

V606: Messung der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen

Simon Schulte
simon.schulte@udo.edu

Tim Sedlacek
tim.sedlacek@udo.edu

Durchführung: 13.06.2017
Abgabe: 20.06.2017

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung	1
2 Theorie	1
3 Versuchsaufbau	4
4 Versuchsdurchführung	5
5 Fehlerrechnung	6
6 Auswertung	7
7 Diskussion	11
Literatur	12

1 Zielsetzung

Ziel des Versuchs ist es, die Suszeptibilität von Seltenen-Erd-Elementen zu bestimmen.

2 Theorie

Es werden seltene Erden genutzt, da die Ionen von seltenen Erden stark paramagnetisch sind. Das heißt, dass deren Drehimpuls nicht verschwindet. Dabei ergibt sich der Gesamtdrehimpuls eines Atoms aus dem Bahndrehimpuls der Elektronenhülle, dem Spin der Elektronen und dem Kerndrehimpuls. Das Nicht-Verschwinden des Drehimpulses ist gewährleistet, da durch verschiedene Orientierungen der magnetischen Momente zu einem äußeren anliegenden Feld immer wieder ein neuer Drehimpuls erzeugt wird. Zuerst wird die Suszeptibilität berechnet. Dabei wird zuerst die magnetische Flussdichte

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

betrachtet, durch welche dann die Magnetisierung selbst bestimmt wird:

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

Dabei ist μ_0 die Induktionskonstante, \vec{M} die Magnetisierung, \vec{B} die Flussdichte und \vec{H} die Feldstärke. χ ist die Suszeptibilität. Die Suszeptibilität ist nicht konstant, sondern hängt im Allgemeinen von der Temperatur T und \vec{H} ab. Die Temperatur ist insofern relevant, als dass Temperatur im Allgemeinen abhängig von Materie und ihrer Wechselwirkung miteinander ist. Durch Temperaturschwankungen verändern Atome somit ihre Orientierung. Der Gesamtdrehimpuls \vec{J} der Elektronenhülle ergibt sich zu

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (3)$$

Dabei bezeichnet \vec{L} der Gesamtbahndrehimpuls und \vec{S} den Gesamtspin. Abbildung 1 zeigt das Vektordiagramm aus den Drehimpulsvektoren einer Elektronenhülle.

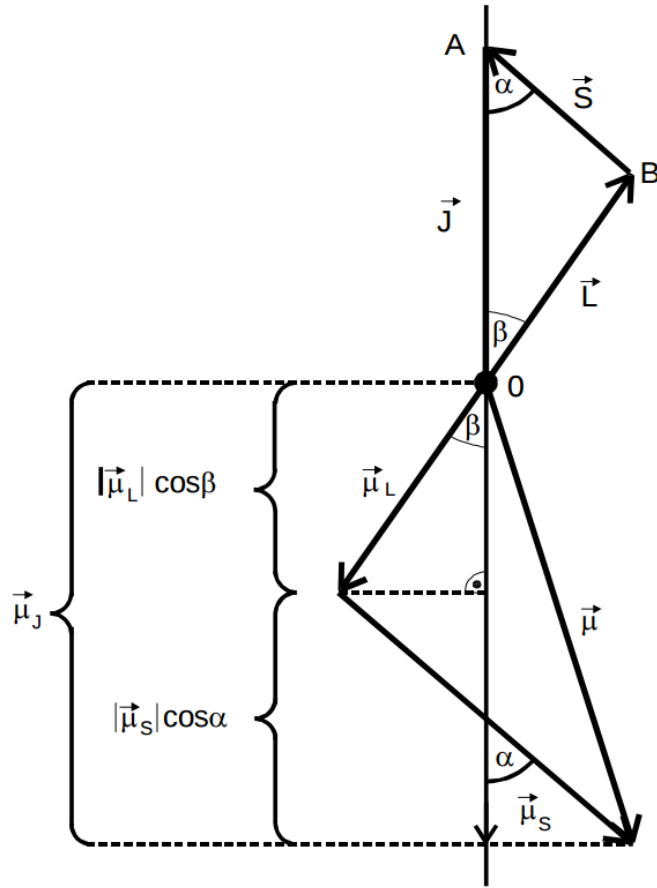


Abbildung 1: Das Vektordiagramm aus den Drehimpulsvektoren einer Elektronenhülle und die daraus resultierenden magnetischen Momenten. [TuD17]

Aus geometrischen Gesetzen und einigen Umformungen erhält man damit den sogenannte Lande-Faktor

$$g_J = \frac{3J(J+1) + (S(S+1) - L(L+1))}{2J(J+1)}. \quad (4)$$

Durch Berücksichtigung der Richtungsquantelung, welche besagt, dass nur Winkel zwischen der Richtung des äußeren Magnetfeldes und der Lage von $\vec{\mu}_J$ möglich sind, dessen Komponenten μ_{J_z} und $\vec{\mu}_J$ in Feldrichtung ein ganzzahliges Vielfaches von

$$\mu_{J_z} = -\mu_B g_J m \quad (5)$$

ist und einigen mathematischen Umformungen ergibt sich für die Suszeptibilität

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

Dabei ist

$$\mu_B := \frac{1}{2} \frac{e_0}{m_0} \hbar \quad (7)$$

und m die Orientierungsquantenzahl. Das Curiesche Gesetz des Paramagnetismus (6) liefert also einen Zusammenhang zwischen Temperatur und Suszeptibilität:

$$\chi \approx \frac{1}{T}. \quad (8)$$

Die Suszeptibilität lässt sich auch durch mathematische Umformungen und einige Abschätzungen auch als

$$\chi = 2 \frac{\Delta R}{R_3} \frac{F}{Q} \quad (9)$$

beschreiben. Dabei ergibt sich für

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

Außerdem ist F der Querschnitt der Spule und Q der Querschnitt der Probe. Wenn nun $\omega \rightarrow \infty$ betrachtet wird ergibt sich für die Suszeptibilität

$$\chi = 4 \frac{F U_{Br}}{Q U_{Sp}}. \quad (10)$$

Die Seltenen-Erd-Elemente haben die Besonderheit, dass ihre Ionen paramagnetisch sind. Damit lässt sich bei Seltenen-Erd-Elementen gut die Suszeptibilität berechnen. Suszeptibilität ist abhängig von der Anordnung von Elektronen im Atom. Aus den Elektronen resultiert der Gesamtdrehimpuls. Dabei gibt es drei Regeln, die durch die Hundschen Regeln beschrieben werden.

Die Hundschen Regeln sagen aus, dass die Spins sich zum maximalen Gesamtspin kombinieren. Dies ist auf das Pauli-Prinzip zurückzuführen, welches besagt, dass jedes Elektron sich in einer Atomhülle in mindestens einer seiner Quantenzahlen von seinem Nachbarn unterscheiden muss. Damit können sich auf einer Schale nie unendlich viele Elektronen aufhalten. Eine weitere Regel ist, dass sich der maximale Drehimpuls aus einzelnen Bahndrehimpulsen zusammensetzt, die mit der Pauli-Regel verträglich sind. Die letzte Regel besagt, dass der Gesamtdrehimpuls eine besondere Abhängigkeit vom maximalen Gesamtspin und vom maximalen Drehimpuls hat. Wenn die jeweilige Schale weniger als halb gefüllt ist ergibt sich der Zusammenhang

$$\vec{J} = \vec{L} - \vec{S}$$

und wenn die Schale mehr als halb gefüllt ist ergibt sich der Zusammenhang

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (11)$$

3 Versuchsaufbau

Abbildung 2 zeigt den verwendeten Versuchsaufbau zur Bestimmung der Suszeptibilität. Ein Sinusgenerator führt eine Speisespannung in eine Brückenschaltung ein. Die Brückenschaltung hat ein Fach für die Seltene-Erd-Elemente. Das Signal und die Veränderung des Signals werden von verschiedenen Verstärkern verstärkt und an dem AC-Milli-voltmeter werden dann die Spannungen abgelesen.

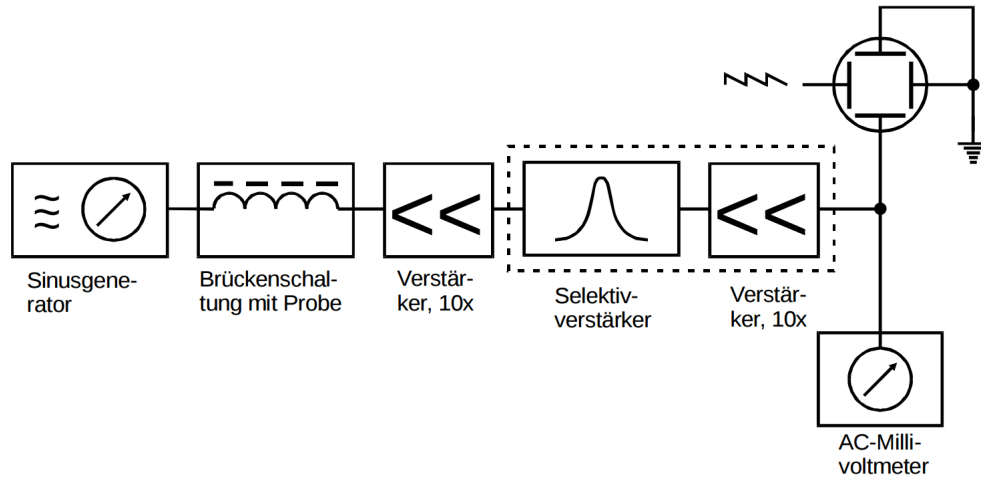


Abbildung 2: Das Blockschaltbild der verwendeten Messapparatur. [TuD17]

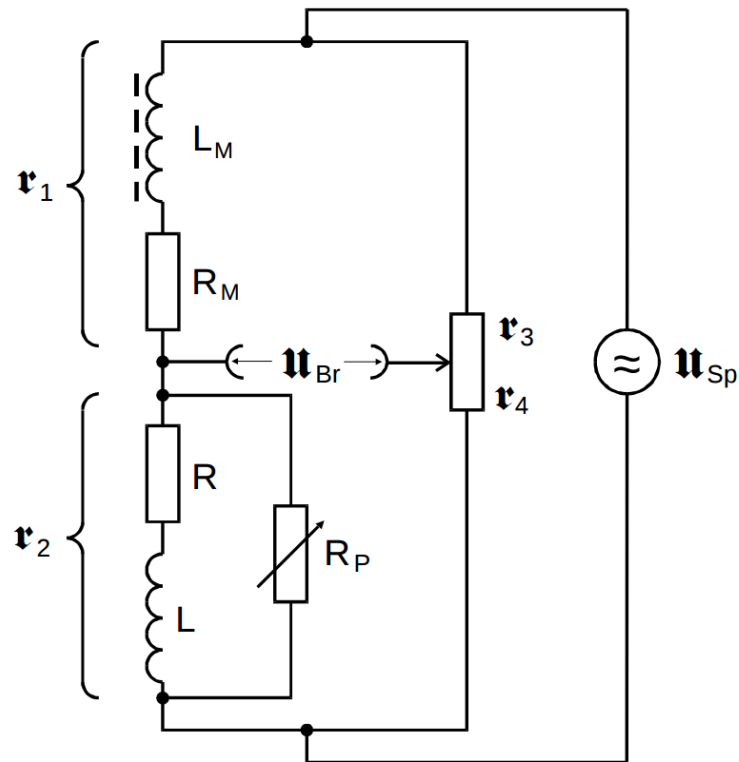


Abbildung 3: Die Brückenschaltung für die Suszeptibilitätsmessung [TuD17]

Abbildung 3 zeigt die verwendete Brückenschaltung. Dabei geht eine Speisespannung, die nicht über 1 V liegen sollte, in die Brückenschaltung ein. Dort trifft sie auf Widerstände und Spulen. Es werden zwei Spulen gleicher Induktivität genutzt. Ebenso sind die beiden Widerstände R und R_M gleich.

4 Versuchsdurchführung

Zunächst wird die Ausgangsspannung U_A vom Selektivverstärker in Abhängigkeit von der Frequenz bestimmt, um eine Durchlasskurve zu erhalten. Dabei ist die Eingangsspannung U_E konstant. Das Signal stammt von einem Synthesizer und es wird am Selektivverstärker eingestellt, dass dieser eine Durchlassfrequenz zwischen 30 000 Hz und 40 000 Hz hat. Dann wird die Filterkurve dieses Selektivverstärkers bei einer Güte von $Q = 100$ aufgenommen. Es werden 33 Werte in einem Abstand von 300 Hz aufgenommen. Als nächstes wird die Suszeptibilität der Oxiden von einigen Seltener-Erd-Elementen bestimmt. Dazu wird der Aufbau, der in Abbildung 3 zu sehen ist, genutzt. Dabei wird zuerst die Brücke ohne Probe nach Null abgeglichen. Dazu werden die Abgleichelemente der Brücke verändert. Dann wird die Brückenspannung U_{Br} bestimmt. Danach wird erneut nach Null abgeglichen. Dabei ergeben sich verschiedene Widerstände und aus

der Differenz dieser erlangt man die Suszeptibilität der Elemente. Es werden jeweils 3 Messungen für 3 verschiedene Speisespannungen für 3 verschiedene Seltene-Erd-Elemente durchgeführt. Dabei werden drei Proben mit den folgenden Massen, Dichten und Längen genutzt.

Für die Nd_2O_3 -Probe ergibt sich

$$\begin{aligned} m &= 9 \text{ g} \\ L &= 16,5 \text{ cm} \\ \rho_w &= 7,24 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \end{aligned}$$

Für die Gd_2O_3 -Probe ergibt sich

$$\begin{aligned} m &= 14,08 \text{ g} \\ L &= 16,7 \text{ cm} \\ \rho_w &= 7,4 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \end{aligned}$$

Für die Dy_2O_3 -Probe ergibt sich

$$\begin{aligned} m &= 15,1 \text{ g} \\ L &= 15,8 \text{ cm} \\ \rho_w &= 7,8 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \end{aligned}$$

5 Fehlerrechnung

Die in der Auswertung verwendeten Mittelwerte mehrfach gemessener Größen sind gemäß der Gleichung

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

bestimmt. Die Standardabweichung des Mittelwertes ergibt sich dabei zu

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

Resultiert eine Größe über eine Gleichung aus zwei oder mehr anderen fehlerbehafteten Größen, so berechnet sich der Gesamtfehler nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung zu

$$\Delta f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \Delta x_1\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \Delta x_2\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \Delta x_n\right)^2}. \quad (14)$$

Alle in der Auswertung angegebenen Größen sind stets auf die erste signifikante Stelle des Fehlers gerundet. Setzt sich eine Größe über mehrere Schritte aus anderen Größen zusammen, so wird erst am Ende gerundet, um Fehler zu vermeiden. Zur Auswertung wird das Programm Python verwendet.

6 Auswertung

Zu Beginn wird die optimale Frequenz für den Selektivverstärker gesucht. Die hierzu gemessenen Werte von U_A und U_E stehen in Tabelle 1.

Tabelle 1: Messwerte der Durchlasskurve.

f in Hz	U_A in mV
30 000	31,5
30 300	34,0
30 600	36,0
30 900	39,0
31 200	42,0
31 500	46,0
31 800	50,0
32 100	55,0
32 400	62,0
32 700	70,0
33 000	81,0
33 300	94,5
33 600	110,0
33 900	137,5
34 200	182,5
34 500	270,0
34 800	470,0
35 100	1000,0
35 400	550,0
35 700	300,0
36 000	200,0
36 300	150,0
36 600	120,0
36 900	100,0
37 200	87,5
37 500	76,5
37 800	68,0
38 100	61,0
38 400	55,5
38 700	51,0
39 000	47,0
39 300	44,0
39 600	41,0
39 900	38,5

Aus diesen Messwerten wird dann eine Durchlasskurve erstellt, welche in Abbildung 4 zu sehen ist.

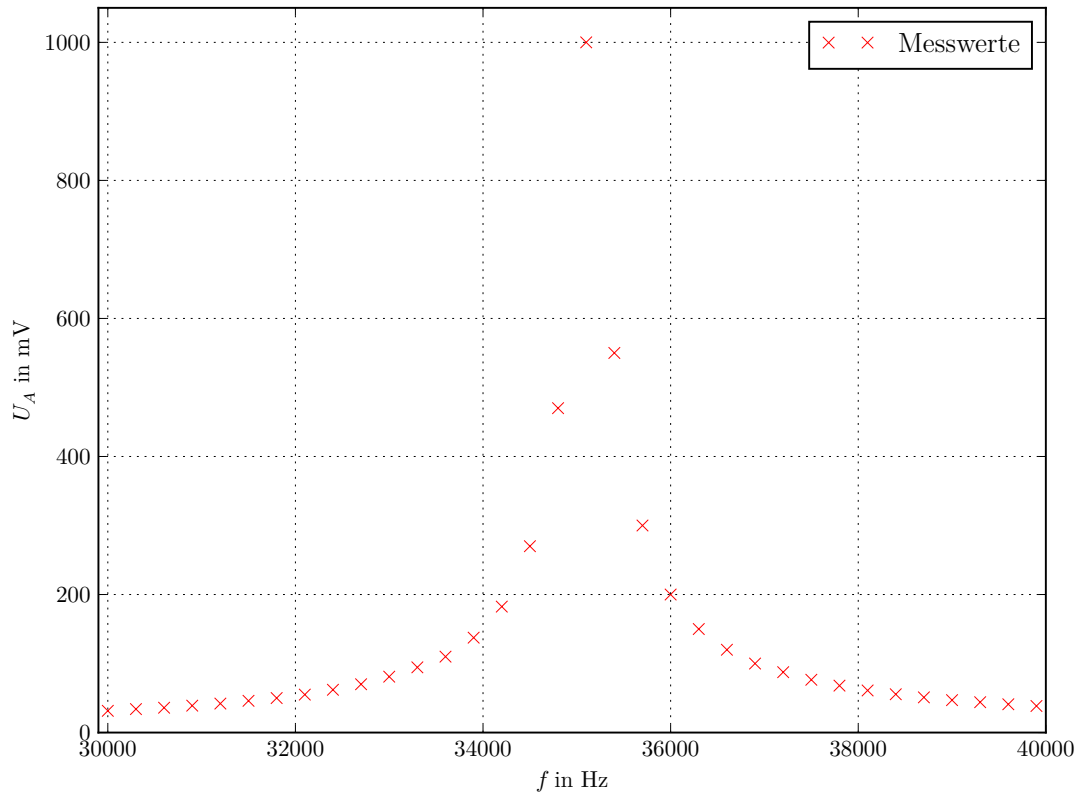


Abbildung 4: Die gemessene Durchlasskurve.

Es ist leicht zu erkennen, dass der Selektivverstärker eine Frequenz von 35,1 kHz am besten passieren lässt.

Für die Bestimmung der Suzeptibilitäten werden die in Tabelle 2 stehenden Werte gemessen. Zunächst wird aus den Längen L , Massen m und Dichten ρ_w der Proben nach

$$Q_{\text{real}} = \frac{m}{L \cdot \rho_w} \quad (15)$$

der tatsächliche Querschnitt dieser bestimmt. Die Ergebnisse davon stehen in Tabelle 3. Der Querschnitt der Spule ist mit $0,866 \text{ cm}^2$ gegeben. Aus den Querschnitten, den gemessenen Speisespannungen und den Spannungsdifferenzen bei der Brückenspannung wird nun nach Formel (10) die Suszeptibilität berechnet. Anschließend wird sie nach Formel (9) aus der Differenz am Widerstand ein zweites Mal bestimmt. Hierbei ist $R_3 = 998 \Omega$. Die Ergebnisse beider Rechnungen stehen in Tabelle 4.

Tabelle 2: Messwerte bei der Messung der Suszeptibilität.

Stoff	U_{Sp} in V	Ohne Magnet		Mit Magnet	
		U_{Br} in μV	$R_3 R_4$ in Ω	U_{Br} in μV	$R_3 R_4$ in Ω
Nd ₂ O ₃	0,70	237,5	0,960	242,5	0,850
Nd ₂ O ₃	0,76	267,5	0,980	270,0	0,860
Nd ₂ O ₃	0,80	282,5	0,940	280,0	0,860
Gd ₂ O ₃	0,70	250,0	0,985	350,0	0,190
Gd ₂ O ₃	0,76	267,5	0,985	370,0	0,260
Gd ₂ O ₃	0,80	282,5	1,000	395,0	0,200
Dy ₂ O ₃	0,70	250,0	1,015	580,0	0
Dy ₂ O ₃	0,76	272,5	0,990	610,0	0
Dy ₂ O ₃	0,80	285,0	0,990	665,0	0

Tabelle 3: Querschnitte der Proben.

Stoff	Querschnitt in cm ²
Nd ₂ O ₃	0,075
Gd ₂ O ₃	0,114
Dy ₂ O ₃	0,123

Tabelle 4: Die bestimmten Suszeptibilitäten.

Stoff	U_{Sp} in V	ΔU_{Br} in μV	$\Delta R_3 R_4$ in Ω	χ_U	χ_R
Nd ₂ O ₃	0,70	5,0	0,110	0,000 33	0,0025
Nd ₂ O ₃	0,76	2,5	0,120	0,000 15	0,0028
Nd ₂ O ₃	0,80	-2,5	0,080	-0,000 14	0,0018
Gd ₂ O ₃	0,70	100,0	0,795	0,004 34	0,0121
Gd ₂ O ₃	0,76	102,5	0,725	0,004 10	0,0110
Gd ₂ O ₃	0,80	112,5	0,800	0,004 28	0,0122
Dy ₂ O ₃	0,70	330,0	1,015	0,013 33	0,0143
Dy ₂ O ₃	0,76	337,5	0,990	0,012 55	0,0140
Dy ₂ O ₃	0,80	380,0	0,990	0,013 43	0,0140

Durch Mittel ergeben sich:

$$\begin{aligned}
\bar{\chi}_{U_{\text{Nd}_2\text{O}_3}} &= 0,0001 \pm 0,0001 \\
\bar{\chi}_{R_{\text{Nd}_2\text{O}_3}} &= 0,0024 \pm 0,0003 \\
\bar{\chi}_{U_{\text{Gd}_2\text{O}_3}} &= 0,00424 \pm 0,00007 \\
\bar{\chi}_{R_{\text{Gd}_2\text{O}_3}} &= 0,0118 \pm 0,0004 \\
\bar{\chi}_{U_{\text{Dy}_2\text{O}_3}} &= 0,0131 \pm 0,0003 \\
\bar{\chi}_{R_{\text{Dy}_2\text{O}_3}} &= 0,0141 \pm 0,0001
\end{aligned}$$

Bei den folgenden Rechnungen werden für die Elementarladung e_0 , die Elektronenmasse m_0 , \hbar , μ_0 , die Boltzmann-Konstante k und die Avogadro-konstante N_A die von Scipy [J+] zur Verfügung gestellten Werte verwendet.

Für den Vergleich mit Theoriewerten werden diese zunächst mittels der Hundschen Regeln, dem Landé-Faktor und dem Curieschen Gesetz bestimmt. Zuerst wird das Bohrsche Magneton nach (7) bestimmt. Anschließend wird nach

$$N = 2 \cdot N_A \frac{\rho_w}{M} \quad (16)$$

die Konzentration der magnetischen Momente berechnet. Dafür werden die molaren Massen der Stoffe benötigt. Diese betragen [Con17] [Web17]:

$$\begin{aligned}
M_{\text{Nd}_2\text{O}_3} &= 336,48 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\
M_{\text{Gd}_2\text{O}_3} &= 362,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\
M_{\text{Dy}_2\text{O}_3} &= 373 \frac{\text{g}}{\text{mol}}
\end{aligned}$$

Nun wird aus der Elektronenkonfiguration der drei Stoffe jeweils der Gesamtdrehimpuls der Elektronenhülle und der Landé-Faktor bestimmt. Hierzu werden die Hundschen Regeln verwendet. Die entsprechenden Quantenzahlen und Landé-Faktoren stehen in Tabelle 5.

Tabelle 5: Quantenzahlen der Erden.

	Nd ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃
4f-Elektronen	3	7	9
Spin S	1,5	3,5	2,5
Bahndrehimpuls L	6	0	5
Gesamtdrehimpuls J	4,5	3,5	7,5
Landé-Faktor g_J	0,72	2	1,33

Schließlich wird daraus nach dem Curieschen Gesetz (6) die theoretische Suszeptibilität berechnet. Alle Zwischenergebnisse und die Suszeptibilitäten stehen in Tabelle 6.

Tabelle 6: Theoretische Suszeptibilitäten.

Größe	Wert
μ_B	$9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$
$N_{\text{Nd}_2\text{O}_3}$	$2,59 \cdot 10^{28} / \text{m}^3$
$N_{\text{Gd}_2\text{O}_3}$	$2,46 \cdot 10^{28} / \text{m}^3$
$N_{\text{Dy}_2\text{O}_3}$	$2,52 \cdot 10^{28} / \text{m}^3$
$\chi_{\text{TheoNd}_2\text{O}_3}$	0,002 96
$\chi_{\text{TheoGd}_2\text{O}_3}$	0,013 79
$\chi_{\text{TheoDy}_2\text{O}_3}$	0,025 29

7 Diskussion

In Tabelle 7 stehen die Ergebnisse des Versuchs.

Tabelle 7: Ergebnisse.

	Nd_2O_3	Gd_2O_3	Dy_2O_3
$\bar{\chi}_U$	$0,0001 \pm 0,0001$	$0,004\,24 \pm 0,000\,07$	$0,0131 \pm 0,0003$
$\bar{\chi}_R$	$0,0024 \pm 0,0003$	$0,0118 \pm 0,0004$	$0,0141 \pm 0,0001$
χ_{Theo}	0,002 96	0,013 79	0,025 29

Die Ergebnisse bei der Bestimmung über die Spannung weichen alle sehr stark von den Theoriewerten ab. Das liegt wahrscheinlich hauptsächlich an den Störspannungen, die nicht durch den Selektivverstärker herausgefiltert wurden. Diese sind verhältnismäßig größer, wenn zuvor nicht die optimale Filterfrequenz bei der Speisespannung eingestellt wurde. Zudem war bei Nd_2O_3 der Unterschied der Spannungen nur sehr klein und somit nur ungenau zu bestimmen.

Die Ergebnisse bei der Bestimmung über die Widerstände weichen hingegen nur wenig von den theoretischen Werten ab. Lediglich die so bestimmte Suszeptibilität von Dy_2O_3 liegt deutlich unter dem theoretischen Werte. Das liegt aber daran, dass der Regler für den Widerstand nicht weiter reduzierbar war.

Insgesamt erweist sich die Methode der Bestimmung über die Spannung als sehr unzuverlässig, während die Bestimmung über die Widerstände gute Werte liefert.

Literatur

- [Con17] ConvertUnits.com. *Molecular weight and molar mass for chemistry problems*. 19. Juni 2017. URL: <http://www.convertunits.com/molarmass/>.
- [Hun07] John D. Hunter. „Matplotlib: A 2D Graphics Environment“. Version 1.4.3. In: *Computing in Science & Engineering* 9.3 (2007), S. 90–95. URL: <http://matplotlib.org/>.
- [J+] 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/>.
- [Leb] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties*. Version 2.4.6.1. URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/>.
- [Oli07] Travis E. Oliphant. „NumPy: Python for Scientific Computing“. Version 1.9.2. In: *Computing in Science & Engineering* 9.3 (2007), S. 10–20. URL: <http://www.numpy.org/>.
- [TuD17] Tu-Dortmund. *Versuch 606*: 19. Juni 2017. URL: <http://129.217.224.2/HOMEPAGE/PHYSIKER/BACHELOR/AP/SKRIPT/V504.pdf>.
- [Web17] WebQC.org. *Rechner für Molare Masse, Molekulargewicht und Elementare Zusammensetzung*. 19. Juni 2017. URL: <http://de.webqc.org/mmcalc.php>.