

V606

Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen

Fritz Agildere
fritz.agildere@udo.edu

Amelie Strathmann
amelie.strathmann@udo.edu

Durchführung: 11. April 2023

Abgabe: 17. April 2023

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung	2
2 Theorie	2
2.1 Magnetismus und Materie	2
2.1.1 Diamagnetismus	2
2.1.2 Paramagnetismus	3
2.2 Paramagnetische Suszeptibilität	3
2.2.1 Seltene-Erd-Verbindungen	7
2.3 Messverfahren	7
2.3.1 Apparatur zur Induktivitätsmessung	7
2.3.2 Unterdrückung von Störspannungen	9
3 Durchführung	10
4 Auswertung	11
4.1 Fehlerrechnung	11
4.2 Durchlasskurve	12
4.3 Effektiver Querschnitt	14
4.4 Suszeptibilität	14
5 Diskussion	17
Literatur	18
Anhang	19

1 Zielsetzung

Mit dem nachfolgenden Versuch soll die Suszeptibilität der Oxide einiger Seltener-Erd-Elemente gemessen werden. Die Messergebnisse dienen anschließend zum Vergleich mit den aus der Theorie errechneten Erwartungswerten.

2 Theorie [2]

2.1 Magnetismus und Materie

Der im Vakuum geltende Zusammenhang zwischen magnetischer Flussdichte \mathbf{B} und magnetischer Feldstärke \mathbf{H}

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$$

muss unter Anwesenheit von Materie um die Magnetisierung \mathbf{M} zu

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{M}$$

ergänzt werden. Dabei beschreibt μ_0 die magnetische Feldkonstante. Verantwortlich für das Auftreten von \mathbf{M} sind atomare magnetische Momente im betrachteten Material. Daher lässt sich die Magnetisierung mit dem mittleren magnetischen Moment $\bar{\mu}$ und der Anzahl der Momente pro Volumen N als

$$\mathbf{M} = N\mu_0 \bar{\mu} \quad (1)$$

ausdrücken. Ihre Abhängigkeit zu \mathbf{H} wird über

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

formuliert. Der Faktor χ heißt magnetische Suszeptibilität und weist selbst komplexe Beziehungen zur Feldstärke \mathbf{H} und Temperatur T auf.

2.1.1 Diamagnetismus

Durch die Induktion magnetischer Momente beim Einwirken äußerer Magnetfelder tritt in allen Atomen das Phänomen des Diamagnetismus auf. Das induzierte Feld ist dem ursächlichen dabei entgegengesetzt und schwächt so dessen Einfluss ab. Für die Suszeptibilität muss dann $\chi < 0$ gelten. Ideale Diamagneten werden durch Supraleiter realisiert, welche $\chi = -1$ erreichen und das Magnetfeld in ihrem Inneren vollständig verdrängen.

2.1.2 Paramagnetismus

Anders als der Diamagnetismus ist der Paramagnetismus keine universelle Eigenschaft der Materie, sondern lässt sich nur bei Atomen, Ionen und Molekülen beobachten, deren Gesamtdrehimpuls nicht verschwindet. Bei Abwesenheit eines äußeren Feldes sind die an den Drehimpuls gekoppelten magnetischen Momente durch thermische Bewegung zufällig orientiert, sodass keine mittlere Magnetisierung existiert. Wird jedoch ein Magnetfeld angelegt, richten sich die Momente parallel dazu aus, sodass dessen Wirkung verstärkt wird. Die Suszeptibilität erfüllt dann $\chi > 0$ und ist aufgrund des Störeinflusses der thermischen Bewegung temperaturabhängig. Anhand dieses Modells kann χ nun berechnet werden.

2.2 Paramagnetische Suszeptibilität

Der atomare Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} setzt sich aus Bahndrehimpuls der Elektronenhülle und Eigendrehimpuls der Elektronen, dem Spin, zusammen. Für den Paramagnetismus kann der Beitrag des zusätzlich auftretenden Kerndrehimpulses vernachlässigt werden. Solange das äußere Magnetfeld nicht zu stark ist, wird von LS-Kopplung mit

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

ausgegangen, also der Annahme, dass \mathbf{J} der Vektorsumme von Gesamtbahndrehimpuls \mathbf{L} und Gesamtsピン \mathbf{S} entspricht. Dabei setzen sich \mathbf{L} und \mathbf{S} nach

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i \qquad \mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$$

aus der jeweiligen Vektorsumme der Einzeldrehimpulse sämtlicher in der Hülle enthaltenen Elektronen zusammen. Anwenden quantenmechanischer Mittel liefert dann die zugehörigen magnetischen Momente, welche sich auf

$$\boldsymbol{\mu}_L = -\frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L} \tag{3}$$

und

$$\boldsymbol{\mu}_S = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \tag{4}$$

belaufen. Dabei entspricht $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ der reduzierten Planck-Konstante, die mit Wirkungsquantum h , Frequenz ν und Kreisfrequenz ω die Beziehung $h\nu = \hbar\omega$ erfüllt. Mit der Ladung e_0 und Ruhemasse m_0 des Elektrons bezeichnet das Bohrsche Magneton

$$\mu_B = \frac{1}{2} \frac{e_0}{m_0} \hbar \tag{5}$$

das zur Drehimpulseinheit \hbar gehörige magnetische Moment. Ebenso ist mit der negativen Ladung des Elektrons das negative Vorzeichen in (3) und (4) erklärt. Der Faktor g_s entspricht dem gyromagnetischen Verhältnis des freien Elektrons.

Unter Verwendung der Bahndrehimpulsquantenzahl L , Spinquantenzahl S und Gesamtdrehimpulsquantenzahl J des Atoms lässt sich

$$|\mathbf{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar \quad |\mathbf{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar \quad |\mathbf{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar \quad (6)$$

für die Beträge der Drehimpulse schreiben. Aus (3) und (4) folgt damit weiter

$$|\boldsymbol{\mu}_L| = \frac{\mu_B}{\hbar} |\mathbf{L}| = \mu_B \sqrt{L(L+1)} \quad (7)$$

und

$$|\boldsymbol{\mu}_S| = g_s \frac{\mu_B}{\hbar} |\mathbf{S}| = g_s \mu_B \sqrt{S(S+1)} \quad (8)$$

für die entsprechenden magnetischen Momente. Bei LS-Kopplung verschwindet die zu \mathbf{J} orthogonale Komponente von $\boldsymbol{\mu}$, sodass nur $\boldsymbol{\mu}_J \parallel \mathbf{J}$ messbar ist. In Abbildung 1 kann dazu der Zusammenhang

$$|\boldsymbol{\mu}_J| = |\boldsymbol{\mu}_S| \cos \alpha + |\boldsymbol{\mu}_L| \cos \beta \quad (9)$$

abgelesen werden. Zudem lässt sich nach dem Cosinussatz mittels des Dreiecks OAB

$$\cos \alpha = \frac{|\mathbf{J}|^2 - |\mathbf{L}|^2 + |\mathbf{S}|^2}{2|\mathbf{J}||\mathbf{S}|} \quad \cos \beta = \frac{|\mathbf{J}|^2 + |\mathbf{L}|^2 - |\mathbf{S}|^2}{2|\mathbf{J}||\mathbf{S}|} \quad (10)$$

aus Abbildung 1 herleiten.

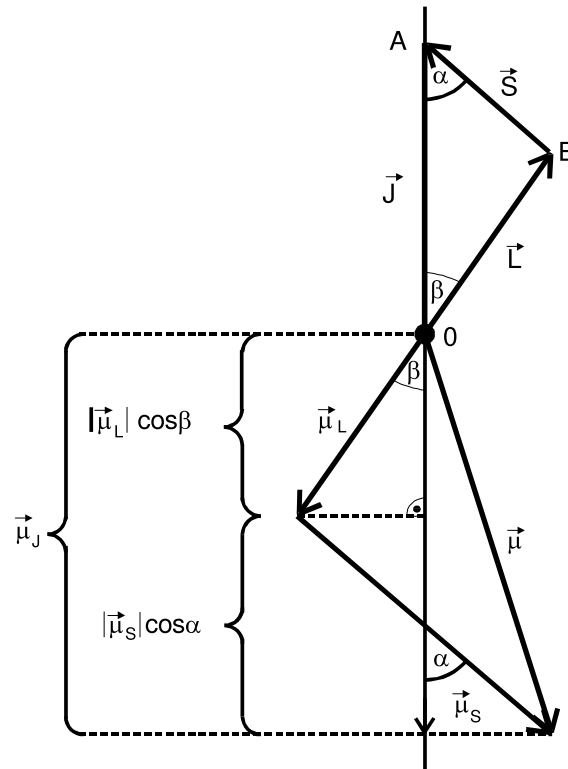


Abbildung 1: Vektordiagramm der Drehimpulse einer Elektronenhülle mit den resultierenden magnetischen Momenten [2].

Einsetzen von (6), (7), (8) und (10) in die Beziehung (9) liefert nun

$$\begin{aligned} |\boldsymbol{\mu}_J| &= \mu_B \left(g_S \sqrt{S(S+1)} \cos \alpha + \sqrt{L(L+1)} \cos \beta \right) \\ &= \mu_B \frac{(g_S + 1)J(J+1) + (g_S - 1)(S(S+1) - L(L+1))}{2\sqrt{J(J+1)}} \end{aligned}$$

als Betrag des magnetischen Moments. Anhand der Größe g_S kann mit guter Genauigkeit die Näherung $g_S \approx 2$ ausgenutzt werden, um über den für das Atom spezifischen Landé-Faktor

$$g_J = \frac{3J(J+1) + (S(S+1) - L(L+1))}{2J(J+1)} \quad (11)$$

den Ausdruck

$$|\boldsymbol{\mu}_J| \approx \mu_B g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (12)$$

zusammenzufassen. Ein weiteres quantenmechanisches Phänomen ist die Richtungsquantelung, wonach der Winkel zwischen einem äußeren Magnetfeld und $\boldsymbol{\mu}_J$ nicht beliebig ist, sondern nur solche Werte einnimmt, bei denen die Komponente μ_{J_z} von $\boldsymbol{\mu}_J$ in Feldrichtung ein ganzzahliges Vielfaches von $\mu_B g_J$ darstellt. Entsprechend muss

$$\mu_{J_z} = -\mu_B g_J m$$

gelten, wobei $m \in \mathbb{Z}$ die Orientierungsquantenzahl bezeichnet. Da μ_{J_z} als Komponente von $\boldsymbol{\mu}_J$ immer $|\mu_{J_z}| \leq |\boldsymbol{\mu}_J|$, also laut (12) $m \leq \sqrt{J(J+1)}$ erfüllt, führt die Einschränkung $m \in \{-J, -J+1, \dots, 0, \dots, J-1, J\}$ zu dem Schluss, dass genau $2J+1$ Möglichkeiten zur Einstellung des magnetischen Moments relativ zur äußeren Feldrichtung existieren. Jeder dieser Einstellrichtungen lässt sich eine spezifische potentielle Energie

$$E_m = -\boldsymbol{\mu}_J \cdot \mathbf{B} = \mu_{J_z} B = \mu_B g_J m B$$

zuordnen. Dieses Auftreten von $2J+1$ Unterenergieniveaus heißt Zeeman-Effekt. Deren Besetzungshäufigkeit folgt mit

$$Z(E_m, T) = \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)$$

einer Boltzmann-Verteilung, Summation über alle Niveaus liefert

$$\mu_{\text{ges}} = \sum_{m=-J}^J -\mu_B g_J m Z(E, T) = -\mu_B g_J \sum_{m=-J}^J m \exp\left(-\frac{\mu_B g_J m B}{kT}\right)$$

für das gesamte magnetische Moment.

Nach Division durch die Gesamthäufigkeit aller vorkommenden Orientierungen ergibt sich daraus

$$\bar{\mu} = -\mu_B g_J \frac{\sum_{m=-J}^J m \exp\left(-\frac{\mu_B g_J m B}{kT}\right)}{\sum_{m=-J}^J \exp\left(-\frac{\mu_B g_J m B}{kT}\right)} \quad (13)$$

als Betrag des in (1) geforderten mittleren magnetischen Moments. Der Quotient in Ausdruck (13) wird als Brillouin-Funktion bezeichnet. Bei einer Temperatur im Bereich $T \approx 300 \text{ K}$ sowie unter Einwirkung von Flussdichten bis $B \approx 1 \text{ T}$ gilt

$$\frac{\mu_B g_J m B}{kT} \ll 1$$

und erlaubt mit der Entwicklung

$$\exp\left(-\frac{\mu_B g_J m B}{kT}\right) \simeq 1 - \frac{\mu_B g_J m B}{kT}$$

das Aufstellen einer Näherungsformel. So ergibt sich

$$\sum_{m=-J}^J \left(1 - \frac{\mu_B g_J m B}{kT}\right) = 2J + 1 - \frac{\mu_B g_J B}{kT} \sum_{m=-J}^J m = 2J + 1 \quad (14)$$

für den Nenner der Funktion, der Zähler ist mit

$$\sum_{m=-J}^J \left(m - \frac{\mu_B g_J m^2 B}{kT}\right) = -\frac{\mu_B g_J B}{kT} \sum_{m=-J}^J m^2 = -\frac{\mu_B g_J B}{3kT} J(J+1)(2J+1) \quad (15)$$

gegeben. Einsetzen von (13), (14) und (15) in Gleichung (1) liefert den Term

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

als Betrag der makroskopischen Magnetisierung. Aus der Äquivalenz (2) folgt dann mit

$$\chi = \frac{N\mu_0 \mu_B^2 g_J^2 J(J+1)}{3kT} \quad (16)$$

die magnetische Suszeptibilität, welche damit dem Zusammenhang

$$\chi \sim \frac{1}{T}$$

gehört. Dabei handelt es sich um das Curiesche Gesetz des Paramagnetismus, dessen Gültigkeit hiermit für ausreichend hohe Temperaturen belegt ist.

2.2.1 Seltene-Erd-Verbindungen

Aus der experimentellen Erkenntnis, dass Verbindungen, die Ionen Seltener Erden enthalten, stark paramagnetisch sind, lässt sich unter Betrachtung von Formel (16) auf die Existenz großer Drehimpulse in den Elektronenhüllen Seltener-Erd-Atome schließen. Dabei muss es sich zudem um innere Elektronen handeln, um den Paramagnetismus auch im ionisierten Zustand zu erklären. Alle Elemente der Seltenen Erden besitzen mit der vollständigen Xe-Hülle Elektronen bis zur 5p- sowie zwei weitere in der 6s-Schale. Diese sind in der weiteren Betrachtung jedoch nicht relevant, da sämtliche Spins und Bahndrehimpulse gesättigt sind. Es entsteht so kein von Null verschiedener Gesamtdrehimpuls. Vielmehr sind dafür die tiefer befindlichen 4f-Elektronen verantwortlich, deren Anordnung den Hundschen Regeln unterliegt:

1. Einzelne Spins \mathbf{s}_i sind so kombiniert, dass sie den maximalen mit dem Pauli-Prinzip vereinbaren Gesamtspin $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$ erreichen, sich also möglichst parallel ausrichten. Nach dem Pauli-Prinzip dürfen zwei Elektronen nie in all ihren Quantenzahlen übereinstimmen.
2. Individuelle Bahndrehimpulse \mathbf{l}_i setzen sich so zusammen, dass immer der maximale Gesamtbahndrehimpuls $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$ auftritt, welcher sowohl mit dem Pauli-Prinzip als auch der 1. Hundschen Regel verträglich ist.
3. Ist die Schale weniger als halbvoll, tritt ein Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \mathbf{L} - \mathbf{S}$ auf. Ist sie mehr als zur Hälfte gefüllt, so ist $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ gegeben. Sind genau halb so viele Elektronen wie maximal möglich vorhanden, folgt $\mathbf{L} = 0$ aus der 2. Hundschen Regel, sodass immer $J = S$ gilt.

Basierend auf der gegenseitigen elektrostatischen Abstoßung der Hüllenelektronen finden die Hundschen Regeln im Folgenden zur Berechnung der magnetischen Suszeptibilität Anwendung, indem aus ihnen Gesamtdrehimpuls J und Landé-Faktor g_J ermittelt werden. Speziell im Bezug auf die zu betrachtende 4f-Schale gelten einige Einschränkungen. Als f-Schale ist jeder einzelne Bahndrehimpuls mit $l_i \leq 3$ beschränkt. Daraus folgt weiter eine vollständige Belegung mit einer maximalen Anzahl von 14 Elektronen.

2.3 Messverfahren

2.3.1 Apparatur zur Induktivitätsmessung

Die Induktivität einer langen Zylinderspule mit Windungszahl n , Querschnittsfläche F und Länge l wird über

$$L = \mu_0 \frac{n^2}{l} F \quad (17)$$

beschrieben. Ist ihr Inneres gänzlich mit Materie gefüllt, gilt

$$L_{\widehat{M}} = \mu \mu_0 \frac{n^2}{l} F$$

mit der Permeabilitätszahl μ als materialspezifischer Skalierungsfaktor.

Für einen Probenquerschnitt $Q < F$ muss eine Korrektur

$$L_M = \mu_0 \frac{n^2}{l} F + (\mu - 1) \mu_0 \frac{n^2}{l} Q = \mu_0 \frac{n^2}{l} F + \chi \mu_0 \frac{n^2}{l} Q = L + \Delta L$$

vorgenommen werden. Hierbei wird die Induktivitätsänderung

$$\Delta L = \chi \mu_0 \frac{n^2}{l} Q \quad (18)$$

eingeführt. Diese fällt im Allgemeinen sehr gering aus, sodass es einer präzisen Messung bedarf. Diesem Zweck dient die in Abbildung 2 dargestellte Brückenschaltung.

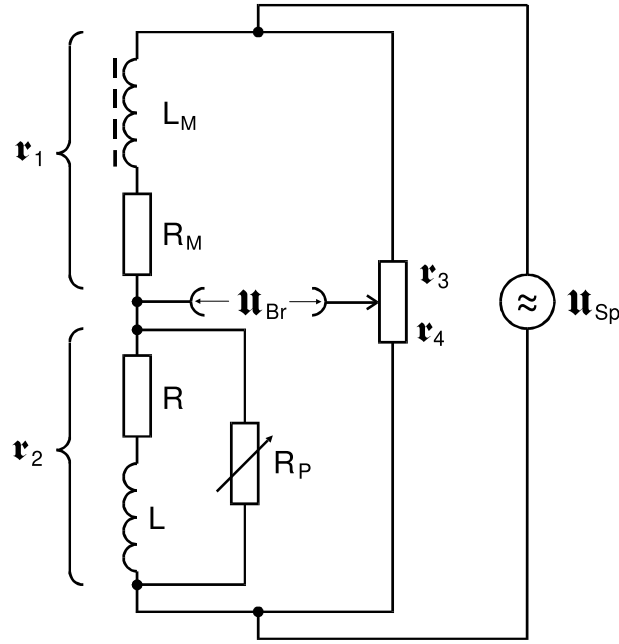


Abbildung 2: Brückenschaltung zur präzisen Suszeptibilitätsmessung [2].

Brückenspannung \mathfrak{U}_{Br} und Speisespannung \mathfrak{U}_{Sp} sind dabei über die Relation

$$\mathfrak{U}_{\text{Br}} = \frac{\mathfrak{r}_4 \mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_3 \mathfrak{r}_2}{(\mathfrak{r}_1 + \mathfrak{r}_2)(\mathfrak{r}_3 + \mathfrak{r}_4)} \mathfrak{U}_{\text{Sp}} \quad (19)$$

miteinander verknüpft [1]. Dazu lassen sich die komplexen Impedanzen

$$\mathfrak{r}_1 = R_M + \mathbf{i} \omega L_M \quad \frac{1}{\mathfrak{r}_2} = \frac{1}{R_P} + \frac{1}{R + \mathbf{i} \omega L} \quad \mathfrak{r}_3 = R_3 \quad \mathfrak{r}_4 = R_4$$

mit der imaginären Einheit \mathbf{i} aufstellen, mit ω ist die angelegte Spannungsfrequenz bezeichnet. Um kleinste Unterschiede zwischen den Verlustwiderständen R und R_M der beiden idealerweise identischen Spulen zu kompensieren, wird der Regelwiderstand R_P verbaut. Für diesen kann $R_P \gg R, \omega L$ angenommen werden, sodass $\mathfrak{r}_2 \approx R + \mathbf{i} \omega L$ gilt.

Aus (19) folgt, dass die Abgleichbedingung der Schaltung

$$\mathfrak{r}_1 R_4 = \mathfrak{r}_2 R_3 \quad (20)$$

ohne Probe für $R_3 \approx R_4$ erfüllt ist. Mit eingebauter Probe wird bei

$$R'_3 = R_3 + \Delta R$$

ein neuer Abgleichpunkt gefunden, wegen $R_3 + R_4 = R'_3 + R'_4 = \text{const}$ folgt

$$R'_4 = R_4 - \Delta R \approx R_3 - \Delta R$$

als Resultat der Implementierung von R_3 und R_4 als Potentiometer. Durch Einsetzen der neuen Impedanzen folgt aus (20) die Gleichung

$$(R_M + \mathbf{i}\omega L_M)(R_3 - \Delta R) = (R + \mathbf{i}\omega L)(R_3 + \Delta R)$$

als Abgleichbedingung mit durch die Probe veränderter Induktivität. Ihr Imaginärteil lässt sich zu

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

umformulieren. Einsetzen von $L_M = L + \Delta L$ mit der Annahme $\Delta L \ll L$ liefert

$$\Delta R = \frac{R_3(\Delta L)}{2L + \Delta L} \approx \frac{R_3(\Delta L)}{2L}$$

und weiter mit (17) sowie (18) die Formel

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

für die notwendige Widerstandsänderung, aus der sich nun

$$\chi = 2 \frac{\Delta R}{R_3} \frac{F}{Q} \quad (21)$$

zur experimentellen Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität ergibt.

2.3.2 Unterdrückung von Störspannungen

Die Brückenspannung \mathfrak{U}_{Br} fällt bei der Messung so gering aus, dass sie fast völlig durch das unvermeidbar auftretende Störrauschen verdeckt wird. Da es sich jedoch um eine monofrequente Signalspannung handelt, ist ein digitaler Filter durch Sperren aller von der Signalfrequenz ν verschiedenen Frequenzen in der Lage, die Hintergrundspannungen zu kompensieren. Ein solches Gerät wird annähernd durch einen Selektivverstärker realisiert, der im wesentlichen aus einem Bandpass mit Durchlassfrequenz ν_0 besteht. In Abbildung 3 ist ein exemplarischer Verlauf der Ausgangs- zur Eingangsspannung dargestellt.

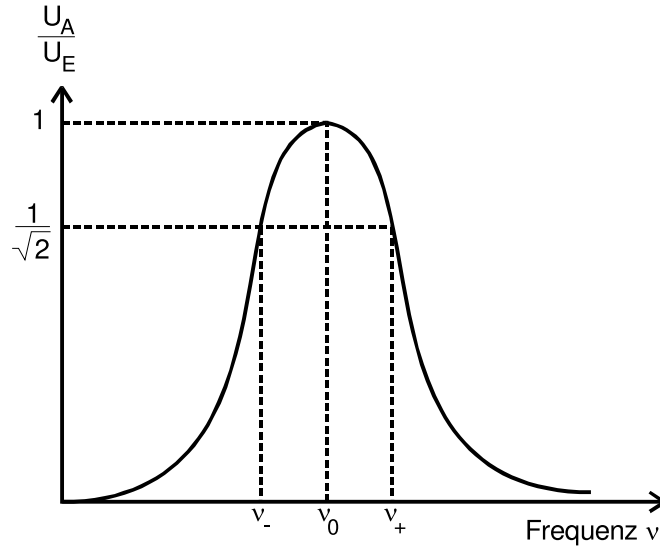


Abbildung 3: Filterkurve zu Güte und Funktion eines Selektivverstärkers [2].

Es ist zu erkennen, dass für $\nu = \nu_0$ im angrenzenden Frequenzbereich nicht alle Störspannungen unterdrückt sind. Ein Maß für die Breite dieser Region ist durch die Güte

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

gegeben. Das Intervall $[\nu_-, \nu_+]$ enthält hier solche Frequenzen, die $\sqrt{2} U_A \geq U_E$ erfüllen.

3 Durchführung

Zunächst wird die Durchlasskurve des verwendeten Selektivverstärkers für eine Güte von $Q = 20$ untersucht, indem bei konstanter effektiver Eingangsspannung $U_E = 1 \text{ V}$ unter Variation der am Sinusgenerator erzeugten Frequenz ν die Ausgangsspannung U_A mit Verstärkungsfaktor $A_V = 1$ gemessen wird. Um in der Umgebung von ν_0 eine besonders hohe Auflösung zu erzielen, bietet sich in diesem Bereich eine entsprechend reduzierte Schrittweite beim Hochregeln von ν an. Auf diesem Weg wird die Durchlassfrequenz ν_0 des Selektivverstärkers ermittelt.

Anschließend wird eine feste Signalfrequenz $\nu = \nu_0$ eingestellt. Anstatt die Spannungsquelle direkt mit dem Filter zu verbinden, wird mit der Sinusspannung nun die Brückenschaltung nach Abbildung 2 gespeist. Der nachgeschaltete Linearverstärker am Bandpass ist jetzt auf $A_V = 10$ kalibriert. Anhand Abbildung 4 lässt sich der Aufbau nachvollziehen, wobei der vorgeschaltete Verstärker ausgelassen wird. Zur Verifikation der korrekten Funktion der Appartur dient ein digitales Oszilloskop, die tatsächlichen Spannungsmessungen werden dagegen am feiner auflösenden Wechselstrom-Millivoltmeter abgelesen.

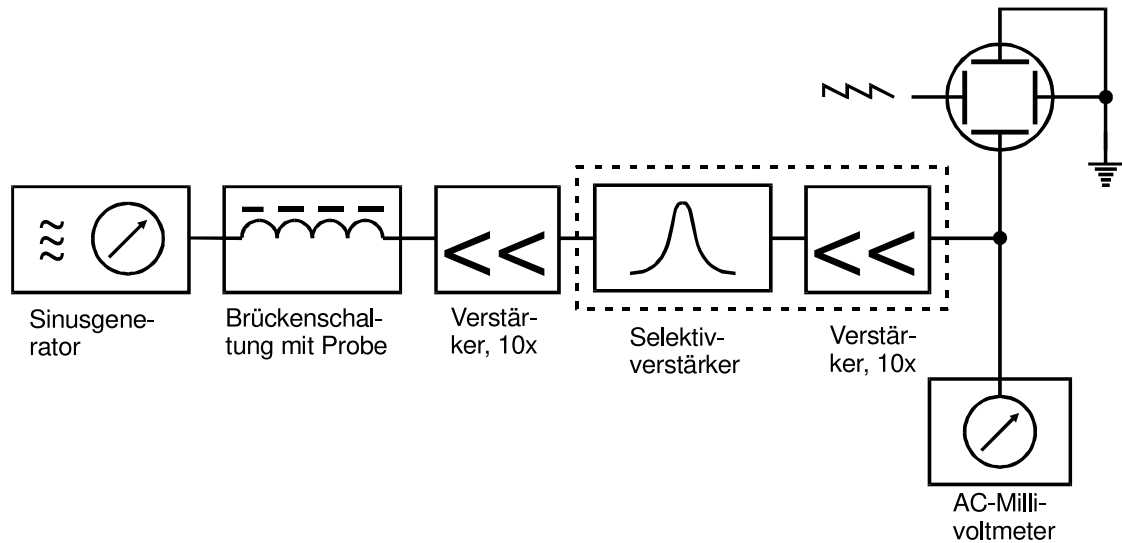


Abbildung 4: Blockschaltbild der Messapparatur. Der zwischen Brücke und Filter geschaltete Verstärker wird nicht verwendet [2].

Um die Suszeptibilität χ einer Probe bestimmen zu können, wird die freie Brücke zunächst abgeglichen. Da sich die Spannung \mathfrak{U}_{Br} nie ganz auf Null regeln lässt, wird ein Spannungsminimum eingestellt. Anschließend kann eines der gläsernen Proberöhrchen in die dafür vorgesehene Öffnung der Messspule eingeführt werden. Nach erneutem Abgleichen der Brückenschaltung lässt sich mittels vorheriger und neuer Stellung des Potentiometers die Widerstandsdifferenz ΔR berechnen. Dieses Vorgehen wird für jede Verbindung mehrfach wiederholt. Es werden die hier pulverförmig vorliegenden Substanzen Dy_2O_3 , Gd_2O_3 und Nd_2O_3 betrachtet. Zur Auswertung der Messergebnisse ist noch zu beachten, dass der Querschnitt der Proben einer Korrektur bedarf, da sich ein Pulver in seiner Dichte von einem zusammenhängenden Kristall stark unterscheidet.

4 Auswertung

Im Folgenden werden die aufgenommenen Messwerte ausgewertet. Zunächst werden für den Selektivverstärker die Werte in einem Diagramm dargestellt. Aus den Messergebnissen der einzelnen Stoffe werden die experimentellen Suszeptibilitäten bestimmt.

4.1 Fehlerrechnung

Für die Fehlerrechnung in diesem Versuch werden die folgenden Gleichungen verwendet, dabei wird mit den Programmen SciPy [6], NumPy [3] und Matplotlib [4] gearbeitet. Für

den Mittelwert gilt

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i. \quad (22)$$

Für den Fehler des Mittelwertes gilt

$$\Delta\bar{x} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}. \quad (23)$$

Für die Gaußsche Fehlerfortpflanzung gilt

$$\Delta f = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot (\Delta x_i)^2}. \quad (24)$$

Diese Formeln werden für sämtliche Fehlerrechnungen in diesem Versuch verwendet, ohne sie für die jeweiligen Rechnungen explizit anzugeben. Die Rechnungen selbst werden dabei mithilfe von Uncertainties [5] durchgeführt.

4.2 Durchlasskurve

Zunächst wird die Filterkurve eines Selektivverstärkers untersucht, wobei eine effektive Spannung U_E in Höhe von 1 V Verwendung findet. Aufgenommen wird dabei die Ausgangsspannung U_A in Abhängigkeit von der Frequenz ν . Die Frequenz wurde von 2 kHz auf 31 kHz hochgedreht. In Tabelle 1 sind die aufgenommenen Messwerte aufgetragen.

Tabelle 1: Messwerte für die Filterkurve.

v / kHz	U / V
2	0.01
4	0.02
6	0.025
8	0.03
10	0.04
11	0.05
12	0.06
13	0.07
14	0.08
15	0.095
16	0.115
17	0.145
18	0.19
19	0.26
20	0.42
20.5	0.6
21	0.98
21.1	1.2
21.2	1.3
21.3	1.5
21.4	1.85
21.5	2.35
21.6	3.1
21.7	4
21.8	4.4
21.9	3.8
22	2.95
22.1	2.45
22.2	1.85
22.3	1.55
22.4	1.3
22.5	1.15
23	0.68
25	0.265
27	0.17
29	0.125
31	0.1

In Abbildung 5 wird die Durchlasskurve der aufgenommenen Messwerte abgebildet. Dabei

ist der Quotient $\frac{U_A}{U_E}$ gegen die Frequenz ν aufgetragen. Anhand des Graphen lässt sich ablesen, dass das Maximum bei 21,8 kHz liegt mit einer Spannung von 4,4 V. Dieses Maximum ist dann die Durchlassfrequenz.

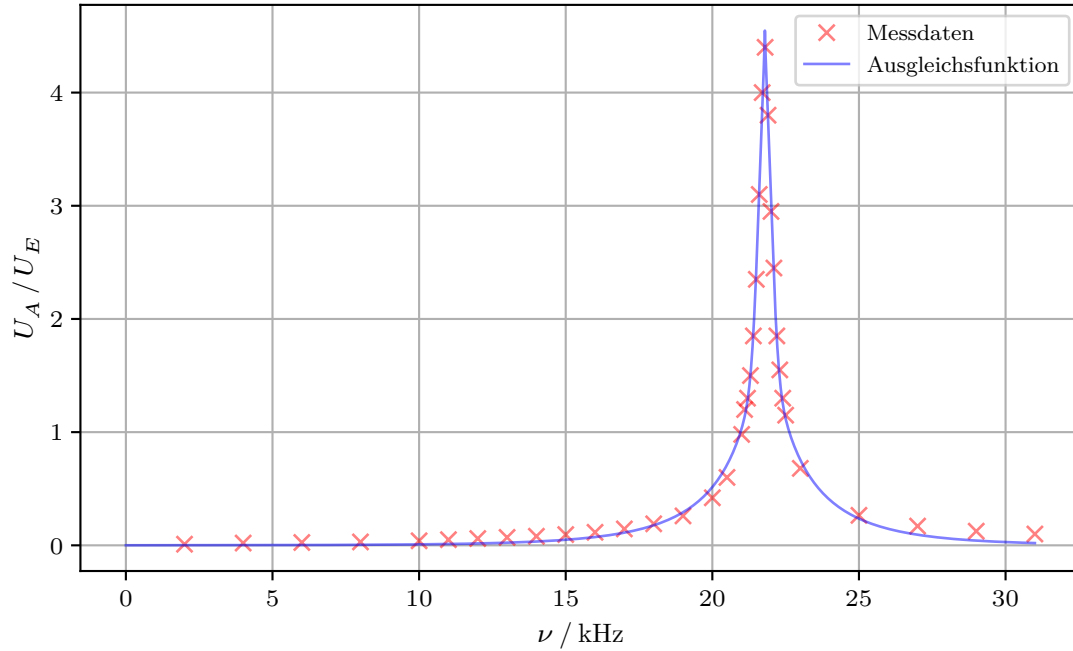


Abbildung 5: Filterkurve des Selektivverstärkers mit einer Güte $Q = 20$ und die Ausgleichsrechnung in Form einer symmetrischen Glockenkurve.

4.3 Effektiver Querschnitt

Der effektive Querschnitt wird im Folgenden von vier unterschiedlichen Stoffen bestimmt. Für die Berechnung des realen Querschnitts gilt

$$Q_{real} = \frac{m}{l \cdot \rho_w}. \quad (25)$$

In Tabelle 2 stehen die gemessenen Werte für die Stoffe, sowie die berechneten effektiven Querschnitte.

4.4 Suszeptibilität

Im Folgenden wird die Suszeptibilität χ unterschiedlicher Stoffe untersucht.

In der Tabelle (3) sind die Messwerte der Probe Dy_2O_3 angegeben. Es sind die Werte ohne die Probe für die Spannung und den Widerstand angegeben und für den Fall,

Tabelle 2: Maße der Stoffe und der daraus berechnete effektive Querschnitt.

Stoff	m/g	l/cm	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	Q/cm^2
Dy ₂ O ₃	14,38	16,3	7,80	0,113104
Gd ₂ O ₃	14,08	17,3	7,40	0,109983
Nd ₂ O ₃	18,48	14,5	7,24	0,176034

dass die Probe verwendet wurde. Daraus wurde die Differenz der Widerstände $\Delta R / \Omega$ berechnet.

Tabelle 3: Messwerte der Probe Dy₂O₃ sowie die Differenz ΔR .

ohne Probe		mit Probe		
U / mV	$R_{3/4} / \Omega$	U / mV	$R_{3/4} / \Omega$	$\Delta R / \Omega$
15.5	2.62	15	3.265	0.645
16	2.565	15.5	3.245	0.68
16.5	2.445	15	3.245	0.8
16	2.525	14.3	3.245	0.72

Aus den berechneten Werten der Differenz wird anschließend der Mittelwert (23) bestimmt

$$\bar{\Delta R} \approx 0.711\Omega.$$

Ebenfalls wird der Mittelwert für den Abgleichwiderstand $R_{3/4}$ ohne Probe gebildet

$$R_{3/4}^- \approx 2.539\Omega.$$

Die Tabelle 4 beinhaltet die Messwerte für den Stoff Gd₂O₃. Die Werte für die Spannung und die Widerstände vor dem Einführen und nach dem Einführen sind angegeben. Daraus wurde dann die Differenz der Widerstände berechnet.

Tabelle 4: Messwerte der Probe Gd₂O₃ sowie die Differenz ΔR .

ohne Probe		mit Probe		
U / mV	$R_{3/4} / \Omega$	U / mV	$R_{3/4} / \Omega$	$\Delta R / \Omega$
15.4	2.45	15.4	1.765	0.685
16	2.48	15	1.73	0.75
16	2.525	15.4	1.775	0.75

Für den Mittelwert der Widerstandsdifferenzen für den Stoff Gd₂O₃ ergibt sich

$$\bar{\Delta R} \approx 0.728\Omega.$$

Ebenfalls wird der Mittelwert für den Abgleichwiderstand $R_{3/4}$ ohne Probe gebildet

$$R_{3/4}^- \approx 2.485\Omega.$$

Für den dritten Stoff wurde die gleiche Messung durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 5 abgebildet. Die Differenz wurde ebenfalls berechnet und in der Tabelle 5 abgebildet.

Tabelle 5: Messwerte der Probe Nd_2O_3 sowie die Differenz ΔR .

ohne Probe		mit Probe		
U / mV	$R_{3/4} / \Omega$	U / mV	$R_{3/4} / \Omega$	$\Delta R / \Omega$
15.5	2.495	16.5	2.365	0.13
17	2.535	16.5	2.265	0.27
16	2.47	16	2.30	0.17

Für den Mittelwert der Widerstandsdifferenzen für den Stoff Nd_2O_3 ergibt sich

$$\bar{\Delta R} \approx 0.19\Omega.$$

Ebenfalls wird der Mittelwert für den Abgleichwiderstand $R_{3/4}$ ohne Probe gebildet

$$R_{3/4}^- \approx 2.5\Omega.$$

Mit Hilfe der Formel (21) lässt sich für die einzelnen Stoffe der experimentelle Wert der Suszeptibilität bestimmen. Die berechneten Werte der einzelnen Stoffe stehen in der Tabelle 6.

Tabelle 6: Die experimentell bestimmten Suszeptibilitäten.

Stoff	χ
Dy_2O_3	4.288
Gd_2O_3	4.613
Nd_2O_3	0.748

Zur Bestimmung der theoretischen Suszeptibilität müssen die Hundschen Regeln auf die Ionen der untersuchten Substanzen angewendet werden: In der 4f-Hülle von Dy^{3+} befinden sich neun Elektronen. Das Pauli-Prinzip gestattet, dass sieben der neun Spins nach Vorschrift der 1. Hundschen Regel parallel den Wert $s = 0,5$ annehmen, während für die übrigen zwei Elektronen der Spin mit $s = -0,5$ antiparallel ausgerichtet ist. Dies ist eine Konsequenz der begrenzten Orientierungszahl $l \leq 3$ für 4f-Elektronen, welche nur Zustände $l \in \{-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3\}$ zulässt. Es ergibt sich $S = 7(0,5) - 2(0,5) = 2,5$ für den Gesamtspin. Da die sieben Elektronen mit parallelen Spins alle Werte für l

ausschöpfen, verschwindet ihr Anteil am Bahndrehimpuls. Nach der 2. Hundschen Regel nehmen die Elektronen mit negativem Spin dann die maximal möglichen Werte an, sodass $L = 3 + 2 = 5$ ist. Da mit $9 > 7$ mehr als die Hälfte der 4f-Schale besetzt ist, lässt sich laut 3. Hundscher Regel der Gesamtdrehimpuls zu $J = L + S = 5 + 2,5 = 7,5$ berechnen. Analog wird mit den weiteren Stoffen verfahren. Gd^{3+} besitzt sieben 4f-Elektronen und füllt die Schale damit zur Hälfte. Alle Spins sind parallel zu $S = 7(0,5) = 3,5$ gerichtet, während für den Gesamtbahndrehimpuls $L = 0$ und daher $J = S = 3,5$ gilt. Zuletzt weist Nd^{3+} drei Elektronen in der 4f-Schale auf, sodass der maximale Gesamtspin $S = 3(0,5) = 1,5$ mit dem Bahndrehimpuls $L = 3 + 2 + 1 = 6$ auftritt. Wegen $3 < 7$ ist die maximale Anzahl 4f-Elektronen weniger als zur Hälfte angereizt, demnach kann $J = L - S = 6 - 1,5 = 4,5$ gefolgert werden. Die Gültigkeit dieser Quantenzahlen wird auch für die Oxidverbindungen angenommen und in Tabelle 7 mit dem entsprechenden Landé-Faktor g_J nach (11) zusammengefasst. Für die Suszeptibilität χ wird Formel (16) herangezogen, wobei

$$N = 2 \frac{N_A \rho}{M_{\text{mol}}}$$

mit Avogadro-Konstante $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ und Molmasse M_{mol} gilt. Der Vorfaktor begründet sich dadurch, dass alle Moleküle je zwei der Seltenen-Erd-Ionen beinhalten. Unter Verwendung der Naturkonstanten $e_0 = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, $m_0 = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ und $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ ergibt sich nach (5) weiter $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ für das Bohrsche Magneton. Mit der magnetischen Feldkonstante $\mu_0 = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ NA}^{-2}$ und der Boltzmann-Konstante $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ sind nun alle Parameter zur Rechnung bekannt.

Tabelle 7: Ergebnisse für eine Temperatur $T = 300 \text{ K}$.

Verbindung	e^-	S	L	J	g_J	$M_{\text{mol}} / \text{g mol}^{-1}$	$N / 10^{28} \text{ m}^{-3}$	χ
Dy_2O_3	9	2,5	5	7,5	1,33	373,00	2,52	0,0248
Gd_2O_3	7	3,5	0	3,5	2,00	362,49	2,46	0,0135
Nd_2O_3	3	1,5	6	4,5	0,73	336,48	2,59	0,0030

5 Diskussion

Bei der Filterkurve des Selektivverstärkers ist zu erkennen, dass der Verlauf der Messwerte sich an einer glockenförmigen Verteilung anpasst. Dennoch wurde nicht wie eigentlich gewollt eine Güte von $Q = 100$ eingestellt, sondern $Q = 20$. Das hat dazu geführt, dass viel mehr Störspannungen nicht gefiltert werden konnten und daher konnte die minimale Ausgangsspannung nicht eindeutig bestimmt werden. Als angegebene Durchlassfrequenz war $35,5 \text{ kHz}$ angegeben. Bei der Messung wurde aber als Durchlassfrequenz ein Wert von $21,8 \text{ kHz}$ gemessen.

Für die experimentell bestimmte Suszeptibilität des Stoffes Dy_2O_3 ergab sich ein Wert von $\chi_{\text{exp}} = 4.288$. Bei der Berechnung des theoretischen Wertes der Suszeptibilität ergab sich

der Wert $\chi_{\text{theo}} = 0.0248$. Bei den Werten liegt eine Abweichung weit über 100% vor. Die experimentelle Suszeptibilität des Stoffes Gd_2O_3 beträgt $\chi_{\text{exp}} = 4.613$. Der theoretische Wert liegt bei $\chi_{\text{theo}} = 0.0135$, demnach liegt auch hier eine zu große Abweichung vor, als dass der experimentelle Wert noch annehmbar ist. $\chi_{\text{exp}} = 0.748$ ist der experimentelle Wert der Suszeptibilität des Stoffes Nd_2O_3 . Der theoretische Wert lag bei $\chi_{\text{theo}} = 0.03$. Die Werte haben eine ähnlich große Abweichung wie bei den anderen Stoffen.

Für die Ursache der großen Abweichungen lassen sich nur Vermutungen anstellen. Bei der Untersuchung der Filterkurve treten bereits unerwartete Phänomene auf. So ergibt sich für die maximale Ausgangsspannung ein Wert von 4,4 V, obwohl durch mehrfache Messung sichergestellt wird, dass die Eingangsspannung bei 1 V liegt. Es scheint also trotz abweichender Einstellung auf $A_V = 1$ eine Verstärkung um den Faktor $A_V = 4,4$ aufzutreten. Ebenso deutet die vom Sollwert stark abweichende Durchlassfrequenz auf eine möglicherweise unzuverlässige Messapparatur hin. Da die experimentellen Suszeptibilitäten aber durch die Widerstandsänderung an der Brückenschaltung ermittelt werden, scheint der relevante Fehlereinfluss des Selektivverstärkers auf die Endergebnisse eher gering auszufallen. Eine weitere Schwierigkeit zeigt sich am Ausschlag der abgegriffenen Spannung am Voltmeter nach Einführen des Proberöhrchens. Dieser fällt teilweise so gering aus, dass das erneute Abgleichen der Brückenspannung kaum möglich ist und potentiell in Messfehlern der passenden Größenordnung resultiert. Zuletzt ist nicht auszuschließen, dass innerhalb der Messspule oder den Proben selbst Unreinheiten oder Abschirmeffekte die gemessenen Werte verfälschen. Eine Abweichung des Theoriemo-
dells um mehrere Größenordnungen ist nicht plausibel und kann mit hoher Sicherheit ausgeschlossen werden.

Literatur

- [1] *Anleitung zu Versuch 302, Elektrische Brückenschaltungen*. TU Dortmund, Fakultät Physik. 2022.
- [2] *Anleitung zu Versuch 606, Suszeptibilität paramagnetischer Stoffe*. TU Dortmund, Fakultät Physik. 2023.
- [3] Charles R. Harris u. a. „Array programming with NumPy“. In: *Nature* 585.7825 (Sep. 2020), S. 357–362. DOI: 10.1038/s41586-020-2649-2. URL: <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2649-2>.
- [4] John D. Hunter. „Matplotlib: A 2D Graphics Environment“. Version 1.4.3. In: *Computing in Science & Engineering* 9.3 (2007), S. 90–95. DOI: 10.1109/MCSE.2007.55. URL: <http://matplotlib.org/>. Current version 3.6.2, DOI: 10.5281/zenodo.7275322.
- [5] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties*. Version 2.4.6.1. URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/>.
- [6] Pauli Virtanen u. a. „SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python“. Version 1.9.3. In: *Nature Methods* 17 (2020), S. 261–272. DOI: 10.1038/s41592-019-0686-2.

Anhang

U606 Suszeptometer

Filterkurve

Effective Spannung U

Frequenz kHz	U in V
2	0,01
4	0,02
6	0,025
8	0,03
10	0,04
11	0,05
12	0,06
13	0,07
14	0,08
15	0,095
16	0,115
17	0,145
18	0,19
19	0,26
20	0,42
20,5	0,6
21	0,98

21,1	1,2
21,2	1,3
21,3	1,5
21,4	1,85
21,5	2,35
21,6	3,1
21,7	4
21,8	4,4
21,9	3,8
22	2,95
22,1	2,45
22,2	1,85
22,3	1,55
22,4	1,3
22,5	1,15
23	0,68
25	0,265
27	0,17
29	0,125
31	0,1

vermessen der Proben

Gd 203

$$d = 0,8 \text{ cm}$$

$$m = 14,08 \text{ g}$$

Dy 203

$$d = 0,8 \text{ cm}$$

$$m = 14,38 \text{ g}$$

Nd 203

$$m = 18,48 \text{ g}$$

$$d = 0,8 \text{ cm}$$

C 6012 Pr 2

$$m = 7,87 \text{ g}$$

$$d = 0,8 \text{ cm}$$

Ableiten:	
2) Probe	
Probe: DY 203	
abgl. Pr Oh-Pr	abgl. mit Probe
Spann 14,5 15,5 mV	15, mV
1) Wider 2,620 m Ohm	0,925 Ohm
2) 16 mV	15,5 mV
2,565 Ohm	1,050 Ω
3) 16,5 mV	15 mV
2,445 Ω	1,170 Ω
4) 16 mV	14,2 mV
2,525 Ω	0,925 Ω

Probe: C602Pr2			
ohne Probe		mit Probe	
1)			
Sp	16 mV		15,7 mV
Wi	2,585 Ω		2,420 Ω
2)			
	15,6 mV		15,6 mV
	2,505 Ω		2,465 Ω
3)			
	16 mV		15,5 mV
	2,500 Ω		2,410 Ω
Probe: Gd203			
1)			
	15,4 mV		15,4 mV
	2,450 Ω		1,765 Ω
2)			
	16 mV		15 mV
	2,480 Ω		1,730 Ω
3)			
	16 mV		15,4 mV
	2,525 Ω		1,775 Ω

Probe : Nd 203

15,5 mV

2,495 Ω

17 mV

2,535 Ω

16 mV

2,470 Ω

16,5 mV

2,365 Ω

16,5 mV

2,265 Ω

16 mV

2,300 Ω