu_+ - \nu_-} .$$

Man sieht unmittelbar ein, dass ein Verstärker, dessen Filterkurve die in Abb.3 wiedergegebene Gestalt hat, nicht sämtliche Störspannungen vollständig unterdrücken kann; denn solche, deren Frequenzen in der Nähe von ν_0 liegen, können das Gerät – wenn auch abgeschwächt - passieren.

Wenn man nicht allzu hohe Forderungen an die Messgenauigkeit stellt, kann man mit der in Abb.4 skizzierten Apparatur Suszeptibilitätsmessungen an paramagnetischen Proben ausführen.

Ein Sinusgenerator erzeugt eine Wechselspannung mit einer Frequenz von 20-40 kHz und einer Spannung von ca. $1 V_{\text{eff}}$, welche mit einem eingebauten Messinstrument gemessen werden kann. Diese Spannung wird nun an den Eingang der Brückenschaltung nach Abb.2 gelegt. Die (sehr geringe) Ausgangsspannung der Brücke muss eventuell 10x vorverstärkt werden, bevor sie auf den Eingang des Selektiv-Verstärkers gegeben werden kann. Dieses Gerät enthält zusätzlich noch einen Linearverstärker mit $V = 10x$, der ebenfalls benutzt werden sollte. Die gefilterte und verstärkte Signalspannung kann nun an den Buchsen RESONANCE oder QUADRATURE abgenommen werden und mit einem Wechselspannungs-Millivoltmeter gemessen oder mit einem Oszilloskop beobachtet werden.

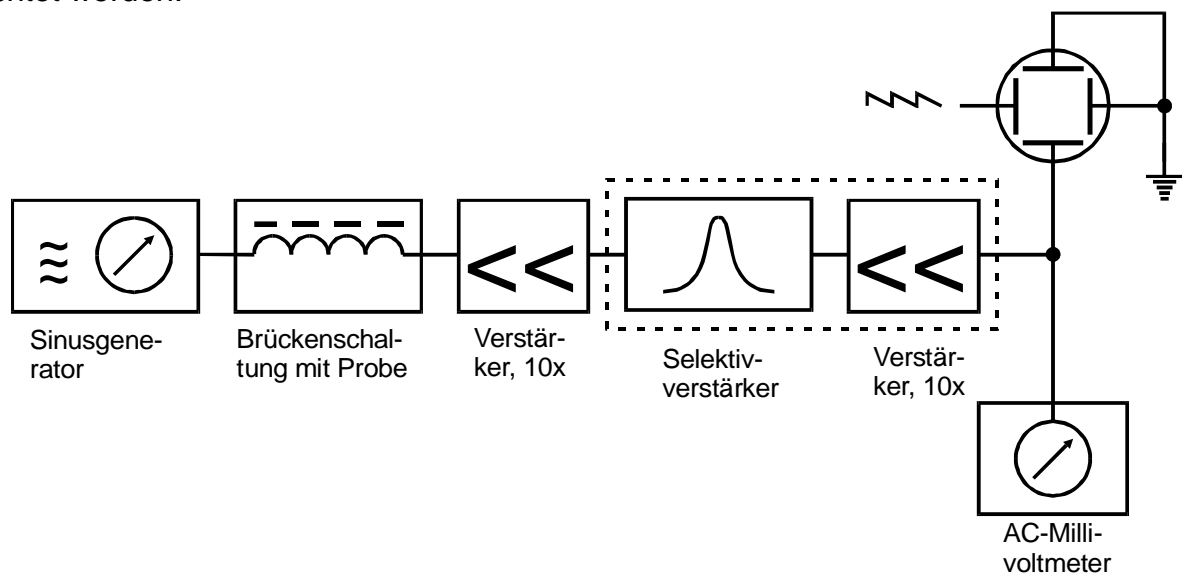


Abb.4: Blockschaltbild der verwendeten Messapparatur

Bei der Suszeptibilitätsmessung geht man nun folgendermaßen vor: Man regelt zunächst die Durchlassfrequenz des Selektivverstärkers genau auf die Signalfrequenz ein. Zu diesem Zweck gibt man eine Spannung dieser Frequenz auf den Eingang des Selektivverstärkers und regelt bei $Q = 100$ mit dem Abstimmknopf die Ausgangsspannung auf ihren Maximalwert ein. Sodann gleicht man die Brückenschaltung ohne Probe mit den beiden Abstimmelementen R_3/R_4 und R_p etwa auf den Wert 0 bei maximaler Empfindlichkeit der Apparatur ab. (Messbereich des Millivoltmeters: 1 mV) Eine Brückenspannung null wird man wegen der immer noch vorhandenen Störspannungen vermutlich nicht erreichen können. Man gleiche daher die Brücke auf ihr Spannungsminimum ab und notiere sich den erhaltenen Wert und ebenso die Stellung des Abgleichpotentiometers R_3/R_4 aus Abb.2 (Der Wert des Regelwiderstandes R_p geht in die Abgleichbedingung praktisch nicht ein. Er ist deshalb nicht skaliert.)

Sodann schiebe man **vorsichtig** eine Probe in die dafür vorgesehene Zylinderspule der Brücke bis zum Anschlag ein. Die jetzt auftretende Brückenspannung ist eine Messgröße, aus der man die gesuchte Suszeptibilität errechnen kann. Hierzu muss die Gesamtverstärkung der Apparatur bekannt sein. Sie ist in einer separaten Messung mit Hilfe des Millivoltmeters zu bestimmen. Danach gleiche man die Brücke erneut ab und

berechne aus der Differenz ΔR der beiden Potentiometerstellungen ebenfalls das gesuchte χ .

6. Aufgabe

- a) Man untersuche die Filterkurve des Selektiv-Verstärkers bei der Güte $Q = 100$.
- a) Man bestimme mit Hilfe der in Abb.3 skizzierten Apparatur die Suszeptibilität von Oxiden einiger Seltener-Erd-Elemente und vergleiche die Ergebnisse mit den gemäß Kap.3 gerechneten Werten.

7. Praktische Hinweise zu den Messungen

zu 6a: Um die Durchlasskurve zu erhalten, misst man die Ausgangsspannung U_A des Selektivverstärkers bei konstanter Eingangsspannung U_E in Abhängigkeit von der Frequenz. Als Signalquelle verwendet man einen sogenannten Synthesizer, mit dem die Frequenzabstimmung in der erforderlichen Genauigkeit möglich ist. Als Durchlassfrequenz stelle man am Selektivverstärker einen Wert zwischen 20 und 40 kHz ein.

zu 6b: Man gleiche zunächst die Brücke ohne Probe nach sorgfältig auf Null ab. Die Abgleichelemente R_p und $R_{3,4}$ der Brücke sind dabei alternierend einzuregeln. Am Messinstrument kann nun die Brückenspannung U_{Br} abgelesen werden. Anschließend gleicht man die Brücke erneut ab. Aus der Widerstandsänderung ΔR bei den Messungen mit und ohne Probe lässt sich dann die Größe χ errechnen. Der R_p -Wert ist für $\nu > 15$ kHz so groß, dass er in der Rechnung vernachlässigt werden kann.

Sowohl das Probenröhrchen als auch der Träger für die Messspule sind aus dünnem Glas gefertigt und daher sehr zerbrechlich. Die Proben sollten nur ohne Gewaltanwendung in die entsprechende Bohrung des Brückengehäuses gesteckt werden.

Achtung! Bei der χ -Messung muss sorgfältig darauf geachtet werden, dass Messspulen- und Proben temperatur übereinstimmen. Die Probe darf aus diesem Grunde nicht lange in der Hand gehalten werden. Sie sollte sich vor und nach der Messung immer in dem dafür vorgesehenen Vorratsbehälter befinden.

8. Datenangaben für die Auswertung

Die Proben bestehen bei diesem Experiment aus staubförmigem Material. Da sich dieses nicht beliebig dicht stopfen lässt, ist ihre Dichte ρ_p geringer als die eines Einkristalles, welche mit ρ_w bezeichnet werden soll. Diese Tatsache ist bei den Berechnungen von χ aus den Messdaten zu berücksichtigen. Man tut dies, indem man einen Querschnitt Q_{real} ausrechnet, den die Probe haben müsste, wenn sie aus einem Einkristall bestünde. Es ist also

$$Q_{\text{real}} = Q \frac{\rho_p}{\rho_w} .$$

Es seien nun M_p die Masse der Probe und L ihre Länge, dann gilt

$$\rho_p = \frac{M_p}{Q L} ,$$

woraus folgt

$$Q_{\text{real}} = \frac{M_p}{L \rho_w} \quad .$$

Q_{real} ist anstelle von Q in die Formeln zur Berechnung von χ einzusetzen. Die Dichten der Probenmaterialien betragen:

$$\rho_w(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 7,24 \text{ g/cm}^3; \quad \rho_w(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 7,40 \text{ g/cm}^3; \quad \rho_w(\text{Dy}_2\text{O}_3) = 7,8 \text{ g/cm}^3$$

Daten der Messspule: $n = 250$; $F = 86,6 \text{ mm}^2$; $l = 135 \text{ mm}$; $R = 0,7 \Omega$

Zur Berechnung von χ aus den atomaren Daten muss man wissen, dass die Nd^{3+} - drei, die Gd^{3+} - sieben und die Dy^{3+} -Hülle neun 4f-Elektronen enthält.

9. Literatur (über den Paramagnetismus)

C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, R Oldenbourg Verlag

Bergmann Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd.IV, Teil 1, W. de Gruyter