

VERSUCH 606

Suszeptibilität paramagnetischer Stoffe

Fabian Koch
fabian3.koch@udo.edu

Tom Rosenstein
tom.rosenstein@udo.edu

Durchführung: 05.06.2018

Abgabe: 12.06.2018

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung	3
2 Theorie	3
2.1 Berechnung der Suszeptibilität aus atomaren Größen	3
2.2 Berechnung der Suszeptibilität aus einer geeigneten Messanordnung . . .	5
3 Durchführung	7
4 Auswertung	8
4.1 Untersuchen der Filterkurve des verwendeten Selektivverstärkers	8
4.2 Berechnung der Suszeptibilität durch atomare Größen	9
4.3 Bestimmung der Suszeptibilität von Seltener-Erd-Verbindungen	10
5 Diskussion	12
Literatur	12

1 Zielsetzung

Es soll die Suszeptibilität paramagnetischer Stoffe ermittelt werden. Dafür wird ein Wechsellspannungssignal einer geeigneten Brückenschaltung ausgewertet. Die Signalspannungen die hierbei auftreten sind in der Größenordnung der auftretenden Störspannungen und müssen daher zuvor herausgefiltert werden. Diese Trennung erfolgt mit einem Selektivverstärker. Die Filterkurve soll ebenfalls bestimmt werden. Die Bestimmung der Suszeptibilität erfolgt ebenfalls über das Bestimmen der Differenz der Ausgleichswiderstände der Brückenschaltung.

2 Theorie

2.1 Berechnung der Suszeptibilität aus atomaren Größen

Die magnetische Suszeptibilität χ ist eine Größe, welche den Grad der Magnetisierbarkeit \vec{M} eines Materials in einem äußeren Feld \vec{H} angibt. Dies wird durch folgende Gleichung beschrieben:

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

Es wird dabei zwischen einer Dia- und Paramagnetismus unterschieden. Der Diamagnetismus ist eine allgemeine Eigenschaft der Materie. Hierbei wird durch ein externes Feld ein magnetisches Moment induziert. Dies resultiert in einem eigenem Magnetfeld, welches dem äußeren entgegengesetzt ist. Die Suszeptibilität ist hierbei somit negativ. Für diesen Versuch wird hingegen die Suszeptibilität beim Paramagnetismus untersucht. Sie tritt nur bei Atomen, Ionen oder Molekülen auf, die einen nichtverschwindenden Drehimpuls aufweisen. Die paramagnetische Suszeptibilität ist von der Ausrichtung der Momente abhängig und dadurch stark temperaturabhängig. Der Gesamtdrehimpuls \vec{J} eines Teilchens setzt sich dabei aus dem Bahndrehimpuls der Elektronenhülle, dem Spin der Elektronen und dem Kerndrehimpuls zusammen. Für schwache äußere Felder kann der Gesamtdrehimpuls als lediglich aus dem Spin \vec{S} und dem Bahndrehimpuls \vec{L} zusammengesetzt verstanden werden. Diese sogenannte L-S-Kopplung wird quantitativ folgendermaßen beschrieben:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (2)$$

Da für die Berechnung der Suszeptibilität die Magnetisierung von Interesse ist, muss nun das magnetische Moment des Atoms berechnet werden. Dabei werden zunächst die magnetischen Momente des Bahndrehimpulses und des Spins durch die aus der Quantenmechanik bekannten Werte ersetzt und aufsummiert. Da in der Quantenmechanik beobachtet wird, dass bei der L-S-Kopplung die zu \vec{J} senkrechten Komponenten verschwinden, muss die Rechnung um die in Abbildung 1 dargestellten Winkelbeziehungen erweitert werden. Dies führt zu folgender Gleichung:

$$|\vec{\mu}_J| \approx \mu_B g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (3)$$

mit dem Bohrschen Magneton:

$$\mu_B = \frac{1}{2} \frac{e_0}{m_0} \hbar \quad (4)$$

und dem Landé-Faktor:

$$g_J = \frac{3J(J+1) + [S(S+1) - L(L+1)]}{2J(J+1)} \quad (5)$$

Wird nun weiterhin die Richtungsquantelung mit der Richtungsquantenzahl m und die aus dem normalen Zeeman-Effekt folgende Quantelung der Energieniveaus im äußeren Magnetfeld beachtet und eine Hochtemperaturnäherung der Boltzmann-Verteilung durchgeführt lässt sich folgende Formel für die Suszeptibilität herleiten:

$$\chi = \frac{\mu_0 \mu_B^2 g_J^2 N J(J+1)}{3kT}. \quad (6)$$

Dabei ist k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und N die Anzahl Momente pro Volumeneinheit.

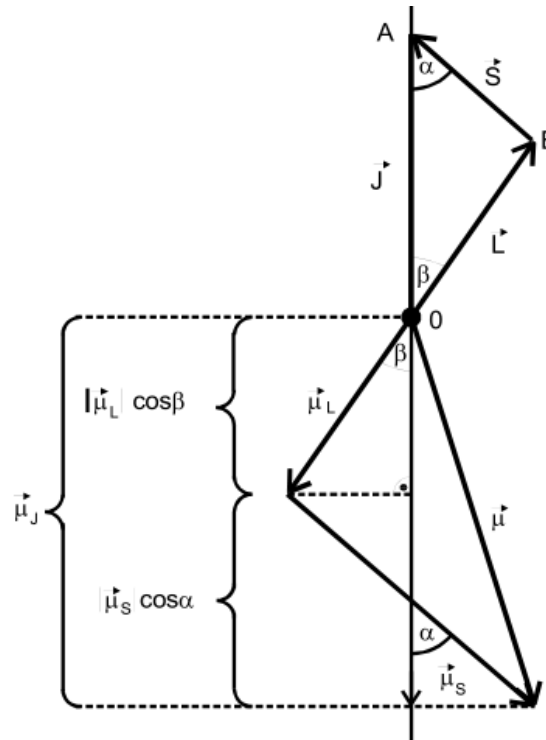


Abbildung 1: Darstellung der Vektoren der magnetischen Momente und deren Zusammenhänge zum Gesamtdrehimpuls, entnommen der Versuchsanleitung[1, S. 174]

2.2 Berechnung der Suszeptibilität aus einer geeigneten Messanordnung

Die Suszeptibilität kann durch die Änderung der Induktivität einer Spule innerhalb einer Brückenschaltung ermittelt werden. Diese äußert sich durch die Änderung der gemessenen Brückenspannung der Brückenschaltung. Die Änderung der Induktivität entsteht, wenn in eine der Spulen, hier L_M , die entsprechende Probe eingeführt wird. Die verwendete Schaltung ist in Abbildung 2 dargestellt.

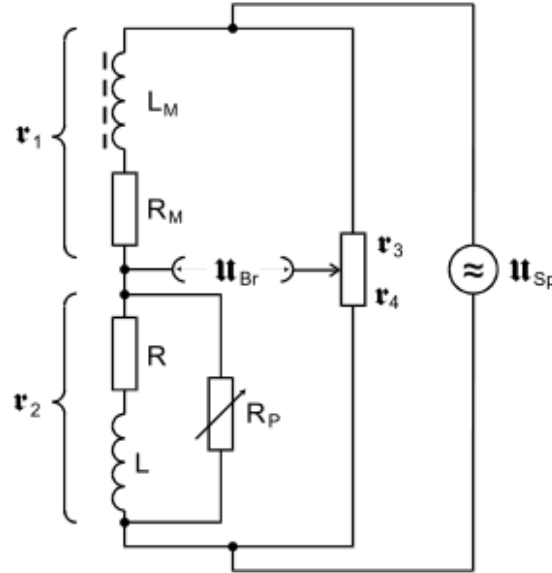


Abbildung 2: Die für die Messung verwendete Brückenschaltung, entnommen der Versuchsanleitung[1, S. 179]

Dabei sind die Widerstände R_3 und R_4 als Potentiometer realisiert, mit welchem sich die Aufteilung des Gesamt Widerstandes $R_3 + R_4 = \text{const.}$ auf die einzelnen Widerstände einstellen lässt. R_1 und R_2 stellen die Widerstände der Spulen dar. R_P kann für die Rechnungen vernachlässigt werden, allerdings ist er für die Kalibrierung der Messapparatur von großer Bedeutung. Unter Berücksichtigung der aus dem Aufbau folgenden Zusammenhänge kann durch das Verhältnis der Brückenspannung vor und nach der Einführung der Probe in die Spule die Suszeptibilität nach der Gleichung:

$$\chi = 4 \frac{F}{Q} \frac{U_{Br}}{U_{Sp}} \quad (7)$$

berechnet werden. Dabei stellt F den Querschnitt der Spule, Q den Querschnitt der Probe, U_{Br} die Brückenspannung nach und U_{Sp} die Brückenspannung vor dem Einführen der Probe dar. Diese Gleichung ist nur für hohe Frequenzen hinreichend genau. Es ist nun darauf zu achten, dass es sich bei den verwendeten Proben um staubförmige Präparate handelt. Diese lassen sich nicht auf die tatsächliche Dichte eines Einkristalls stopfen. Der tatsächliche Querschnitt Q_{real} weicht daher von dem theoretischen ab. Es wird daher

der Quotient zwischen der wahren Dichte eines Einkristalls ρ_w und der der gestopften Probe ρ_p gesucht. Dieser gibt das Verhältnis des theoretischen und des tatsächlichen Querschnitts an. Die Dichte der Probe wird dabei durch die folgende Relation bestimmt:

$$\rho_p = \frac{M_p}{QL} \quad (8)$$

Der tatsächliche Querschnitt weist dann folgende Relation auf:

$$Q_{\text{real}} = \frac{M_p}{\rho_w} \quad (9)$$

Eine weitere Methode stellt die Bestimmung der Abgleichbedingung für R_3 und R_4 dar. Hierbei kann durch die Änderung der Widerstände um die Abgleichbedingung zu erfüllen, die Suszeptibilität berechnet werden. Dies erfolgt mittels dieser Gleichung:

$$\chi = 2 \frac{\Delta R}{R_3} \frac{F}{Q} \quad (10)$$

Die so entstehenden Brückenspannungen sind in der Größenordnung von Störspannungen. Die Störspannungen müssen somit heraus gefiltert und die Brückenspannungen amplifiziert werden. Dies kann hinreichend genau durch einen Selektivverstärker geschehen. Dieser weist eine Filterkurve auf, die in ausreichender Genauigkeit die monofrequente Brückenspannung herausfiltert. Eine beispielhafte Kurve ist in Abbildung 3 dargestellt. U_A bezeichnet dort die Ausgangs- und U_E die Eingangsspannung.

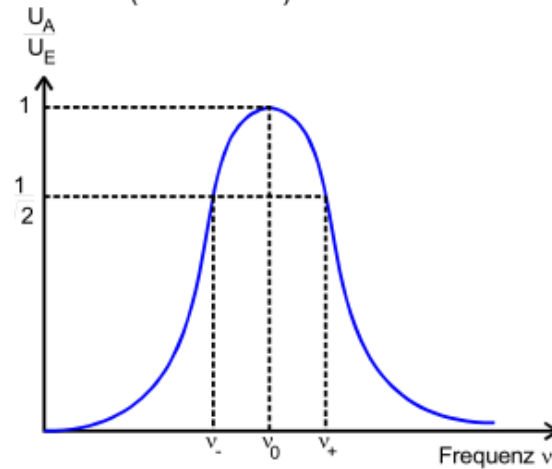


Abbildung 3: Beispielhafte Filterkurve eines Selektivverstärkers, entnommen der Versuchsanleitung[1, S. 182]

Die Güte Q eines solchen Selektivverstärkers kann dabei durch die Größen ν_0 , ν_- und ν_+ berechnet werden. Es ergibt sich dafür folgende Gleichung:

$$Q = \frac{\nu_0}{\nu_+ - \nu_-} \quad (11)$$

3 Durchführung

Um die Suszeptibilität paramagnetischer Stoffe experimentell bestimmen zu können, wird eine Brückenschaltung verwendet. Der Aufbau dieser ist in Abbildung 2 dargestellt. Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, sind die bei diesem Aufbau auftretenden Brückenspannungen in der Größenordnung der Störspannungen. Es sind daher einige Maßnahmen nötig um die Brückenspannungen auszuwerten und somit die Suszeptibilität ausrechnen zu können. Der grobe Aufbau ist in Abbildung 4 gezeigt.

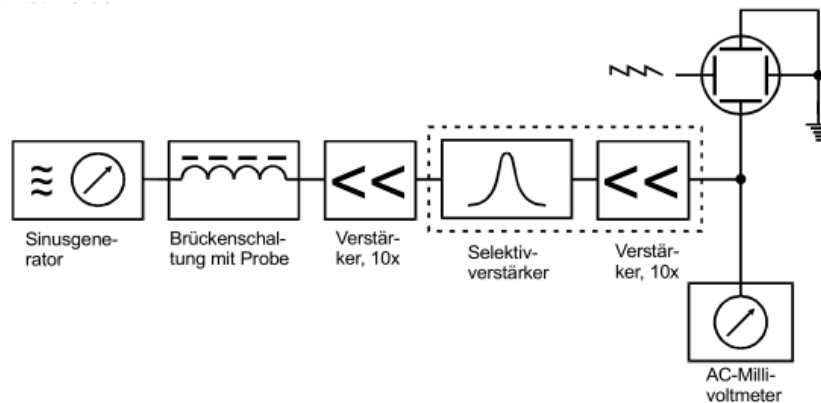


Abbildung 4: Maßnahmen, um die Brückenspannung vernünftig isolieren zu können, entnommen der Versuchsanleitung[1, S. 183]

Am wichtigsten zum Isolieren der Brückenspannung ist der bereits erwähnte Selektivverstärker. Er ermöglicht es die monofrequente Brückenspannung aus der breitbandigen Störspannung hinreichend genau zu isolieren. Eine beispielhafte Filterkurve ist in Abbildung 3 dargestellt. Die dort erwähnte Güte gibt die entsprechende Weite der Kurve an. Diese wird für diesen Versuch auf $Q = 100$ eingestellt.

Die Filterkurve wird zur Verifizierung dieses Wertes untersucht. Dafür wird ein Synthesizer direkt mit dem Selektivverstärker verbunden. Die Durchlassfrequenz des Selektivverstärkers wird auf einen Wert zwischen 30 – 40 kHz eingestellt. Bei konstanter Eingangsspannung von maximal 1 V wird dann die Ausgangsspannung in Abhängigkeit von der Frequenz zwischen 30 – 40 kHz gemessen.

Zur Bestimmung der eigentlichen Suszeptibilität werden die Elemente gemäß Abbildung 4 aufgebaut. Der Sinusgenerator wird auf die Frequenz eingestellt, für die der Selektivverstärker ein Maximum besitzt. Die Spannung beträgt dabei 1 V. Der Sinusgenerator wird mit der Brückenschaltung verbunden. Die so entstehende Brückenspannung wird abgegriffen und durch einen Linearverstärker $10\times$ vorverstärkt. Diese wird nun durch den Selektivverstärker gefiltert und durch ein Millivoltmeter gemessen. Um den Selektivverstärker mit dem Sinusgenerator zu eichen, wird die Ausgangsspannung bei einer Güte $Q = 100$ auf ihren Maximalwert eingestellt, indem die Durchlassfrequenz des Selektivverstärkers variiert wird.

Anschließend wird die Brückenschaltung ohne Probe abgeglichen, indem der Widerstand R_3 und R_4 so eingeregelt wird, dass die gemessene Brückenspannung minimal wird.

Die Spannung und der Wert des Widerstandes wird notiert. Sogleich wird die Probe in die Spule L_M (s.h. Abbildung 2) eingeführt. Die gemessene Spannung sollte sich nun ändern und notiert werden. Die Widerstände R_3 und R_4 werden erneut auf das Spannungsminimum eingestellt. Es ist hierbei darauf zu achten, dass die Proben nicht zu lange in der Hand gehalten werden, da diese sich sonst erhitzen und die geänderte Temperatur den sehr wärmeempfindlichen Wert der Suszeptibilität verfälschen würden. Diese Messungen werden jeweils dreimal für drei unterschiedliche Proben, Neodym(III)-oxid, Gadolinium(III)-oxid und Dysprosium(III)-oxid, durchgeführt. Zuletzt werden noch die Massen der Proben abgelesen und deren Länge mit einem Lineal bestimmt.

4 Auswertung

4.1 Untersuchen der Filterkurve des verwendeten Selektivverstärkers

Die Güte des Selektivverstärkers wird nach Gleichung (11) berechnet. Um an die Werte für ν_0 , ν_- und ν_+ zu gelangen, werden die entsprechenden Daten in Abbildung 5 aufgezeichnet. Die Messwerte sind in Tabelle 1 zusammengetragen. Die Eingangsspannung beträgt 1 V. Die Werte in Tabelle 1 für U_A sind durch den Selektivverstärker noch einmal um den Faktor 10 verstärkt worden. Unter Berücksichtigung dieses Faktors erhält man das richtige Verhältnis von U_A zu U_E in Abbildung 5.

Tabelle 1: Messwerte der untersuchten Filterkurve des Selektivverstärkers

ω / kHz	U_A / V	ω / kHz	U_A / V	ω / kHz	U_A / V
30,0	0,31	34,7	3,90	35,8	2,10
30,5	0,35	34,8	5,10	35,9	1,85
31,0	0,40	34,9	6,80	36,0	1,20
31,5	0,42	35,0	8,90	36,5	0,85
32,0	0,52	35,1	9,10	37,0	0,69
32,5	0,71	35,2	7,20	37,5	0,52
33,0	0,93	35,3	5,30	38,0	0,49
33,5	1,30	35,4	4,10	38,5	0,43
34,0	2,30	35,5	3,40	39,0	0,38
34,5	2,70	35,6	2,80	39,5	0,34
34,6	0,34	35,7	0,34	40,0	0,34

Aus den Daten wird ersichtlich, dass ν_0 bei einer Frequenz von 35,1 kHz liegt. Das Spannungsverhältnis beträgt dort 0,91. Für ν_- und ν_+ ergibt sich somit nach Gleichung (11) ein theoretisches Verhältnis von 0,6435. Da für diese Verhältnisse keine Daten vorliegen, wird die Funktion zwischen den zwei nächsten Datenpunkten linear mit $y = ax + b$ interpoliert. Nun wird diese Formel nach x umgestellt und die bestimmten Parameter a und b sowie das theoretische Verhältnis 0,6435 für y eingesetzt. So werden

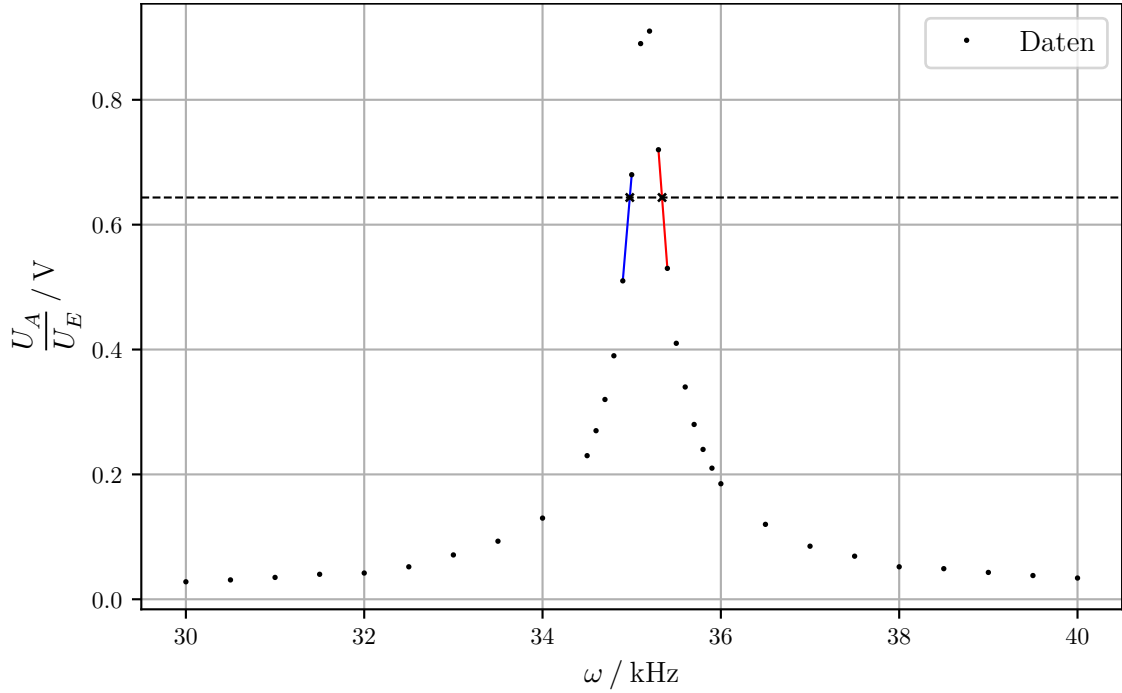


Abbildung 5: Filterkurve, die sich aus den Messwerten aus Tabelle 1 ergibt.

folgende Werte bestimmt:

$$\begin{aligned}\nu_- &= 34,98 \text{ kHz} \\ \nu_+ &= 35,34 \text{ kHz}.\end{aligned}$$

Das Verhältnis, die Interpolationen, sowie ν_- und ν_+ sind ebenfalls in Abbildung 5 dargestellt. Die Güte lässt sich damit nach Gleichung (11) folgendermaßen bestimmen:

$$Q = \frac{35,1 \text{ kHz}}{35,34 \text{ kHz} - 34,98 \text{ kHz}} = 97,5$$

Dieser Wert ist allerdings nicht die tatsächliche Güte, da hierfür die Auflösung der Frequenzen zu gering war.

4.2 Berechnung der Suszeptibilität durch atomare Größen

Zur Berechnung der Suszeptibilität durch atomare Größen werden die Spin-, Bahndrehimpuls- und Gesamtdrehimpulsquantenzahl aus den aus [1] entnommenen Angaben bestimmt. Daraus wird dann mit Gleichung (5) der Landé-Faktor bestimmt. Die Werte wurden in Tabelle 2 zusammengetragen. Die Momente pro Volumeneinheit $N = 2 N_A \cdot \frac{\rho}{M}$ werden aus den aus [1] entnommenen Dichten, den aus [2], [3] und [5] entnommenen molaren Massen und der aus [4] entnommenen Avogadro-Konstante berechnet. Die Werte wurden in Tabelle 3 zusammengetragen. Die Temperatur wird als 298,15 K angenommen. Aus diesen

Tabelle 2: S, L, J und Landé-Faktor der zu untersuchenden Stoffe.

Name	S	L	J	g_J
Nd ₂ O ₃	1,5	6	4,5	0,72
Gd ₂ O ₃	3,5	0	3,5	2
Dy ₂ O ₃	2,5	5	7,5	1,33

Tabelle 3: Dichten, molare Massen und Momente pro Volumeneinheit der zu untersuchenden Stoffe.

Name	ρ / kg/m ³	Molare Masse / kg/mol	N / 10 ²⁸ /m ³
Nd ₂ O ₃	7240	0,34	2,59
Gd ₂ O ₃	7400	0,36	2,46
Dy ₂ O ₃	7800	0,37	2,52

Werten werden nun mittels Gleichung (6) die Suszeptibilitäten der zu untersuchenden Stoffe zu folgenden Werten berechnet:

$$\begin{aligned}\chi_{\text{Nd}} &= 2,91 \cdot 10^{-3} \\ \chi_{\text{Gd}} &= 13,56 \cdot 10^{-3} \\ \chi_{\text{Dy}} &= 24,86 \cdot 10^{-3}.\end{aligned}$$

4.3 Bestimmung der Suszeptibilität von Seltener-Erd-Verbindungen

Die Messwerte der Brückenschaltung sind in Tabelle 4 zusammengetragen.

Tabelle 4: Messwerte der verwendeten Brückenschaltung zur Bestimmung der Suszeptibilität

Name	U_0 / mV	U_1 / mV	ΔU / mV	R_0 / m Ω	R_2 / m Ω	ΔR / m Ω
Dy ₂ O ₃	3.35	4.55	1.20	4530	3275	1255
	3.40	4.70	1.30	4560	3150	1410
	3.30	4.60	1.30	4485	2785	1700
Nd ₂ O ₃	3.35	3.40	0.05	4375	3925	450
	3.30	3.40	0.10	4230	3820	410
	3.30	3.35	0.05	4165	3800	365
Gd ₂ O ₃	3.30	3.50	0.20	4115	3345	770
	3.30	3.55	0.25	4105	3360	745
	3.35	3.65	0.30	4250	3380	870

Die einzelnen Eigenschaften der jeweiligen Proben sind in Tabelle 5 dargestellt. Der reale Querschnitt Q_{real} wurde nach der Gleichung (9) errechnet.

Tabelle 5: Physikalische Eigenschaften der Proben.

Name	M_p / g	L_p / cm	$\rho_p / \text{g/cm}^3$	$Q_{\text{real}} / \text{cm}^2$
Dy_2O_3	15.1	13	7.80	0.15
Nd_2O_3	9	16	7.24	0.08
Gd_2O_3	14.08	16.7	7.40	0.11

Der bekannte Widerstand R_3 beträgt 998Ω , die Speisespannung U_{Sp} beträgt 1 V und der Querschnitt der Spule $8,66 \text{ mm}^2$. Mit diesen Werten wurde die Suszeptibilität einmal durch Gleichung (7) und einmal durch Gleichung (10) berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Die aus den Messdaten bestimmten Suszeptibilitäten.

$\chi_{\text{Dy}}(U_{\text{Br}}) / 10^{-3}$	$\chi_{\text{Dy}}(\Delta R) / 10^{-3}$	$\chi_{\text{Nd}}(U_{\text{Br}}) / 10^{-3}$	$\chi_{\text{Nd}}(\Delta R) / 10^{-3}$	$\chi_{\text{Gd}}(U_{\text{Br}}) / 10^{-3}$	$\chi_{\text{Gd}}(\Delta R) / 10^{-3}$
27,71	14,52	2,17	9,76	6,30	12,15
30,02	16,31	4,33	8,89	7,87	11,75
30,02	19,67	2,17	7,92	9,44	13,73

Die berechneten Suszeptibilitäten werden nun mit

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (12)$$

gemittelt, und der Fehler mit

$$\Delta \bar{x} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (13)$$

berechnet. So ergibt sich folgendes:

$$\begin{aligned} \chi_{\text{Dy}}(U_{\text{Br}}) &= (29,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-3} & \chi_{\text{Dy}}(\Delta R) &= (16,8 \pm 1,5) \cdot 10^{-3} \\ \chi_{\text{Nd}}(U_{\text{Br}}) &= (2,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-3} & \chi_{\text{Nd}}(\Delta R) &= (8,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \\ \chi_{\text{Gd}}(U_{\text{Br}}) &= (7,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-3} & \chi_{\text{Gd}}(\Delta R) &= (12,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

Nun werden noch die über die Spannung und den Widerstand ermittelten mittleren Suszeptibilitäten gemittelt. So ergeben sich folgende Werte:

$$\begin{aligned} \chi_{\text{Dy}} &= (23,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-3} \\ \chi_{\text{Nd}} &= (5,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-3} \\ \chi_{\text{Gd}} &= (10,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

5 Diskussion

Die durch atomare Größen und durch Messgrößen bestimmten Suszeptibilitäten und ihre jeweilige Abweichung sind:

$$\begin{aligned}\chi_{\text{Dy,Atomar}} &= 24,86 \cdot 10^{-3} & \chi_{\text{Dy,Messung}} &= (23,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-3} \\ &\Rightarrow \text{Abweichung} = 7,48 \% \\ \chi_{\text{Nd,Atomar}} &= 2,91 \cdot 10^{-3} & \chi_{\text{Nd,Messung}} &= (5,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-3} \\ &\Rightarrow \text{Abweichung} = 102,75 \% \\ \chi_{\text{Gd,Atomar}} &= 13,56 \cdot 10^{-3} & \chi_{\text{Gd,Messung}} &= (10,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \\ &\Rightarrow \text{Abweichung} = 24,78 \%\end{aligned}$$

Es ist allgemein zu beobachten, dass die Abweichungen bei kleineren Suszeptibilitäten größer werden. Dies lässt auf eine nicht ausreichende Kalibrierung der Messapparatur schließen, welche die Messauflösung beeinträchtigt. Des Weiteren könnte es sein, dass sich die Proben erwärmt haben und sich somit die Suszeptibilität verändert hat. Zuletzt war die Messapparatur noch sehr anfällig für Störungen, da die eingebaute Spule locker war. Die Theorie lässt sich so nur für das Dysprosium(III)-dioxid mit hinreichender Genauigkeit bestätigen. Zur vollständigen Bestätigung der Theorie müsste eine erneute Messung unter Ausschluss der oben genannten Fehlerquellen durchgeführt werden.

Literatur

- [1] TU Dortmund. *Anleitung zum Versuch V606: Messung der Suszeptibilität paramagnetischer Stoffe*. 2018.
- [2] *Dysprosium(III)-oxide*. URL: https://www.webelements.com/compounds/dysprosium/didysprosium_trioxide.html (besucht am 11.06.2018).
- [3] *Gadolinium(III)-oxide*. URL: https://www.webelements.com/compounds/gadolinium/digadolinium_trioxide.html (besucht am 11.06.2018).
- [4] Eric Jones, Travis E. Oliphant, Pearu Peterson u. a. *SciPy: Open source scientific tools for Python*. Version 0.16.0. URL: <http://www.scipy.org/>.
- [5] *Neodymium(III)-oxide*. URL: https://www.webelements.com/compounds/neodymium/dineodymium_trioxide.html (besucht am 11.06.2018).