

V606

Messung der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen

Philip Jaletzky
philip.jaletzky@udo.edu

Matthias Maile
matthias.maile@udo.edu

Durchführung: 20.04.2021

Abgabe: 27.04.2021

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie	3
1.1	Die Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen	3
1.2	Messverfahren zur Bestimmung der paramagnetischen Suszeptibilität . . .	5
1.3	Unterdrückung von Störspannungen	6
2	Durchführung	6
2.1	Messung der Filterkurve	7
2.2	Messung der Suszeptibilität ausgewählter Stoffe	7
3	Auswertung	8
3.1	Filterkurve und Bestimmung der Güte	8
3.2	Berechnung der Suszeptibilitäten	9
3.3	Experimentelle Bestimmung der Suszeptibilitäten	10
3.3.1	Dy ₂ O ₃	10
3.3.2	Gd ₂ O ₃	11
4	Diskussion	12
4.1	Filterkurve und Güteziffer des Frequenzfilters	12
4.2	Magnetische Suszeptibilitäten	12
	Literatur	13

Zielsetzung

Das Ziel des in diesem Protokoll beschriebenen Versuchs ist es die Suszeptibilität einiger Seltener-Erd-Elemente zu bestimmen.

1 Theorie

1.1 Die Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen

Die magnetische Flussdichte \mathbf{B} hängt bei Anwesenheit von Materie von der magnetischen Feldstärke \mathbf{H} und der Magnetisierung \mathbf{M} ab:

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

Die Magnetisierung \mathbf{M} ist ebenfalls von der magnetischen Feldstärke \mathbf{H} abhängig:

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

Der Proportionalitätsfaktor χ in Gleichung 2 ist die sogenannte **Suszeptibilität**. Generell wird der Paramagnetismus nur bei Atomen, Ionen oder Molekülen beobachtet, die einen nicht verschwindenden Drehimpuls besitzen. Dieses Phänomen entsteht dadurch, dass sich die, mit dem Drehimpuls gekoppelten, magnetischen Momente relativ zum äußeren Magnetfeld ausrichten. Weil die Ausrichtung dieser Momente auch von den thermischen Bewegungen innerhalb des Atoms beeinflusst wird, ist der Paramagnetismus außerdem temperaturabhängig. Der Gesamtdrehimpuls \vec{J} eines Atoms setzt sich aus dem Bahndrehimpuls \vec{L} und dem Gesamtspin \vec{S} zusammen.

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

Für die magnetischen Momente gilt:

$$\vec{\mu}_L = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L}, \quad (3)$$

$$\vec{\mu}_S = -g_S \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad (4)$$

$\mu_B = \frac{\hbar e_0}{2m_0}$ beschreibt dabei das Bohrsche Magneton und g_S das gyromagnetische Verhältnis. Aus Abbildung 1 ergibt sich für $|\vec{\mu}_J|$:

$$|\vec{\mu}_J| = |\vec{\mu}_S| \cdot \cos(\alpha) + |\vec{\mu}_L| \cdot \cos(\beta) \quad (5)$$

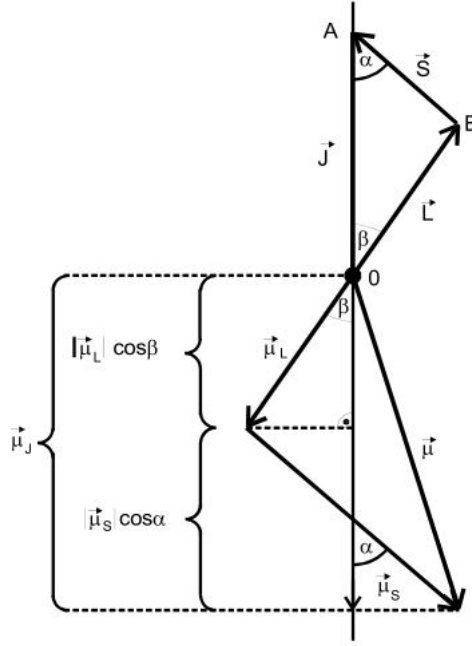


Abbildung 1: Vektorielle Darstellung der Drehimpulsvektoren und der entsprechenden magnetischen Momente [1].

Der Lande-Faktor g_J eines Atoms ist definiert als:

$$g_J = \frac{3J(J+1) + [S(S+1) - L(L+1)]}{2J(J+1)} \quad (6)$$

Mit dieser Definition gilt für $|\vec{\mu}_J|$:

$$|\vec{\mu}_J| = \mu_B g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (7)$$

Bei Seltenen-Erd-Verbindungen resultiert der Gesamtdrehimpuls \vec{J} aus der Anordnung der Elektronen in der unabgeschlossenen 4f-Schale. Diese Anordnung wird durch die **Hundschen Regeln** beschrieben, die im Folgenden aufgelistet sind:

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

1.2 Messverfahren zur Bestimmung der paramagnetischen Suszeptibilität

Bei der Messung der paramagnetischen Suszeptibilität macht man sich zu Nutze, dass sich die Induktivität einer Spule ändert, wenn ein Material in sie eingeführt wird. Die Induktivität im Vakuum $L = \mu_0 \frac{n^2 F}{l}$ ändert sich in Materie zu:

$$L_M = \mu_0 \frac{n^2 F}{l} + \chi \mu_0 \frac{n^2 Q}{l} \quad (8)$$

Wobei n die Windungszahl, l die Länge, F der Querschnitt der Spule und Q der Querschnitt der Probe ist. Als Differenz der Induktivitäten ergibt sich also:

$$\Delta L = \mu_0 \chi Q \frac{n^2}{l} \quad (9)$$

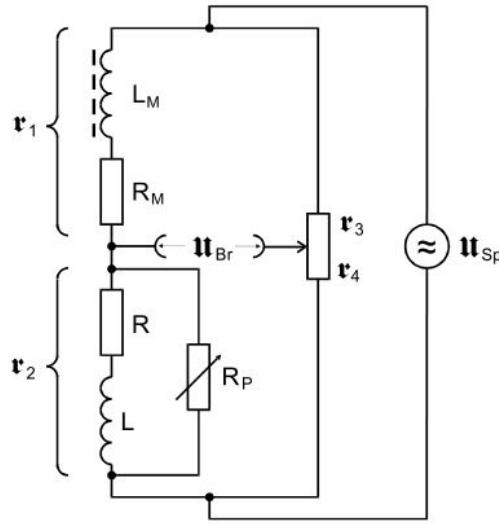


Abbildung 2: Brückenschaltung zur Suszeptibilitätsmessung [1].

Für die Suszeptibilitätsmessung wird eine Brückenschaltung nach Abbildung 2 verwendet. Für den Betrag der Brückenspannung einer solchen Schaltung ergibt sich:

$$U_{Br} = \frac{\omega \Delta L}{4} \frac{1}{\sqrt{R^2 + \omega^2 L^2}} U_{Sp} \quad (10)$$

Hier können die bereits beschriebenen L und ΔL eingesetzt werden und man erhält:

$$U_{Br} = \frac{\omega \mu_0 \chi n^2 Q}{4l} \frac{1}{\sqrt{R^2 + \omega^2 (\mu_0 \frac{n^2}{l} F)^2}} U_{Sp} \quad (11)$$

Die Abgleichbedingung für die Schaltung ohne Probe ist

$$r_1 R_4 = r_2 R_3. \quad (12)$$

Nach Einfügen der Probe ändert sich R_3 zu $R'_3 = R_3 + \Delta R$. Für ΔR ergibt sich nach Umformungen:

$$\Delta R = \frac{R_3(L_M - L)}{L + L_M} \quad (13)$$

Hier können L und L_M eingesetzt werden und es ergibt sich schließlich für die Suszeptibilität χ :

$$\chi = 2 \frac{\Delta R}{R_3} \frac{F}{Q} \quad (14)$$

1.3 Unterdrückung von Störspannungen

Bei der Messung der Brückenspannung stellen die immer auftretenden Störspannungen ein Problem dar. Um dieses Problem zu beheben kann ein Selektivverstärker, der als Frequenzfilter dient, genutzt werden. Die typische Form der Filterkurve eines solchen Verstärkers ist in Abbildung 3 dargestellt.

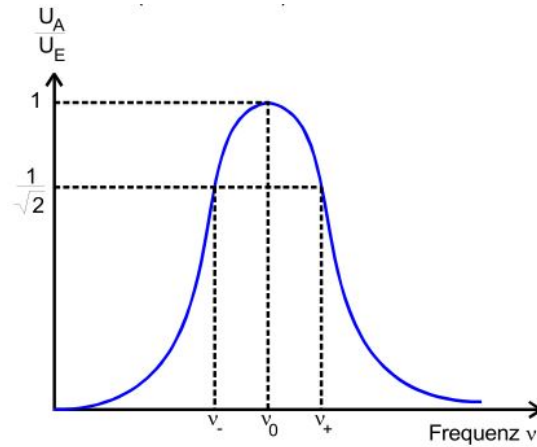


Abbildung 3: Filterkurve [1].

Die Güte Q ist ein Maß für die Qualität des Filters und kann nach

$$Q = \frac{\nu_0}{\nu_+ - \nu_-} \quad (15)$$

berechnet werden. Dabei ist ν_0 die Durchlassfrequenz des Selektivverstärkers und ν_+ und ν_- sind die Frequenzen, bei denen $\frac{U_A}{U_E}$ auf $\frac{1}{\sqrt{2}}$ gefallen ist.

2 Durchführung

Die Durchführung des Versuchs zur Messung der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen unterteilt sich in die Messung der Filterkurve des Selektivverstärkers und in die Messung der Suszeptibilität der ausgewählten Stoffe.

2.1 Messung der Filterkurve

Für die Bestimmung der Filterkurve des Selektivverstärkers werden ein Sinusgenerator, der Selektivverstärker und ein Voltmeter in Reihe geschaltet. Mit dieser Schaltung misst man die Ausgangsspannung U_A in Abhängigkeit von der Frequenz bei konstanter Eingangsspannung U_E . Dabei wird am Sinusgenerator die Frequenz variiert. Die am Selektivverstärker eingestellte Durchlassfrequenz in diesem Versuch beträgt 35 kHz. Daher werden rund um die 35 kHz vergleichsweise viele Messwerte aufgenommen. Die am Selektivverstärker eingestellte Güte beträgt hier 50.

2.2 Messung der Suszeptibilität ausgewählter Stoffe

Die Messung der Suszeptibilität der Seltenen-Erd-Elemente erfolgt mit der in Abbildung 4 dargestellten Grundschialtung. Im durchgeführten Versuch werden die 10fach-Linearverstärker sowie das Oszilloskop nicht genutzt, da auch ohne diese eine Aufnahme brauchbarer Messwerte gelingt. Die genutzte Brückenschaltung entspricht der in Unterabschnitt 1.2 beschriebenen Anordnung.

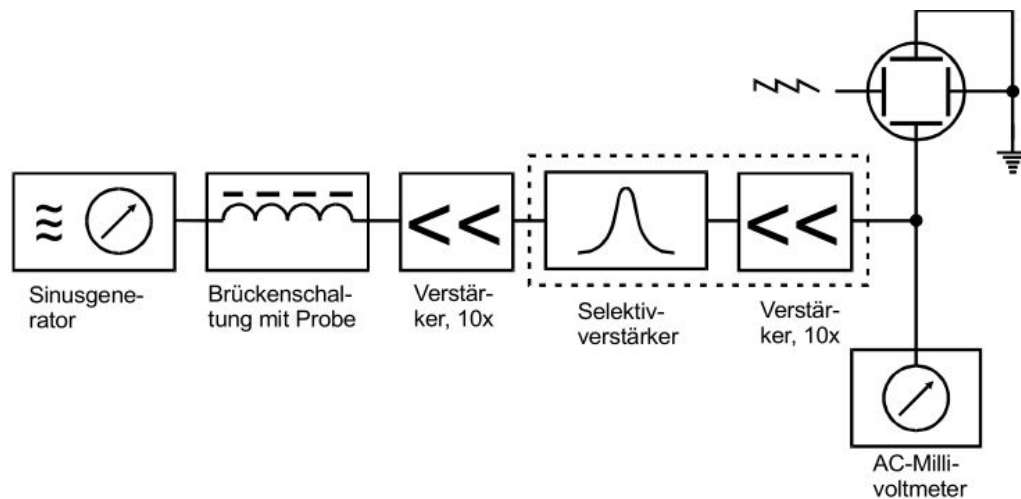


Abbildung 4: Blockschaltbild der Messapparatur zur Messung der Suszeptibilität ausgewählter Stoffe [1].

Mit dieser Anordnung wird die Brücke zuerst ohne Probe abgeglichen. Dann wird die Probe eingeführt und die Spannung notiert. Anschließend wird die Brücke mit Probe abgeglichen. Nach jedem Abgleich werden die entsprechenden Widerstands- und Spannungswerte dokumentiert. Im durchgeführten Versuch sind die so untersuchten Elemente Dy_2O_3 und Gd_2O_3 . Um die Messungenauigkeiten zu verringern wurde der beschriebene Messvorgang für beide Elemente 3 mal durchgeführt.

3 Auswertung

3.1 Filterkurve und Bestimmung der Güte

Im ersten Versuchsteil sollte die Güte des Selektivverstärkers untersucht werden. Dazu wurde zu verschiedenen Eingangsfrequenzen bei konstanter Amplitude die Ausgangsspannung vom Filter gemessen. Die dabei aufgenommenen Daten sind in Tabelle 1 abgedruckt. Als Normierung der gemessenen Spannung wurde diese so skaliert, dass der höchste Messwert den Betrag 1 hat.

Tabelle 1: Messdaten zur Bestimmung der Filterkurve.

f/kHz	U/V	U/U_{max}
18,9	0,08	0,121
20,2	0,09	0,136
22,1	0,12	0,182
23,0	0,14	0,212
27,2	0,20	0,311
29,0	0,26	0,394
31,0	0,44	0,667
32,4	0,50	0,758
33,7	0,42	0,636
33,9	0,51	0,773
34,0	0,50	0,758
34,3	0,55	0,833
35,7	0,66	1,000
36,0	0,64	0,970
36,8	0,54	0,818
37,1	0,49	0,742
39,1	0,28	0,424
41,0	0,19	0,288
42,7	0,16	0,242
42,9	0,33	0,500
46,5	0,14	0,212
52,3	0,09	0,136

Die Güte ist, wie in Abschnitt 1 schon erwähnt, die relative Breite der Kurve

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

Für die Berechnung der Güte wird in einer nicht linearen Ausgleichsrechnung eine Gaußglocke

$$f(\nu) = \exp(-a \cdot (\nu - \mu)^2) \quad (16)$$

an die normierten Messdaten gefittet.
Wegen

$$f(\nu_+) \stackrel{!}{=} f(\nu_-) \stackrel{!}{=} \frac{f(\mu)}{\sqrt{2}} \quad (17)$$

folgt dann

$$\nu_{\pm} = \mu \pm \sqrt{\frac{1}{2a} \ln(2)} \quad (18)$$

und

$$Q = \frac{\mu}{\sqrt{2/a \ln(2)}}. \quad (19)$$

Die nicht lineare Ausgleichsrechnung ergab die Fitparameter

$$\mu = (34,8 \pm 0,5) \text{kHz}, \quad (20)$$

$$a = (0,0139 \pm 0,0025) \text{s}. \quad (21)$$

Die Stellen ν_{\pm} lauten demnach

$$\nu_- = (31,3 \pm 0,6) \text{kHz} \quad \nu_+ = (38,8 \pm 0,6) \text{kHz}. \quad (22)$$

Mit Gleichung 19 folgt dann unter Verwendung linearer Fehlerfortpflanzung

$$Q = 4,7 \pm 0,4. \quad (23)$$

Die Messdaten und die Ausgleichsfunktion sind in Abbildung 5 dargestellt.

3.2 Berechnung der Suszeptibilitäten

In Abschnitt 1 wurde eine Formel für die Suszeptibilitäten hergeleitet. Die Rechnung wird hier am Beispiel des Gd_2O_3 einmal gezeigt. Die Elektronenkonfiguration von Gd besteht abgesehen vom Xe-Teil aus sieben 4f-, einem 5d- und zwei 6s-Elektronen. Laut Versuchsanleitung hat Gd^{3+} sieben 4f-Elektronen, damit fehlen die 5d- und 6s-Elektronen. Die sieben Elektronen richten ihre Spins nach der ersten Hundschen Regel gleich aus, woraus sich der Gesamtspin

$$S = 7 \cdot \frac{1}{2} = 3,5$$

zusammensetzt. Da sich die Elektronen in der f-Schale aufhalten, ist $l_{\max} = 3$. Der Bahndrehimpuls ist damit

$$L = -3 - 2 - 1 + 0 + 1 + 2 + 3 = 0.$$

Weil mehr als halb voll ist folgt dann $J = L + S = 3,5$. Der Landé-Faktor für Gd^{3+} ist damit

$$g_J(\text{Gd}^{3+}) = 2.$$

Die Teilchendichte ergibt sich gemäß

$$N = \frac{\rho}{M} N_A$$

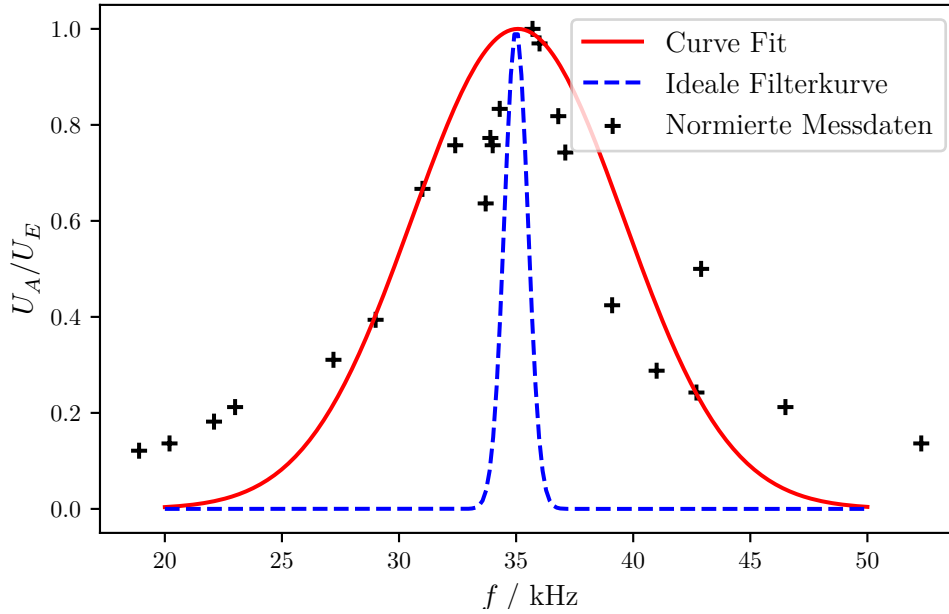


Abbildung 5: Plot der Messdaten, der Ausgleichsfunktion sowie der Filterkurve die bei $Q = 50$ zu erwarten wäre.

mit der dichte ρ , der molaren Masse M und der Avogadrokonstanten N_A . N und g_J können nun in die Gleichung für χ eingesetzt werden, die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

3.3 Experimentelle Bestimmung der Suszeptibilitäten

Bestimmung wurde im Experiment mit einer Brückenschaltung gearbeitet. Die Speisenspannung hatte eine Amplitude von $U_{Sp} = 0,9 \text{ V}$.

3.3.1 Dy_2O_3

Vor der Messung wurde die Brücke abgeglichen auf $R_3 = 1001,2 \Omega$ mit einer Restspannung an der Brücke von $U_{Br} = 12,5 \text{ mV}$. Danach wurde in drei Durchläufen die Probe in eine Spule eingesetzt. Die Brückenspannung nach Einschieben, der zum erneuten Abgleichen notwendige Widerstand R'_3 sowie die Differenz $\Delta R = R_3 - R'_3$ sind in Tabelle 3 dargestellt. Aus den Formeln für Mittelwert und Standardabweichung folgen

$$\Delta R = (1,63 \pm 0,018) \Omega \quad U_{Br} = (64 \pm 2,8) \text{ mV} \quad (24)$$

Mit der gemessenen Länge der Probe $L = 0,173 \text{ m}$ folgt mit der Dichte und Masse der Probe (vgl. Tabelle 2) der Probenquerschnitt

$$Q = \frac{m_{Pr}}{L \cdot \rho_w} = 1,21 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$$

Tabelle 2: Kennwerte und errechnete Suszeptibilitäten zu den untersuchten Stoffen.

	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃
4f-Elektronen	7	9
L	0	5
S	3,5	2,5
J	3,5	7,5
g_J	2,0	1,33
$\rho / \text{kg/m}^3$	7400	7800
m / kg	0,0141	0,0151
$M / \text{g/mol}$	362	373
$N \cdot 10^{28} / \text{m}^3$	2,46	2,52
χ_{theo}	0,014	0,026

Tabelle 3: Messwerte zu Dy₂O₃.

Durchlauf	$U'_{\text{Br}} / \text{mV}$	$\Delta U_{\text{Br}} / \text{mV}$	R'_3 / Ω	$\Delta R_3 / \Omega$
1	60	47,5	999,55	1,62
2	66	53,5	999,51	1,655
3	66	53,5	999,55	1,615

Mit den zwei Methoden für die Bestimmung der Suszeptibilität folgen dann zwei Ergebnisse für $\chi(\text{Dy}_2\text{O}_3)$:

$$\chi_{\text{U}} = 0,164 \pm 0,009 \quad \chi_{\text{R}} = 0,0234 \pm 0,00026 \quad (25)$$

Die Spannungsdifferenz wurde im auswertenden Programm um eine Zehnerpotenz runterskaliert, da im Filter ein zehnfach-Gain aktiviert wurde. Für die Messungenauigkeit wurde mit linearer Fehlerfortpflanzung gerechnet.

3.3.2 Gd₂O₃

Das Vorgehen erfolgte analog zu dem in Unterunterabschnitt 3.3.1 Beschriebenen. Die Brücke wurde immer zu Beginn auf $R_3 = 1001,065 \Omega$ mit $U_{\text{Br}} = 12,5 \text{ mV}$ abgeglichen. Die Messwerte sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Messwerte zu Gd₂O₃.

Durchlauf	$U'_{\text{Br}} / \text{mV}$	$\Delta U_{\text{Br}} / \text{mV}$	R'_3 / Ω	$\Delta R_3 / \Omega$
1	31	18,5	1000,37	0,695
2	33	20,5	1000,31	0,755
3	30,5	18	1000,31	0,755

Wie beim Dysprosiumoxid kann auch hier mit den Formeln für Mittelwert und Standardabweichung gearbeitet werden, damit folgen

$$\Delta U_{\text{Br}} = (31,5 \pm 1,1) \text{mV} \quad \text{und} \quad \Delta R_3 = (0,735 \pm 0,028) \Omega. \quad (26)$$

Mit der gemessenen Länge $L = 0,176 \text{ m}$ folgt mit den Werten für Masse und Dichte die Querschnittsfläche der Probe

$$Q = 1,081 \cdot 10^{-5} \text{m}^2. \quad (27)$$

Abschließend können dann zwei Werte für $\chi(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ bestimmt werden:

$$\chi_{\text{U}} = 0,068 \pm 0,004 \quad \chi_{\text{R}} = 0,0118 \pm 0,0005 \quad (28)$$

Wie bei $\chi(\text{Dy}_2\text{O}_3)$ musste auch hier ΔU_{Br} um Zehnfaches runterskaliert werden.

4 Diskussion

4.1 Filterkurve und Güteziffer des Frequenzfilters

Die gemessene Güte von $Q = 4,7 \pm 0,4$ weicht sehr stark von den eingestellten $Q_{\text{Real}} = 50$ ab. Auch sind die beiden Kurven in Abbildung 5 optisch sehr verschieden. Das kann unter anderem damit erklärt werden, dass beim Maximum ($f \approx 35 \text{ kHz}$) nicht genug Messdaten aufgenommen wurden, wodurch die gesamte Höhe der Kurve nicht deutlich wurde. Ein Problem bei der Messung war der Funktionengenerator, bei dem das Signal nicht wirklich in der Frequenz regulierbar war, weil der Regler zu grob und sehr fehleranfällig war. Zusätzlich ist die Amplitude der Eingangsspannung nicht bekannt gewesen, diese wurde anhand der Messwerte geschätzt. Eine Fehlbedienung des Filters durch die Experimentierenden ist auch nicht auszuschließen. Zuletzt könnte auch der Filterverstärker kaputt sein, wie sich bei der Messung herausstellte ist beim verwendeten Gerät die Einstellung $Q = 100$ schon nicht mehr intakt gewesen.

4.2 Magnetische Suszeptibilitäten

Für Dy_2O_3 wurden in Abschnitt 3 drei Werte berechnet:

$$\chi_{\text{theo}} = 0,026 \quad \chi_{\text{U}} = 0,164 \pm 0,009 \quad \chi_{\text{R}} = 0,0234 \pm 0,00026 \quad (29)$$

Mit den gleichen Methoden wurden folgende Werte für Gd_2O_3 bestimmt:

$$\chi_{\text{theo}} = 0,014 \quad \chi_{\text{U}} = 0,068 \pm 0,004 \quad \chi_{\text{R}} = 0,0118 \pm 0,0005 \quad (30)$$

Dabei konnte mit der Widerstandsmethode eine Abweichung von 10% (Dy_2O_3) bzw. 15% (Gd_2O_3) erreicht werden. Die Ergebnisse der Spannungsmethode sind schlechter; die Abweichung liegt bei beiden Messreihen über 300%.

Für genauere Ergebnisse wären wahrscheinlich mehr als drei Durchläufe pro Probe und eine weniger antiquierte Messapparatur nötig gewesen.

Literatur

- [1] TU Dortmund. *Versuchsanleitung zu Versuch 606: Messung der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen.*