

Messung der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen

Christopher Krause
christopher2.krause@tu-dortmund.de

Lucas Witthaus
lucas.witthaus@tu-dortmund.de

Durchführung: 08.05.2018 Abgabe: 29.05.2018
Korrektur

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung	3
2	Theorie	3
2.1	Berechnung der Suszeptibilität	3
2.2	Apparatur zur Messung der Suszeptibilität	5
3	Durchführung	7
4	Auswertung	8
4.1	Ermittlung der herausgefilterten Frequenz des Selektivfilters	8
4.2	Berechnung der magnetischen Suszeptibilität anhand der gemessenen Daten	9
4.2.1	Dysprosium	11
4.2.2	Neodym	11
4.2.3	Gadolinium	11
4.3	Theoretische Werte und Vergleich mit den berechneten Werten	12
5	Diskussion	13
	Literatur	13

1 Zielsetzung

In dem folgenden Versuch soll die Suszeptibilität verschiedener Oxide von Selten-Erd-Metallen bestimmt werden.

2 Theorie

2.1 Berechnung der Suszeptibilität

Die magnetische Flussdichte \vec{B} und die magnetische Feldstärke \vec{H} hängen im Vakuum über die Induktionskonstante μ_0 zusammen.

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

Die magnetische Flussdichte ändert sich bei Anwesenheit von Materie um die Magnetisierung \vec{M} .

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} \quad (2)$$

Dabei ist \vec{M} das mittlere magnetische Moment $\bar{\mu}$ multipliziert mit der Zahl N der Momente pro Volumeneinheit.

Die Magnetisierung hängt von \vec{H} ab und es gilt:

$$\vec{M} = \mu_0 \chi \vec{H} \quad (3)$$

Wobei χ die Suszeptibilität ist und von H und der Temperatur abhängt.

Paramagnetismus wird nur bei Substanzen beobachtet, welche einen nicht verschwindenden Drehimpuls besitzen. Dieser entsteht durch die Orientierung der mit dem Drehimpuls gekoppelten magnetischen Momente relativ zu einem äußeren Feld. Die Ausrichtung der Momente werden durch thermische Bewegungen der atomaren Bausteine gestört, wodurch der Paramagnetismus eine temperaturabhängige Größe ist.

Aus Abbildung 2 lässt sich das magnetische Moment $|\vec{\mu}_J|$ berechnen, welches zu dem Gesamtdrehimpuls eines Atoms gehört.

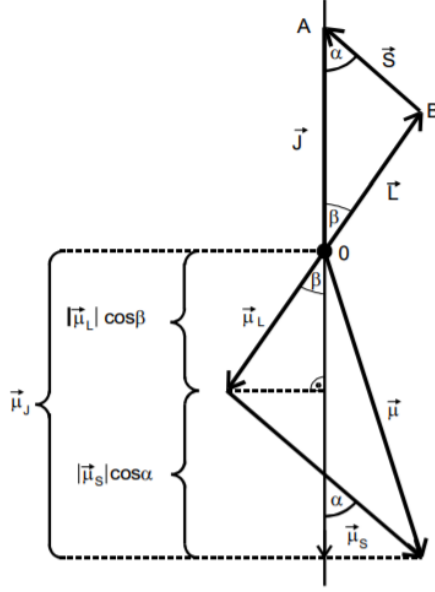


Abbildung 1: Vektordiagramm aus den Drehimpulsvektoren und magnetischen Momenten. [2]

$$|\vec{\mu}_J| = |\vec{S}| \cos \alpha + |\vec{\mu}_L| \cos \beta \quad (4)$$

Wird zusätzlich G_S als 2 genähert ergibt sich:

$$|\vec{\mu}_J| \approx \mu_B \sqrt{J(J+1)} \frac{3J(J+1) + (S(S+1) - L(L+1))}{2J(J+1)} \quad (5)$$

Dabei wird $g_J = \frac{3J(J+1) + (S(S+1) - L(L+1))}{2J(J+1)}$ als Landé-Faktor bezeichnet. Daraus folgt:

$$|\vec{\mu}_J| = \mu_B g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (6)$$

Aus der Quantenmechanik folgt außerdem das Phänomen der Richtungsquantelung. Dieses besagt, dass nur die Winkel zwischen der Lage von $|\mu_J|$ und der Richtung des äußeren Magnetfeldes möglich sind, dessen Komponente μ_{J_z} von μ_J in Feldrichtung ein ganzzahliges Vielfaches von $\mu_B g_J$ ist. Somit gilt:

$$\mu_{J_z} = -\mu_B g_J m \quad (7)$$

Dabei ist m ganzzahlig und wird Orientierungszahl genannt. Es gibt $2J+1$ Einstellmöglichkeiten des atomaren magnetischen Momentes relativ zu einer äußeren Feldrichtung und zu jeder dieser Einstellrichtungen gehört eine bestimmte potentielle Energie E_m :

$$E_m = -\vec{\mu}_J \vec{B} = \mu_{J_z} B = \mu_B g_J m B \quad (8)$$

Die Magnetisierung lässt sich dann aus der Häufigkeit berechnen, mit der eine bestimmte Orientierung der magnetischen Momente auftritt. Diese wird mit dem zugehörigen Betrag des Momentes multipliziert und dann über alle vorkommenden Orientierungen summiert. Daraus ergibt sich:

$$M = \frac{1}{3} \mu_0 \mu_B^2 g_J^2 N \frac{J(J+1)B}{kT} \quad (9)$$

$$\chi = \frac{\mu_0 \mu_B^2 g_J^2 N J(J+1)}{3kT} \quad (10)$$

Dabei ist k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Gleichung (18) zeigt eine Proportionalität zwischen χ und $\frac{1}{T}$, welche als Curiesches Gesetz des Paramagnetismus bezeichnet wird.

Selten-Erd-Elemente zeigen besonders starken Paramagnetismus. Dafür sind die 4f-Elektronen in der Atomhülle verantwortlich. Deren Anordnung in der unabgeschlossenen 4f-Schale und der daraus resultierende Gesamtdrehimpuls lässt sich durch die Hund-schen Regeln beschreiben: 1. Die Spins \vec{s}_i der Elektronen addieren sich zum maximalen Gesamtspin $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$ der nach dem Pauli-Prinzip möglich ist.

2. Die Bahndrehimpulse \vec{l}_i der Elektronen addieren sich zum maximalen Gesamtbahndrehimpuls $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$ der mit dem Pauli-Prinzip und der ersten Regel verträglich ist.

3. Der Gesamtdrehimpuls \vec{J} ist für weniger als halb gefüllte Schalen $\vec{J} = \vec{L} - \vec{S}$ und für mehr als halb gefüllte Schalen $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

2.2 Apparatur zur Messung der Suszeptibilität

Die Suszeptibilität einer Probe wird durch die Induktivitätsmessung zweier Spulen bestimmt.

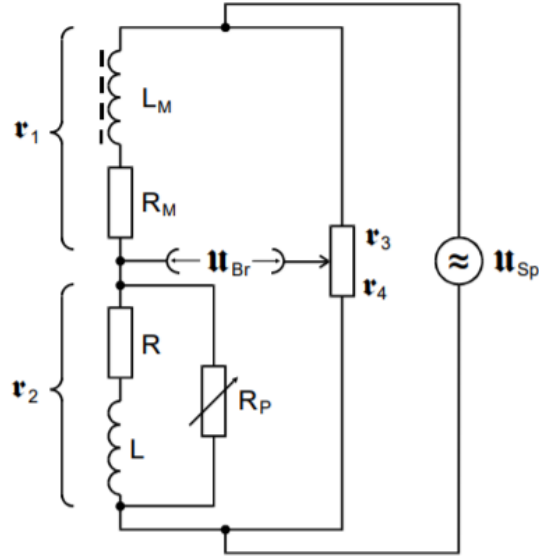


Abbildung 2: Schaltung zur Bestimmung der Suszeptibilität einer Probe. [2]

Dabei wird aus der gemessenen Brückenspannung U_{Br} die Suszeptibilität bestimmt. Für hinreichend große Messfrequenzen ($\omega^2 L^2 \gg R^2$) gilt nach dem Abgleichen der Spulen und das Befüllen einer Spule mit der Probe:

$$\chi(\omega \rightarrow \infty) = 4 \frac{F U_{Br}}{Q U_{Sp}} \quad (11)$$

Dabei ist F der Spulenquerschnitt, Q der Querschnitt der Probe, welche in die Spule gefüllt wird und U_{Sp} die Speisespannung.

Eine zweite Methode ist, nachdem Befüllen einer Spule mit der Probe erneut abzugleichen, sodass $U_{Br} = 0$ ist. Aus der Änderung der Abglichelemente wird die Suszeptibilität berechnet. Für die Suszeptibilität gilt dann:

$$\chi = 2 \frac{\Delta R}{R_3} \frac{F}{Q} \quad (12)$$

Wobei R_3 der Widerstand am Potentiometer ist und ΔR die Änderung des Widerstandes ist, um die Brückenspannung, nachdem dem Einfüllen der Probe, wieder auf Null zu senken.

Für Q muss in diesem Fall $Q_{real} = \frac{M_p}{L \rho_w}$. Dabei ist M_p die Masse der Probe und ρ_w die Dichte eines Einkristalles der Probe.

An den Ausgangsklemmen der Brückenspannung ist eine Störspannung zu messen, welche die Brückenspannung überdeckt. Die zu messende Spannung ist jedoch monofrequent. Mit einem Filter, welcher die Signalspannung herausfiltert, wird das Problem gelöst.

3 Durchführung

Zu Beginn des Versuchs wird die Filterkurve des Selektivverstärkers untersucht. Dazu wird an diesen ein Sinusspannungsgenerator angeschlossen. Die Ausgangsspannung des Verstärkers wird wiederum mit einem Millivoltmeter abgegriffen. Nun wird unter Variation der Frequenz der Sinusspannung (Amplitude bleibt gleich) die Ausgangsspannung am Selektivverstärker gemessen und die entsprechenden Werte notiert.

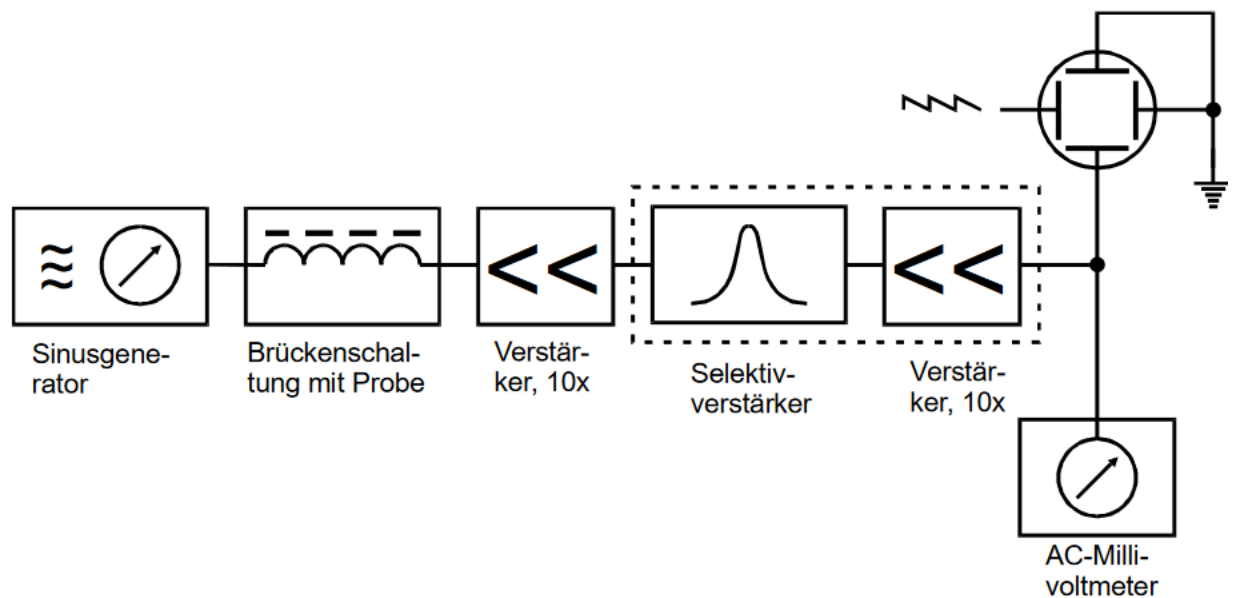


Abbildung 3: Schaltung der verwendeten Messapparatur. [2]

Anschließend wird der Selektivverstärker entsprechend Abbildung 3 an eine Brückenschaltung (Abbildung 2) angeschlossen. Mit einem Spannungsgenerator wird wieder eine Sinusspannung auf die Brückenschaltung gegeben. In dieser Konfiguration wird nun das Abgleichpotentiometer so eingestellt, dass an dem Millivoltmeter ein Minimum der Ausgangsspannung zu erkennen ist. Die entsprechende Ausgangsspannung und die Einstellung des Potentiometers werden notiert. Im Folgenden werden dann nacheinander die Proben in die Spule geschoben. Dabei wird die sich dabei ändernde Ausgangsspannung gemessen. Zudem wird bei jeder Probe das Potentiometer wieder so eingestellt, dass sich ein Minimum der Spannung ergibt. Auch hier wird wieder dessen Einstellung notiert.

4 Auswertung

4.1 Ermittlung der herausgefilterten Frequenz des Selektivfilters

Um die Frequenz zu ermitteln, die der Selektivfilter herausfiltert wird die Frequenz ν gegen die zugehörige Spannung U aufgetragen. Die Messwerte sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Gemessene Spannungen in Abhängigkeit von der Frequenz.

ν/kHz	U/mV
20,0	4,3
22,0	5,4
24,0	6,8
26,0	8,9
28,0	10,5
30,0	16,0
31,0	20,7
32,0	28,5
33,0	37,5
33,5	52,0
34,0	73,0
34,5	101
35,0	305
35,5	315
36,0	124
36,5	81,0
37,0	55,0
37,5	42,0
38,0	33,0
38,5	26,0
39,0	22,0
40,0	16,0

In Abbildung 4 ist die Spannung in Abhängigkeit von der Frequenz dargestellt.

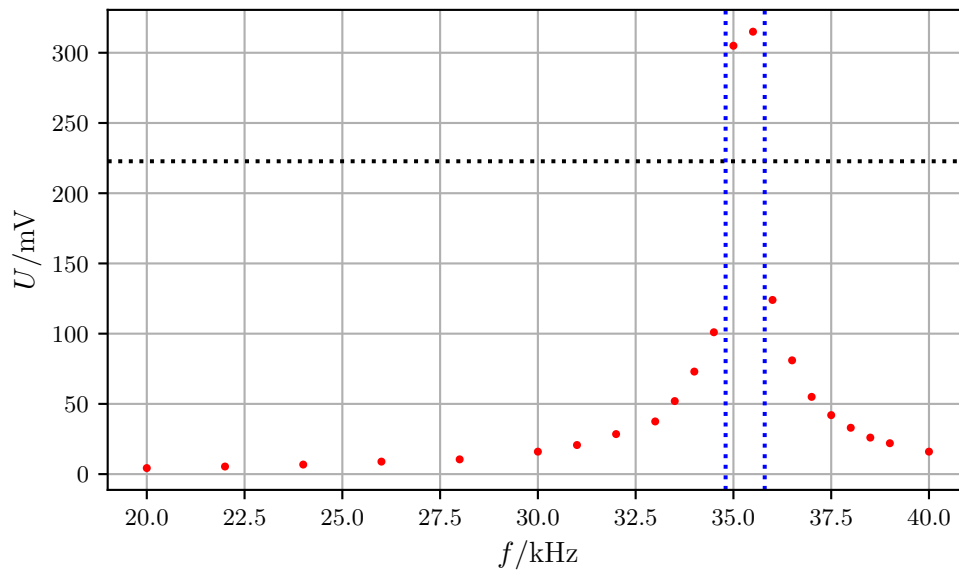


Abbildung 4: Filterkurve eines Selektivverstärker

Das Maximum liegt bei einer Frequenz von 35,5 kHz.

Die schwarze Linie markiert den Betrag der Spannung, der im Verhältnis $\frac{1}{\sqrt{2}}$ zur hier maximal anliegenden Spannung von 315 V steht. Er liegt bei 222,74 V.

Die blauen Linien markieren die Frequenzen, bei denen die aufgetragene Messkurve eben jenen Wert erreicht. Diese liegen bei 34,8 kHz und 35,8 kHz. Daraus ergibt sich nach

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

eine Güte von:

$$Q = \frac{35,5 \text{ kHz}}{35,8 \text{ kHz} - 34,8 \text{ kHz}} = 35,5$$

4.2 Berechnung der magnetischen Suszeptibilität anhand der gemessenen Daten

Die in der Brückenschaltung eingebaute Spule hat die folgenden Abmessungen:

Die Speisespannung beträgt $U_{Sp} = 0,5 \text{ V}$.

Länge $l = 135 \text{ mm}$

Querschnitt $F = 86,6 \text{ mm}^2$

Windungen $n = 250$

Widerstand $R = 0,7 \Omega$

Ohne eine Probe in der Spule ergibt sich eine minimale Brückenspannung von

$$U_{br} = 13,5 \text{ mV}$$

bei einem Widerstand

$$R = 4150 \text{ m}\Omega .$$

Die Widerstände R_a , bei denen die Brückenschaltung mit den entsprechenden Proben in der Spule abgeglichen ist, und die daraus resultierenden Widerstandsänderungen ΔR können Tabelle 2 entnommen werden. Zudem werden die Ausgangsspannungen der Brücke aufgeführt, die sich ergeben, wenn die Proben bei vorher abgeglichener Brücke in Spule geschoben werden.

Tabelle 2: Messwerte zur Bestimmung der Suszeptibilitäten.

Probe	U_{neu}/mV	$\Delta U/\text{mV}$	$R_a/\text{m}\Omega$	$\Delta R/\text{m}\Omega$
Dy	21,0	7,5	2550	1600
Nd	13,5	0,0	4000	150
Pr	13,5	0,0	3850	300
Gd	15,9	2,4	3300	850

Die Abmessungen der Proben können Tabelle 5 entnommen werden. Dabei ist M die Masse, ρ die Dichte, und L die Länge der Probe.

Tabelle 3: Abmessungen der Proben.

Probe	M/g	$\rho/\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	L/mm
Dy	15,1	7,8	135
Nd	9,0	7,24	135
Gd	14,08	7,40	135

Der Widerstand R_3 beträgt 998Ω

4.2.1 Dysprosium

Es ergibt sich nach

$$Q_{real} = \frac{M}{L \cdot \rho}$$

ein realer Querschnitt von

$$Q_{Dy} = 14,33 \text{ mm}^2$$

Mit Gleichung (11) ergibt sich für die Suszeptibilität:

$$\chi_{Dy_U} = 0,0036$$

Wobei beachtet werden muss, dass die Brückenspannung um einen Faktor 100 verstärkt gemessen wird. Für die anderen Proben gilt dies auch.

Mit Gleichung (12) ergibt sich daraus die Suszeptibilität.

$$\chi_{Dy_R} = 0,0194$$

4.2.2 Neodym

Es ergibt sich ein realer Querschnitt von

$$Q_{Nd} = 9,21 \text{ mm}^2$$

Mit Gleichung (11) ergibt sich für die Suszeptibilität:

$$\chi_{Nd_U} = 0$$

Mit Gleichung (12) ergibt sich eine Suszeptibilität von

$$\chi_{Nd_R} = 0,0028$$

4.2.3 Gadolinium

Es ergibt sich ein realer Querschnitt von

$$Q_{Gd} = 14,09 \text{ mm}^2$$

Mit Gleichung (11) ergibt sich für die Suszeptibilität:

$$\chi_{Gd_U} = 0,0012$$

Mit Gleichung (12) ergibt sich eine Suszeptibilität von

$$\chi_{Gd_R} = 0,0105$$

4.3 Theoretische Werte und Vergleich mit den berechneten Werten

Um den theoretischen Wert der Suszeptibilität mit Gleichung (10) zu bestimmen wird der Landé-Faktor g_J , sowie \vec{J} und die Anzahl $N = \frac{\rho}{M}$ der Momente pro Volumen benötigt. Dabei ist M die molare Masse. Als Raumtemperatur wird bei der Rechnung 296,15K angenommen. Die Elemente Dy, Nd und Gd besitzen jeweils 9, 3 und 7 Elektronen in der 4f-Schale. In Tabelle 4 sind die aus den Hundschen Regeln folgende Werte dargestellt.

Tabelle 4: Gesamtspin, Bahndrehimpuls, Gesamtdrehimpuls und Landé-Faktor der Proben

Probe	L	S	J	g_J
Dy	5	2,5	7,5	1,33
Nd	6	1,5	4,5	0,73
Gd	0	3,5	3,5	2,00

Für N der drei Proben ergibt sich:

$$N_{Dy} = 1,26 \cdot 10^{28} / \text{m}^3$$

$$N_{Nd} = 1,30 \cdot 10^{28} / \text{m}^3$$

$$N_{Gd} = 1,23 \cdot 10^{28} / \text{m}^3$$

Die molaren Massen betragen dabei [1]:

$$M_{Dy} = 373,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M_{Nd} = 336,48 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M_{Gd} = 362,49 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Die theoretischen Werte der Suszeptibilität χ_T , sowie die vorher berechneten Suszeptibilitäten der Proben werden in Tabelle 5 dargestellt. Eine relative Abweichung der Werte wird ebenfalls angegeben.

Tabelle 5: Theoretische Werte und Vergleiche der Suszeptibilität

Probe	χ_T	χ_U	χ_R	$\frac{\chi_T - \chi_U}{\chi_T} / \%$	$\frac{\chi_T - \chi_R}{\chi_T} / \%$
Dy	0.0125	0,0036	0,0194	71,2	-55,2
Nd	0.0015	0	0,0028	100,0	-86,7
Gd	0.0068	0,0012	0,0105	82,4	-54,4

5 Diskussion

Die berechneten Werte der Suszeptibilität durch die beiden Methoden weichen von der theoretischen Suszeptibilität deutlich ab. Dies kann durch die verwendeten Näherungen hervorgerufen werden. Die Längen der Proben wurden auf die Länge der Spule genähert und die Raumtemperatur auf 23°C geschätzt. Zusätzlich war die Brückenschaltung nicht richtig kalibriert was sich auf die gemessenen Brückenspannungen und Widerstände auswirkt.

Die Messkurve des Selektivfilters entspricht der zu erwarteten Kurve. Die berechnete Güte des Selektivverstärkers weicht deutlich von dem zu erwartenden Wert ab. Dies lässt sich durch die geringe Anzahl an Messpunkten um das Maximum herum erklären, wodurch die genaue Frequenz des Maximums nicht bestimmt werden kann.

Literatur

- [1] *convertunits.com*. Eingesehen am 23.05.2018. URL: <https://www.convertunits.com/molarmass/>.
- [2] TU Dortmund. *Versuchsanleitung des Versuches V606, Messung der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen*. 2018.