Nr. 606

Messung der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen

Sara Krieg
sara.krieg@udo.edu

Marek Karzel
marek.karzel@udo.edu

Durchführung: 09.04.2019 Abgabe: 16.04.2019

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Theorie

In diesem Versuch werden die Suszeptibilitäten paramagnetischer Substanzen mit Hilfe einer Brückenschaltung bestimmt. Außerdem wird die Filterkurve des dabei verwendeten Selektivverstärkers untersucht.

1.1 Die magnetische Suszeptibilität

Die magnetische Suszeptibilität χ ist eine dimensionslose Größe, die angibt, wie gut ein Material in einem externen Magnetfeld magnetisierbar ist, d.h. wie sich die Magnetisierung $\vec{M}$ des Materials durch ein externes Magnetfeld ändert. Diese Größe ist im Allgemeinem von vielen Variablen abhängig (z.B. von der magnetischen Feldstärke $\vec{H}$ und der Temperatur T) und tensoriell.
Allerdings nehmen die Suszeptibilitäten verschiedener Materiale unter Raumtemperatur und bei kleinen Magnetfeldern mit Feldstärken $\vec{B}$ kleiner einem Tesla näherungsweise konstante Werte an, welches den linearen Ausdruck

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

liefert. Mit dessen Hilfe lassen sich Materialien durch ihre magnetische Suszeptibilität unterscheiden.
Stoffe mit einer Suszeptibilität $\chi < 0$ sind diamagnetisch, d.h. das Material magnetisiert in einem äußeren Magnetfeld entgegengesetzt zur Feldrichtung des Feldes, sodass das innere Magnetfeld des Stoffvolumens schwächer ist. Materialien mit einer Suszeptibilität $\chi > 0$ verhalten sich paramagnetisch, sodass das Magnetfeld im Inneren des Stoffvolumens durch die Magnetisierung stärker ist, als das äußere anregende Magnetfeld.
Bei höheren Temperaturen verschwindet die Ordnung der Magnetisierung $\vec{M}$ nahezu einheitlicher Richtung mit

$$\chi \propto \frac{1}{T} \tag{2}$$

antiproportional zur Umgebungstemperatur.

1.2 Die Berechnung paramagnetischer Suszeptibilitäten

Zur Berechnung der Suszeptibilität muss der Zusammenhang zwischen atomarem Drehimpuls und magnetischem Momenten bekannt sein. Der Drehimpuls $\vec{J}$ eines Atoms setzt sich aus dessen Bahnimpuls der Elektronenhülle $\vec{L}$, dem Gesamtspin $\vec{S}$ und dem für den Paramagnetismus vernachlässigbaren Kerndrehimpuls zusammen. Dabei sind $\vec{L}$ und $\vec{S}$ Vektorsummen der einzelnen Elektronendrehimpulse und -spins und ihnen können durch Erkenntnisse aus der Quantenmechanik folgende magnetische Momente zugeordnet werden:

$$\vec{\mu}_L = -\frac{\mu_\mathrm{B}}{\hbar}\vec{L} \tag{3}$$

$$\vec{\mu}_S = -g_S\frac{\mu_\mathrm{B}}{\hbar}\vec{S} \tag{4}$$

μ_B beschreibt dabei das Bohrsche Magneton und g_S das gyromagnetische Verhältnis.
Mit den Quantenzahlen der Drehimpulse $\vec{J}$ und $\vec{L}$ und des Spins $\vec{S}$ ergeben sich die Beträge

$$|\vec{\mu}_L| = -\mu_\mathrm{B}\sqrt{L\,(L+1)} \tag{5}$$

$$|\vec{\mu}_S| = -g_S\cdot\mu_\mathrm{B}\sqrt{S\,(S+1)} \tag{6}$$

Zudem lässt sich aus Abbildung ... die Beziehung

$$|\vec{\mu}_J| = |\vec{\mu}_S|\cdot\cos(\alpha) + |\vec{\mu}_L|\cdot\cos(\beta) \tag{7}$$

ableiten und mit dem Kosinussatz zu

$$|\vec{\mu}_J| \approx \mu_\mathrm{B}\cdot g_J\sqrt{J\,(J+1)} \tag{8}$$

mit dem Lande-Faktor

$$g_J = \frac{3J(J+1) + [S(S+1) - L(L+1)]}{2J(J+1)} \tag{9}$$

vereinfachen.
Aus der Quantenmechanik geht des weiteren die Richtungsquantelung hervor, d.h. der Winkel zwischen äußerem Magnetfeld und $\vec{\mu}_J$ ist nicht beliebig, sondern es gilt die Beziehung

$$\mu_{J_Z} = -\mu_\mathrm{B}\cdot g_J\cdot m \tag{10}$$

für die Z-Komponente des magnetischen Moments μ_{J_Z} mit der ganzzahligen Orientierungsquantenzahl m, durch die es $2J+1$ Einstellungsmöglichkeiten von $\vec{\mu}_J$ bezüglich des äußeren Magnetfeldes gibt.
Über alle möglichen Einstellungen mit ihren jeweiligen Wahrscheinlichkeiten summiert, ergibt sich für die Suszeptibilität der Zusammenhang

$$\chi = \frac{\mu_0\cdot\mu_\mathrm{B}^2\cdot g_J^2\cdot NJ(J+1)}{3kT} \tag{11}$$

mit der Momentenanzahl pro Volumeneinheit N, der Boltzmannkonstante k und der Temperatur T.

In den Atomhüllen Seltener-Erd-Verbindungen sind sogenannte 4f-Elektronen dafür verantwortlich, dass deren Paramagnetismus besonders gut beobachtbar ist. Für diese Elektronen und den Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ gelten die Hundschen Regeln:

- Die einzelnen Spins $\vec{s}_i$ summieren sich nach dem Pauli-Prinzip zum Gesamtspin $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$ auf.

- Die einzelnen Bahndrehimpulse $\vec{l}_i$ summieren sich nach dem Pauli-Prinzip zum Maximaldrehimpuls $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$ auf.

- Der Gesamtdrehimpuls beträgt $\vec{J} = \vec{L} - \vec{S}$, wenn die Elektronenschale weniger und $\vec{J} = \vec{L} - \vec{S}$, wenn die Schale mehr als halbvoll besetzt ist.

1.3 Messverfahren zur Bestimmung paramagnetischer Suszeptibilitäten

Die Bestimmung der paramagnetischen Suszeptibilitäten basiert auf einer Induktivitätsdifferenz ΔL zwischen einer mit einem Paramagneten befüllten oder unbefüllten Spule. Diese Spule ist hier Bestandteil der Brückenschaltung aus Abbildung 3 und für hohe Spannungsfrequenzen $\omega^2 L^2 >> R^2$ gilt die Beziehung

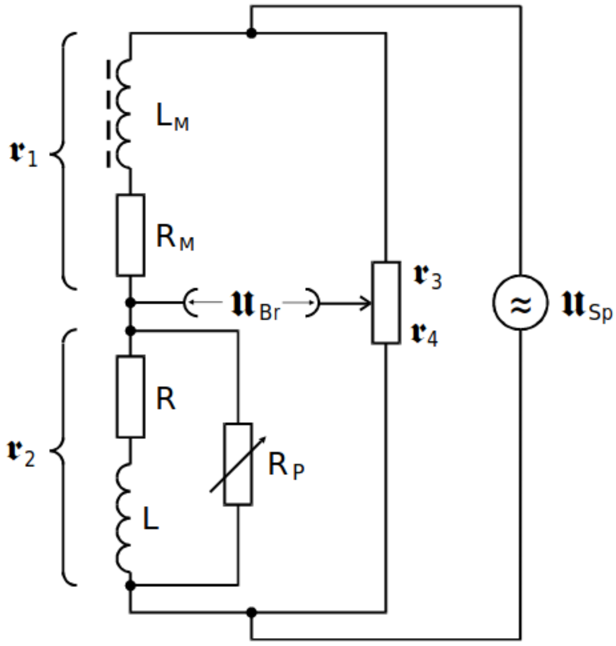
$$X(\omega \to \infty) = \frac{4FU_{\text{Br}}}{QU_{\text{Sp}}} \ . \tag{12}$$

Dabei beschreibt F den Spulenquerschnitt, Q den Probenquerschnitt und U_{Sp} die Speisespannung.
Für die Methode mit erneutem Abgleich der Brückenspannung kann außerdem die Beziehung

$$X = \frac{2 \cdot \Delta R \cdot F}{R_3 \cdot Q} \tag{13}$$

verwendet werden, in der ΔR für die Differenz der Potentiometereinstellungen steht.

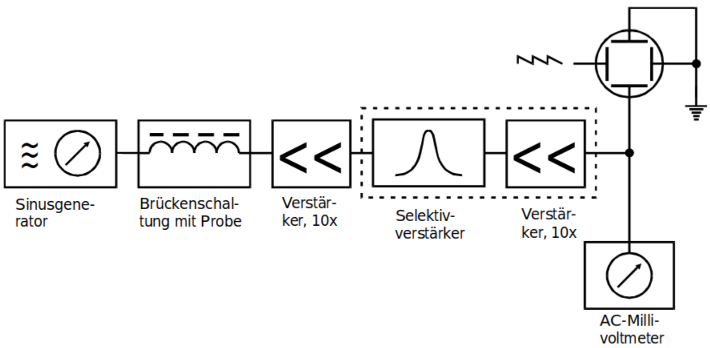
2 Durchführung



!

Abbildung 1: Brückenschaltung zur Suszeptibilitätsmessung [1]

Zur Messung der Suszeptibilität wird die Brückenschaltung gemäß Abbildung 3 verwendet. Die durch diese Schaltung aufkommenden Störspannungen werden durch einen Frequenzfilter, einen Bandpass herausgefiltert und die gesuchte Brückenspannung verstärkt. Zunächst gilt es, die Durchlassfrequenz des Filters durch Messung der Ausgangsspannung mit einem Mikrovoltmeter zu bestimmen. Gemessen wird die Ausgangsspannung U_A in dreißig Schritten für Frequenzen zwischen Frequenzen von $\nu = 20\,\mathrm{kHz}$ und $40\,\mathrm{kHz}$. Dabei sollten Schritte zwischen den Messungen nahe des Maximums kleingehalten werden.



!

Abbildung 2: Blockschaltbild des Versuchsaufbaus [1]

Zur eigentlichen Messung wird der Aufbau, der on Abbildung 2 dargestellt ist, verwendet. Zunächst wird die Frequenz der eingehenden Sinusspannung auf den Wert der Durchlassfrequenz des Bandpasses geregelt. Danach werden die Brückenspannung U_B mithilfe der Abgleichwiderstände R_3/R_4 und R_P abgeglichen und die Werte von R_3/R_4 und U_B notiert. Für letztere wird der Wert nochmals nach Einführung der Stoffprobe in die Spule notiert. Für die alternative Methode mit der Gleichung /eqrefeqn:alternativ muss die Brückenspannung nochmals nach Einführung der Probe abgeglichen und ihr Wert, sowie der von R_3/R_4 notiert werden. Für die Proben $\mathrm{Dy_2O_3}$, $\mathrm{C_6O_{12}Pr_3}$, $\mathrm{Gd_2O_3}$ und $\mathrm{Nd_2O_3}$ werden jeweils drei Messungen durchgeführt. Zuletzt werden noch die jeweiligen Längen und Massen der Proben bestimmt.

3 Auswertung

3.1 Untersuchung der Filterkurve

Zunächst wird die Durchlassfrequenz ν des Selektivverstärkers bestimmt. Die gemessenen Wertepaare von Frequenz ν und Spannung U_A sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Messwerte der Filterkurve des Selektivverstärkers.

ν / kHz	U_A / mV	ν / kHz	U_A / mV
20,0	0,865	34,6	35,00
21,0	0,900	34,7	43,00
22,0	0,990	34,8	55,00
23,0	1,095	34,9	72,50
24,0	1,230	35,0	93,00
25,0	1,380	35,1	96,00
26,0	1,560	35,2	78,00
27,0	1,800	35,3	59,00
28,0	2,100	35,4	46,00
29,0	2,520	35,5	37,00
30,0	3,200	35,6	31,00
31,0	4,000	35,7	26,00
32,0	5,450	35,8	23,00
33,0	8,350	35,9	20,00
34,0	16,000	36,0	18,00
34,1	17,000	36,1	16,00
34,2	19,500	37,0	9,00
34,3	22,000	38,0	6,15
34,4	25,000	39,0	4,60
34,5	29,000	10,0	3,70

Die gemessene Frequenz ν wird gegen die Spannung U_A aufgetragen. Das Ergebnis ist in Abbildung 3 zu finden.

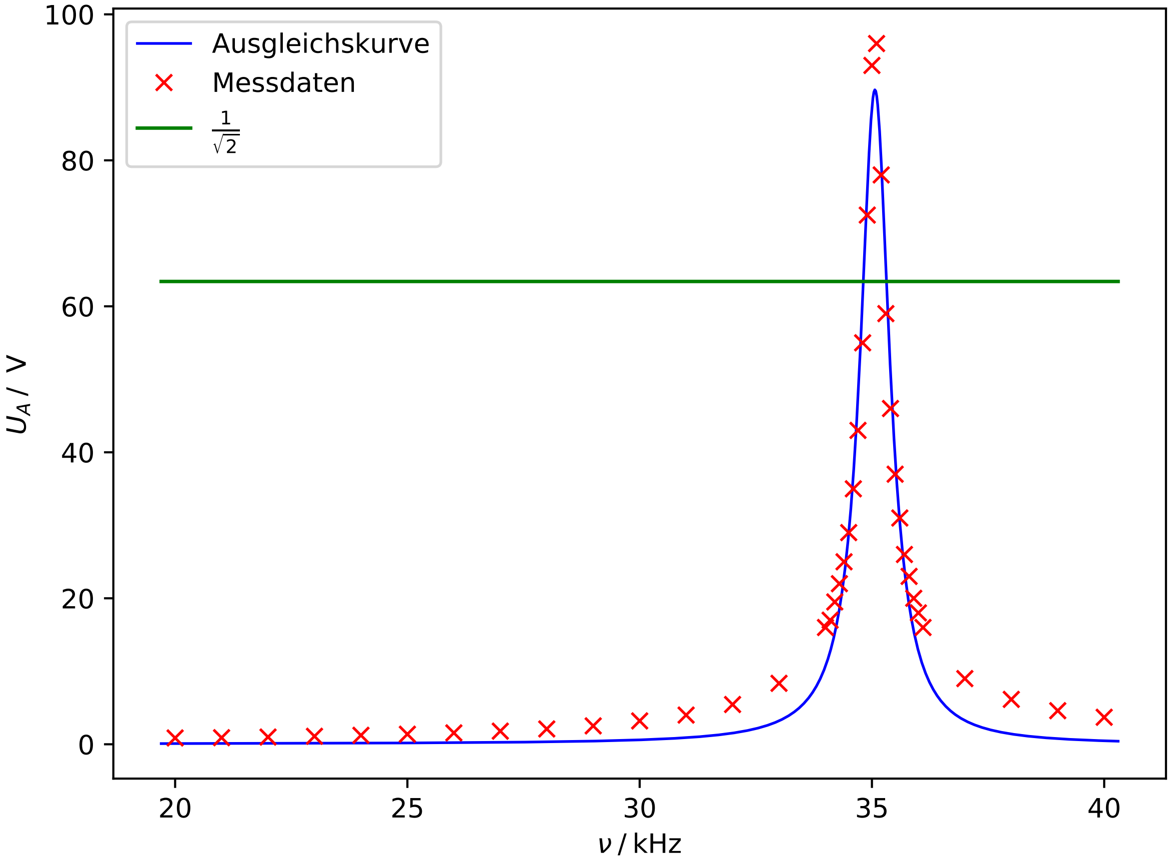


Abbildung 3: Filterkurve des Selektivverstärkers.

Mittels Python wird eine Lorentzkurve für eine Ausgleichskurve gefittet. Dabei wird die Gleichung

$$f(x) = \frac{a}{(x^2 - x_0^2)^2 + \gamma^2 x_0^2}$$

für die berechnete Lorentzkurve verwendet.
Die Durchlassfrequenz lässt sich nun direkt ablesen und ergibt sich zu:

$$x_0 = \nu_\mathrm{A} = 35{,}065\,\mathrm{kHz}. \tag{14}$$

Desweiteren wird bei einem Wert von $\frac{1}{\sqrt{2}}$ des Maximalwerts eine Gerade angelegt. Die Parameter ergeben sich schließlich zu:

$$a = (6{,}6 \pm 0{,}4) \cdot 10^4\,\mathrm{V/s^2},$$
$$\gamma = 0{,}772 \pm 0{,}031.$$

Außerdem werden ν_A, ν_1 und ν_2 mittels Python zu

$$\nu_1 = (34{,}816 \pm 0{,}014)\,\mathrm{kHz},$$
$$\nu_\mathrm{A} = (35{,}065 \pm 0{,}010)\,\mathrm{kHz},$$
$$\nu_2 = (35{,}313 \pm 0{,}014)\,\mathrm{kHz}$$

berechnet. Die Güte Q kann nun mit

$$Q = \frac{\nu_\mathrm{A}}{\nu_2 - \nu_1}$$

zu

$$Q = 70{,}5 \pm 2{,}8$$

berechnet werden. Der Fehler ergibt sich dabei durch eine Fehlerrechnung mittels Python.

3.2 Theoretische Bestimmung des Suszeptibilitäten

Nach Formel (11) lassen sich die Theoriewerte Seltener Erde Verbindungen berechnen. Es werden Dy_2O_3, $C_6O_{12}Pr_3$, Gd_2O_3 und Nd_2O_3 untersucht. Es wird eine Temperatur von $T = 294\,\mathrm{K}$ angenommen, was etwa Raumtemperatur entspricht. Der Lande-Faktor g_J, sowie S, L und J sind in Tabelle 2 aufgeführt.
Außerdem ergibt sich N nach

$$N = \frac{\rho}{M} \cdot N_\mathrm{A}.$$

Dabei ist $N_\mathrm{A} = 6{,}022\,141\,29 \cdot 10^{23}\,\mathrm{1/mol}$ [2] die Avogadrokonstante, ρ die Dichte des jeweiligen Stoffes und M die molare Masse. Diese Werte sind zusammen mit den berechneten Werten für N in Tabelle 3 zu finden. Setzt man diese Werte alle in Gleichung

Tabelle 2: Theoretische Werte zur Berechnung der Suszeptibilitäten

	Nd_2O_3	Gd_2O_3	Dy_2O_3	$C_6O_{12}Pr_3$
4f-Elektronen	3	7	9	3
L	6	0	5	5
S	1,5	3,5	2,5	1
J	4,5	3,5	7,5	4
g_J	0,97	2,0	1,41	0,8

(11) ein, so ergeben sich die gesuchten Suszeptibilitäten, die sich ebenfalls in Tabelle 3 befinden.

Tabelle 3: Molare Masse M, die Zahl der magnetischen Momente pro Volumeneinheit N der Seltenen Erden Verbindungen und die berechneten Suszeptibilitäten χ.

	Nd_2O_3	Gd_2O_3	Dy_2O_3	$C_6O_{12}Pr_3$
M/gmol^-1	168	176	180	346
$N \cdot 10^{28}/\mathrm{m}^3$	2,60	2,53	2,61	1,09
χ	0,00536	0,0142	0,0294	0,00123

3.3 Experimentelle Bestimmung der Suszeptibilität

Zunächst muss der Koeffizient Q durch den Querschnitt

$$Q_{\text{real}} = \frac{m}{\rho \cdot l} \tag{15}$$

ersetzt werden. Dieser ergibt sich durch die Länge l, die Masse m und die Dichte ρ der Probe. Diesen Querschnitt müsste die Probe haben, wenn sie aus einem Einkristall bestünde.

Tabelle 4: Q_{real} der verwendeten Stoffe.

Stoff	$Q_{\text{real}}\,/\,\mathrm{cm}^2$
Gd_2O_3	0,119
Dy_2O_3	0,121
Nd_2O_3	0,078
$C_6O_{12}Pr_2$	0,079

Es wurde mit der Eingangsspannung $U_{\mathrm{E}} = 0{,}8\,\mathrm{V}$ gemessen. Der Spulenquerschnitt ist mit $F = 86{,}6\,\mathrm{mm}^2$ gegeben. Aus den Messwerten können nun die Suszeptibilitäten χ nach Formel (13) berechnet werden, nach Bereinigung um die Verstärkung V. Diese finden sich in Tabelle 5, 6, 7 und 8. Dabei bezeichnen U_m und R_m die Spannung und Widerstände, während die Probe sich in der Spule befindet. U_0 und R_0 sind entsprechend die Werte ohne Probe in der Spule.

Tabelle 5: Messwerten und Suszeptibilitäten für Dy_2O_3

U_0 / mV	R_0 / Ω	U_m / mV	R_m / Ω	χ_exp
0,135	4,375	0,385	4,232	0,0020
0,090	4,425	0,150	4,255	0,0024
0,110	4,430	0,420	4,255	0,0025

Tabelle 6: Messwerten und Suszeptibilitäten für Nd_2O_3

U_0 / mV	R_0 / Ω	U_m / mV	R_m / Ω	χ_exp
0,10	4,255	0,08	4,455	0,0045
0,08	4,455	0,08	4,565	0,0025
0,09	4,565	0,08	4,635	0,0016

Tabelle 7: Messwerten und Suszeptibilitäten für Gd_2O_3

U_m / mV	R_m / Ω	U_0 / mV	R_0 / Ω	χ_exp
0,9	4,635	0,17	4,855	0,0032
1,0	4,500	1,90	4,860	0,0053
0,9	4,860	85,00	5,010	0,0022

Aus den Suszeptibilitäten können nun die Mittelwerte berechnet werden, sodass sich Tabelle 9 ergibt.
Damit ergeben sich die Abweichungen in Tabelle 10 vom theoretischem Wert.
Diese ergeben sich nach

$$\nu = \left| \frac{\chi_\mathrm{theo} - \chi_\mathrm{exp}}{\chi_\mathrm{theo}} \right| \cdot 100.$$

Tabelle 8: Messwerten und Suszeptibilitäten für $C_6O_{12}Pr_3$

U_m / mV	R_m / Ω	U_0 / mV	R_0 / Ω	χ_{exp}
0,8	4,43	49	4,57	0,0031
0,9	4,57	49	4,77	0,0044
0,8	4,77	1,3	4,99	0,0049

Tabelle 9: Berechnete Suszeptibilitäten.

	Gd_2O_3	Dy_2O_3	Nd_2O_3	$C_6O_{12}Pr_3$
χ_{theo}	0,0142	0,02940	0,00536	0,00123
χ_{exp}	0,0036	0,00230	0,00286	0,00413

4 Diskussion

Aus Tabelle 10 können sehr hohe Abweichungen entnommen werden. Dies hat vierlerlei mögliche Gründe. Zum einen konnte die Brückenspannung nicht genau auf 0 genährt werden, als sie abgeglichen wurde. Außerdem war die Messaperatur beinahe willkürlich. Bei kleinen Berührungen veränderte sich die gemessene Spannung signifikant, sodass es kaum möglich war zu bewerten, ob das aktuelle Signal stabil war. Außerdem waren die Ergebnisse bei Wiederholung auch nicht rekonstruierbar. Des Weiteren hat der Verstärker einen Innenwiderstand, der nicht vernachlässigbar ist. Ein weiterer Punkt ist, dass die Suszeptibilitäten der verwendeten Proben temperaturabhängig sind, weswegen diese nicht lange in der Hand gehalten werden dürfen, da sonst ein systematischer Fehler auftritt. Insgesamt sind die gemessenen Werte also sehr fehleranfällig und nicht aussagekräftig.

5 Literaturverzeichnis

[1]: TU Dortmund. *Versuchsanleitung zu Versuch 606: Messung der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen.*
[2]: Wikipedia.`https://de.wikipedia.org/wiki/Avogadro-Konstante`

Tabelle 10: Abweichungen zum theoretischem Wert.

	$\frac{\chi_{theo}-\chi_{exp}}{\chi_{theo}}$
Dy_2O_3	50,00 %
Nd_2O_3	92,18 %
Gd_2O_3	74,65 %
$C_6O_{12}Pr_3$	234,96 %