

V606

Messung der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen

Lukas Rolf

lukas.rolf@tu-dortmund.de

Yannik Brune

yannik.brune@tu-dortmund.de

Durchführung: 02.05.2017

Abgabe: 09.05.2017

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung	3
2 Theorie	3
2.1 Berechnung der Suszeptibilität von Seltenen-Erd-Verbindungen	4
3 Aufbau	5
4 Durchführung	7
5 Auswertung	7
5.1 Untersuchung der Filterkurve des Selektiv-Verstärkers	7
5.2 Die aufgenommenen Daten für die Suszeptibilitätsbestimmung	9
5.3 experimentelle Bestimmung der Suszeptibilität über die Spannungsdifferenz	10
5.4 experimentelle Bestimmung der Suszeptibilität über die Widerstandsdifferenz	10
5.5 Bestimmung der theoretischen Suszeptibilitäten	11
6 Diskussion	11
Literatur	13

1 Zielsetzung

Es soll die paramagnetische Suszeptibilität von Seltenen-Erd-Verbindungen sowohl berechnet als auch mithilfe einer Brückenschaltung mit Spulen und eines Selektivverstärkers bestimmt werden.

2 Theorie

Für die magnetische Flussdichte eines Magnetfeldes gilt in Materie:

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

wobei \vec{H} die magnetische Feldstärke, μ_0 die magnetische Feldkonstante und \vec{M} die Magnetisierung des Materials ist. Sie kommt durch die Summe der atomaren magnetischen Momente pro Volumen in der Materie zustande. Die Magnetisierung steht gegebenenfalls im direktem Zusammenhang mit der anliegenden magnetischen Feldstärke. Es gilt:

$$\vec{M} = \mu_0 \sum_i \vec{u}_i = \mu_0 N \vec{u} = \mu_0 \chi \vec{H} \quad (2)$$

mit der Suszeptibilität χ . Diese ist materialspezifisch und hängt insbesondere von der magnetischen Feldstärke und auch von der Temperatur ab. Es wird zwischen verschiedenen Arten des Magnetismus unterschieden. Eine ist der Paramagnetismus. Der Paramagnetismus kommt durch die Ausrichtung der magnetischen Momente, die jeweils von Drehimpulsen abhängen, zu einem magnetischen Feld zustande. Der Gesamtdrehimpuls \vec{J} kann in drei Anteile aufgeteilt werden: dem Bahndrehimpuls der Elektronenhülle \vec{L} , dem Eigendrehimpuls der Elektronen \vec{S} und dem Kerndrehimpuls. Der Kerndrehimpuls hat jedoch keinen großen Einfluss auf das magnetische Moment. Für die magnetischen Momente gilt:

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

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

$$\mu_B = \frac{e_0}{2m_0} \hbar, \quad (5)$$

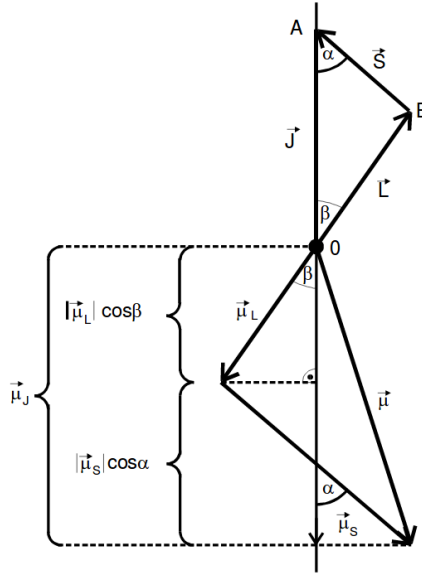
wobei μ_B das Bohrsche Magneton und g_S das gyromagnetische Verhältnis des freien Elektrons ist. Die Drehimpulse sind gequantelt und es gilt für jeden der Drehimpulse $|\vec{A}| = \sqrt{A(A+1)}\hbar$. Durch Einsetzen, Umformen mithilfe der in Abbildung 1 dargestellten Relationen und der Näherung $g_S \approx 2$ ergibt sich schließlich für den Betrag des gesamten Drehmomentes:

$$|\vec{u}_J| \approx \mu_B g_J \sqrt{J(J+1)}. \quad (6)$$

Der Landé-Faktor g_J lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$g_J = \frac{3J(J+1) + \{S(S+1) - L(L+1)\}}{2J(J+1)}. \quad (7)$$

Abbildung 1: Ein Vektordiagramm der Drehimpulse und der magnetischen Momente.



Nun ist auch die Richtung des magnetischen Momentes gequantelt. Es gibt $2J + 1$ verschiedene Winkel zwischen dem magnetischen Moment und dem anliegenden magnetischen Flusses, welche die jeweilige potentielle Energie bestimmen. Nun kann die Besetzungshäufigkeit eines Energieniveaus in Abhängigkeit von der Temperatur durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben werden. Dadurch kann das mittlere magnetische Moment bestimmt werden:

$$\bar{u} \approx -\mu_B g_J \frac{\sum_{m=-J}^J m \exp\left(\frac{-\mu_B g_J m B}{kT}\right)}{\sum_{m=-J}^J \exp\left(\frac{-\mu_B g_J m B}{kT}\right)}. \quad (8)$$

Hierin bezeichnet B den Betrag des magnetischen Flusses, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Durch eine Näherung für Zimmertemperatur und Feldern unter 1 T folgt für die gesuchte paramagnetische Suszeptibilität

$$\chi \approx \frac{\mu_0 \mu_B^2 g_J^2 N J(J+1)}{3kT}. \quad (9)$$

2.1 Berechnung der Suszeptibilität von Seltenen-Erd-Verbindungen

Um nun für verschiedene Materialien die magnetische Suszeptibilität berechnen zu können sind Kenntnisse über die Bahndrehimpulsquantenzahl L , die Spinquantenzahl S und die Gesamtdrehimpulsquantenzahl J des Materials notwendig. Bei seltenen Erden tragen nur die Elektronen in der $4f$ -Unterschale zu diesen bei. Es ist also notwendig die Anzahl der Elektronen in dieser Unterschale zu kennen. Die Anordnung der Elektronen und

der daraus resultierenden Drehimpulse können mit den folgenden Hundschen Regeln bestimmt werden:

1. Der Gesamtspin $S = \sum_i s_i$ ist maximal unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips.
2. Der Gesamtbahndrehimpuls $L = \sum_i l_i$ ist unter Berücksichtigung von Regel 1 und dem Pauli-Prinzip maximal.
3. Der Gesamtdrehimpuls ist $J = L + S$ falls die Anzahl der Elektronen in der Schale größer als die Hälfte der maximal möglichen Anzahl ist, ansonsten $J = L - S$.

In einer $4f$ -Schale ist ein maximaler Bahndrehimpuls l von 3 und ein Spin s von $\pm\frac{1}{2}$ möglich. Da nach dem Pauli-Prinzip nur jeweils ein Elektron die gleiche Kombination von Bahndrehimpuls und Spin haben kann, können in der $4f$ -Unterschale bei Seltenen-Erd-Atomen maximal 14 Elektronen vorkommen.

3 Aufbau

Um die Suszeptibilität eines Materials zu ermitteln, kann ausgenutzt werden, dass sich die Induktivität L einer Spule ändert, falls Materie in diese eingeführt wird. Es gilt:

$$\Delta L = \mu_0 \chi Q \frac{n^2}{l} = \chi L \frac{Q}{F}, \quad (10)$$

wobei Q die Querschnittsfläche der Probe, F die Querschnittsfläche und l die Länge der Spule ist. Um diese kleinen Änderungen messen zu können kann eine Brückenschaltung gemäß Abbildung 2 verwendet werden. Für den Betrag der Brückenspannung U_{Br} gilt dann:

$$U_{\text{Br}} = w \Delta L \frac{U_{\text{Sp}}}{4\sqrt{R^2 + w^2 L^2}} \quad (11)$$

mit der Winkelgeschwindigkeit w . Umgestellt nach χ und in Näherung für große Frequenzen ergibt sich:

$$\chi \approx 4 \frac{F U_{\text{Br}}}{Q U_{\text{Sp}}}. \quad (12)$$

Auch kann die Brückenschaltung nach dem Einführen des Materials erneut abgeglichen werden und es ergibt sich $R'_3 = R_3 + \Delta R_3$ mit $\Delta R_3 = \chi \frac{R_3 Q}{2F}$ oder auch umgestellt:

$$\chi = \frac{2 \Delta R_3 F}{R_3 Q}. \quad (13)$$

Jedoch treten viele Störspannungen bei dieser Messmethode auf. Diese müssen herausgefiltert werden. Hierfür wird ein Selektivverstärker gewählt der besonders gut die Frequenz des Sinusgenerators durchlässt. Dieser wird zwischen der Schnittstelle der Brückenspannung und dem AC-Millivoltmeter gemäß Abbildung 3 angeschlossen.

Abbildung 2: Eine mögliche Brückenschaltung zur Messung der Suszeptibilität von Stoffen.

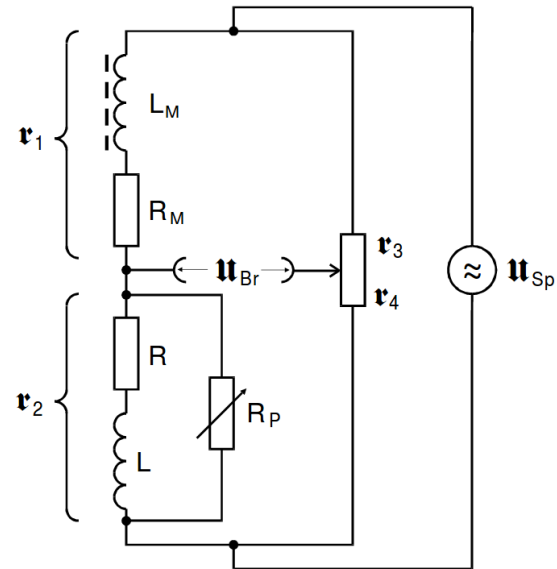
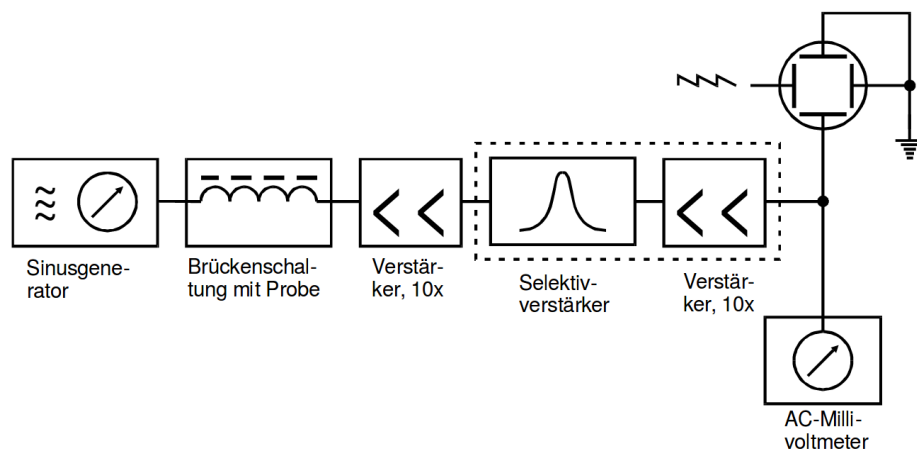


Abbildung 3: Eine Schaltskizze von einem möglichen Aufbau zur Messung der Suszeptibilität von Stoffen.



4 Durchführung

Zunächst wird die Filterkurve des Selektiv-Verstärkers bei einer Güte von 100 aufgenommen. Hierfür wird der Aufbau in Abbildung 3, jedoch ohne Brückenschaltung verwendet. Es wird zunächst die Spannung direkt am Synthesizer gemessen. Danach wird in einem Bereich von 30 kHz bis 40 kHz die jeweiligen Spannungen am Selektiv-Verstärker gemessen. Hierbei wird in besonders kleinen Abständen um die Durchlassfrequenz herum gemessen. Um nachher die Suszeptibilität von Oxiden bestimmen zu können, wird der Aufbau gemäß Abbildung 3 aufgebaut. Zunächst wird die Frequenz am Sinusgenerator auf die Durchlassfrequenz des Selektivverstärkers eingestellt und die Ausgangsspannung U_{Sp} notiert. Danach wird die Brückenspannung auf null abgeglichen und der Widerstand R_3 und die Brückenspannung U_{Br} notiert. Nun wird das Proberöhrchen eingeführt und die neue Spannung U_{Br} notiert. Danach wird die Brücke wieder auf Null abgeglichen und der neue Widerstand R_3 notiert. Dies wird wiederholt bis alle Werte mindestens dreimal gemessen und notiert wurden.

5 Auswertung

Die Graphen wurden sowohl mit Matplotlib [2] als auch NumPy [5] erstellt. Die Fehlerrechnung wurde mithilfe von Uncertainties [3] durchgeführt. Die Konstanten k , \hbar , e_0 , m_0 , u_0 und N_A sind vom NIST [4].

5.1 Untersuchung der Filterkurve des Selektiv-Verstärkers

Zunächst wird der Spannungsverlauf des Selektiv-Verstärkers betrachtet. Hierbei zeigt der Graph in Abb. 4 einen deutlichen, symmetrischen Peak bei ca. 35,17 kHz. Mithilfe eines exponentiellen Fits der Form:

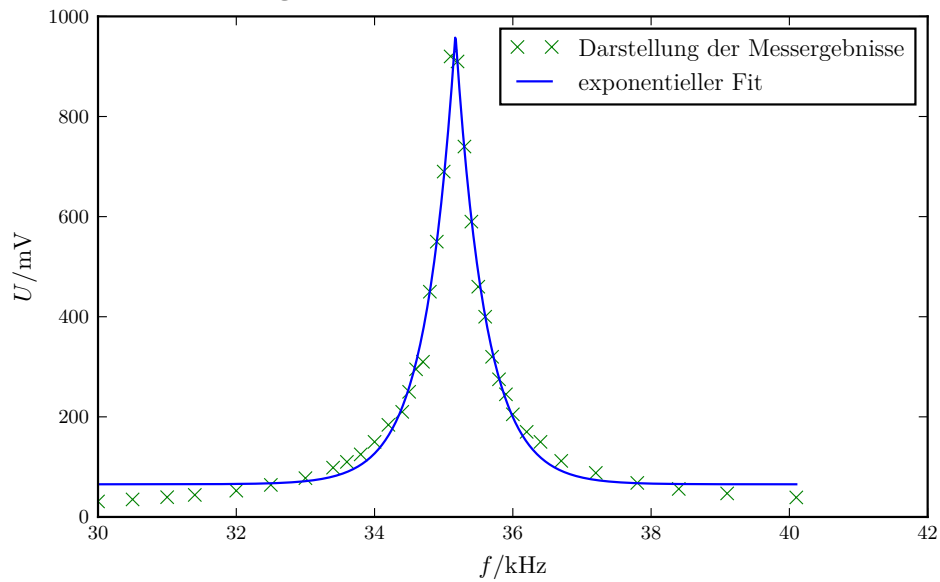
$$y = a \cdot \exp(-b|x - c|) + d \quad (14)$$

lässt sich der interessante Bereich um das Maximum geeignet betrachten. Hierbei wurden der Streckungsfaktor $a = 900$ und das Maximum des Verlaufes $c = 35.17$ manuell gesetzt. Die Parameter b und d wurden mithilfe von Curvefit bestimmt und liegen bei $b = 2.29$ und $d = 65.26$. Die Eingangsfrequenz der Wechselspannungsquelle wird daher für die folgenden Versuche auf ca. 35,17 kHz gestellt. Bei einer Eingangsspannung von 0,95 V entsteht außerdem ein Verstärkungsfaktor von ca. 1.02. Über den Fit lässt sich die Güte experimentell zu ca. $Q = 107$ bestimmen. Diese liegt in unmittelbarer Nähe zur eingestellten Güte von $Q = 100$. Der Unterschied ist auf die Form des Fittes zurückzuführen. Aufgrund der groben Frequenzeinstellungsmöglichkeiten der Quelle und der hohen Güte ist jedoch nicht die volle Verstärkung zu erwarten, weshalb der Verstärkungsfaktor nicht mit in die Rechnung einbezogen wird.

Tabelle 1: Die an dem Selektiv-Verstärker gemessenen Spannungen in Abhängigkeit der Eingangsspannungsfrequenz.

f/kHz	U/mV	f/kHz	U/mV
30,0	31	35,1	920
30,5	35	35,2	910
31,0	40	35,3	740
31,4	44	35,4	590
32,0	52	35,5	460
32,5	64	35,6	400
33,0	78	35,7	320
33,4	98	35,8	275
33,6	110	35,9	245
33,8	125	36,0	205
34,0	150	36,2	170
34,2	184	36,4	150
34,4	210	36,7	112
34,5	250	37,2	88
34,6	295	37,8	68
34,7	310	38,4	56
34,8	450	39,1	47
34,9	550	40,1	39
35,0	690		

Abbildung 4: Die Filterkurve des Selektiv-Verstärkers.



5.2 Die aufgenommenen Daten für die Suszeptibilitätsbestimmung

Tabelle 2: Die Abmessungen der verwendeten Proben.

<i>Probenstoff</i>	<i>l/m</i>	<i>m/kg</i>	$\rho/\text{kg m}^{-3}$	$M/\text{kg mol}^{-1}$
Nd_2O_3	0,162	0,009	7240	0,336
Gd_2O_3	0,165	0,014	7400	0,362
Dy_2O_3	0,170	0,019	7800	0,373

Tabelle 3: Die gemessenen Werte für Nd_2O_3 .

U_{alt}/mV	U_{neu}/mV	$\Delta U/\text{mV}$	$R_3\text{Einstellung}_{\text{alt}}$	$R_3\text{Einstellung}_{\text{neu}}$	$\Delta R_3\text{Einstellung}$
0,51	0,51	0,00	420	420	0
0,51	0,50	0,01	400	401	1
0,51	0,50	0,01	405	438	33

Tabelle 4: Die gemessenen Werte für Gd_2O_3 .

U_{alt}/mV	U_{neu}/mV	$\Delta U/\text{mV}$	$R_3\text{-Einstellung:alt}$	$R_3\text{-Einstellung:neu}$	$\Delta R_3\text{-Einstellung}$
0,51	0,59	0,08	420	275	145
0,51	0,54	0,03	400	304	96
0,51	0,54	0,03	405	246	159

Tabelle 5: Die gemessenen Werte für Dy_2O_3 .

U_{alt}/mV	U_{neu}/mV	$\Delta U/\text{mV}$	$R_3\text{-Einstellung:alt}$	$R_3\text{-Einstellung:neu}$	$\Delta R_3\text{-Einstellung}$
0,51	0,85	0,34	420	58	362
0,51	0,80	0,29	400	31	369
0,51	0,80	0,29	405	29	376

5.3 experimentelle Bestimmung der Suszeptibilität über die Spannungsdifferenz

Tabelle 6: Die mit der Spannungsdifferenz bestimmten Suszeptibilitäten.

$\chi_{Nd_2O_3}$	$\chi_{Gd_2O_3}$	$\chi_{Dy_2O_3}$
$0,0002 \pm 0,0002$	$0,0018 \pm 0,0006$	$0,0095 \pm 0,0005$

Da die eingestellte Wechselspannungsfrequenz hinreichend groß ist folgt die Suszeptibilität mit Formel 12. Es wird eine Querschnittsfläche F der Messspule von $86,6 \text{ mm}^2$ angenommen. Der reale Probenquerschnitt Q_{real} , unterscheidet sich von dem eines Einkristalls, da das Probenmaterial staubförmig ist. Für ihn gilt:

$$Q_{\text{real}} = \frac{M}{l\rho}. \quad (15)$$

Hierbei bezeichnet M die Masse, l die Länge und ρ die Einkristalldichte der Probe. Mithilfe oben genannter Überlegungen und den Spannungsdaten der Tabellen 3, 4, 5 ergeben sich die Suszeptibilitäten in Tabelle 6.

5.4 experimentelle Bestimmung der Suszeptibilität über die Widerstandsdifferenz

Tabelle 7: Die mit der Widerstandsdifferenz bestimmten Suszeptibilitäten.

$\chi_{Nd_2O_3}$	$\chi_{Gd_2O_3}$	$\chi_{Dy_2O_3}$
$0,0007 \pm 0,0005$	$0,010 \pm 0,001$	$0,0228 \pm 0,0002$

Ähnlich folgen sich die Suszeptibilitäten über die Widerstandsdifferenz. Diese ergeben sich mit Formel 13. Hierzu werden die bekannten F und Q_{real} sowie die Widerstandsmesswerte der Tabellen 3, 4, 5 verwendet. Bei den Messwerten von R_3 muss zusätzlich beachtet werden, dass es sich nur um Schrittzahlen handelt und eine Schrittweite $0,005 \Omega$ beträgt. Zusätzlich besteht R_3 auch noch aus einem weiteren, bereits integrierten Widerstand der Größe 998Ω , welcher addiert werden muss. Mit diesen Angaben folgen die Suszeptibilitäten in Tabelle 7.

5.5 Bestimmung der theoretischen Suszeptibilitäten

Tabelle 8: Die Drehimpulse der seltenen Erden.

<i>Probenstoff</i>	<i>S</i>	<i>L</i>	<i>J</i>
Nd_2O_3	1,5	6,0	4,5
Gd_2O_3	3,5	0,0	−3,5
Dy_2O_3	2,5	5,0	7,5

Auf Basis der in der Theorie dargestellten Hundschens Regeln ergeben sich die benötigten Parameter Spin S , Gesamtbahndrehimpuls L und Gesamtdrehimpuls J . Über Formel 7 resultiert zusätzlich der Landé-Faktor. Die äußere Elektronenhülle von Nd^{+3} besitzt 3 4f-Elektronen, die von Gd^{+3} und die von Dy^{+3} 9. Damit ergeben sich die Parameter in Tabelle 8. Die Anzahl der magnetischen Momente pro Volumen N ist gleich der Ionenzahl pro Volumen und berechnet sich über:

$$N = 2N_A \frac{m}{MlQ_{\text{real}}}, \quad (16)$$

mit der molaren Masse M . Über die Formeln 5 und 9 und den Probeninformationen in Tabelle 2 resultieren schließlich die Suszeptibilitäten in Tabelle 9. Es wird von einer Materialtemperatur von 20 °C ausgegangen. Die molaren Massen der verwendeten Stoffe aus Tabelle 2 stammen in absteigender Reihenfolge aus den Quellen [8], [7] und [6] und die Dichten aus [1].

Tabelle 9: Die theoretischen Suszeptibilitäten.

$\chi_{Nd_2O_3}$	$\chi_{Gd_2O_3}$	$\chi_{Dy_2O_3}$
0,003	0,011	0,025

6 Diskussion

Die bestimmten Suszeptibilitäten zeigen Abweichungen bezüglich der ermittelten Theoriewerte, welche zu diskutieren sind. Es wird dabei deutlich, dass die per Spannungsdifferenz bestimmten Werte wesentlich größere Differenzen aufzeigen, als die per Widerstandsdifferenz bestimmten. Bei den Letzteren trifft der Wert von Gd_2O_3 mit seiner 1σ -Standardabweichung sogar den Theoriewert. Die Werte der anderen beiden Stoffe liegen zumindest nur leicht außerhalb der Fehlertoleranz. Die mit der Spannungsdifferenz bestimmten Werte sind jedoch weitaus kleiner als die Theoriewerte. Diese sind zwischen zwei und fünf mal größer. Es gibt mehrere Fehlerquellen, weswegen die Spannungsdifferenzmethode schlechter abschneidet. Zum einen ist der Verstärkungsfaktor des Selektiv-Verstärkers nur geringfügig größer als 1. Da die auftretende Filterkurve nach

Abb. 4 eine große Güte besitzt und der für die spätere Messung verwendete Sinusgenerator nur sehr grobe Einstellmöglichkeiten besitzt, liegt der echte Verstärkungsfaktor vermutlich weit unter 1. Des Weiteren konnte die verwendete Brückenschaltung nicht komplett abgeglichen werden. Die Spannungsmessungen werden dadurch verfälscht. Außerdem konnten bei vielen Messungen keine erkennbaren Unterschiede festgestellt werden, weswegen einige Spannungsdifferenzen allein auf Rundungen basieren. Die Methode mithilfe von Widerstandsdifferenzen zeigt sich in dem Sinne unempfindlicher, da sich die bestimmten R_3 Werte genauer bestimmen ließen und das nicht vollständige Abgleichen der Brückenschaltung weniger Einfluss besitzt. Die Abhängigkeit der Suszeptibilitäten von der Temperatur konnte in beiden Fällen nicht berücksichtigt werden. Schließlich lässt sich vermuten, dass die Ergebnisse der Spannungsdifferenzmethode nicht aussagekräftig sind.

Literatur

- [1] TU Dortmund. *V606 Messung der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen*. URL: <http://129.217.224.2/HOMEPAGE/PHYSIKER/BACHELOR/AP/SKRIPT/V606.pdf>.
- [2] John D. Hunter. *Matplotlib: A 2D Graphics Environment*. Version 1.5.3. URL: <http://matplotlib.org/> (besucht am 09.12.2016).
- [3] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties*. Version 3.0.1. URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/> (besucht am 09.12.2016).
- [4] NIST. *Numpy Konstanten*. URL: <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html> (besucht am 25.04.2017).
- [5] Travis E. Oliphant. *NumPy: Python for Scientific Computing*. Version 1.11.1. URL: <http://www.numpy.org/> (besucht am 09.12.2016).
- [6] Pubchem. *molare Masse von Dy₂O₃*. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/159370> (besucht am 08.05.2017).
- [7] Pubchem. *molare Masse von Gd₂O₃*. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/159427> (besucht am 08.05.2017).
- [8] Pubchem. *molare Masse von Nd₂O₃*. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/159373#section=Top> (besucht am 08.05.2017).