V606

Messung der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen

Sonia Chander
sonia.chander@tu-dortmund.de

Jana Schlücking
jana.schluecking@tu-dortmund.de

Durchführung: 13.04.2021 Abgabe: 20.04.2021

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung

In diesem Versuch soll die Suszeptibilität von paramagnetische Substanzen gemessen werden. Dazu wird von zwei Proben Seltener-Erd-Atome einmal theoretisch die Suszeptibilität berechnet und dann im Experiment mit Hilfe einer Brückenschaltung ermittelt. Anschließend werden die Werte miteinander verglichen.

2 Theorie

2.1 Berechnung der Suszeptibilität

In Materie gilt für die magnetische Flussdichte $\vec{B}$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M},$$

wobei μ_0 die magnetische Feldkonstante, $\vec{H}$ die magnetische Feldstärke und $\vec{M}$ die Magnetisierung bezeichnet. Atomare magnetische Momente lassen die Magnetisierung entstehen,welche wie folgt von $\vec{H}$ abhängt mit der Suszeptibilität χ:

$$\vec{M} = N \mu_0 \chi \vec{H} \tag{1}$$

Paramagnetismus wird von verschiedenen Orientierungen der magnetischen Momente zu einem äußeren anliegenden Feld erzeugt. Daher tritt er nur bei Atomen, Ionen oder Molekülen auf, die ein nicht-verschwindenden Drehimpuls haben. Er ist grundsätzlich eine temperaturabhängige Größe, da sich durch thermisch bedingte Bewegungen die Orientierung der Momente dauerhaft ändert.

Der Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ eines Atoms setzt sich zusammen aus dem Kerndrehimpuls, dem Bahndrehimpuls der Elektronenhülle $\vec{L}$ und dem Eigendrehimpuls der Elektronen (Spin) $\vec{S}$, wobei sich die letzten beiden Größen als Summe der Einzeldrehimpulse zusammensetzt. Der Kerndrehimpuls kann für diese Betrachtung vernachlässigt werden, sodass die LS-Kopplung gilt:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{2}$$

Aus der Quantenmechanik ist bekannt, dass

$$\vec{\mu_\mathrm{L}} = -\frac{\mu_\mathrm{B}}{\hbar} \vec{L} \tag{3}$$

$$\vec{\mu_\mathrm{S}} = -g_\mathrm{S} \frac{\mu_\mathrm{B}}{\hbar} \vec{S} \tag{4}$$

gilt, wobei μ_B das Bohr'sche Magneton und g_S das gyromagnetische Verhältnis bezeichnet. Mit der Aussage $|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)} \cdot \hbar$, welche auch analog für $\vec{S}$ und $\vec{L}$ gilt, folgt schließlich:

$$|\vec{\mu_\mathrm{L}}| = \mu_\mathrm{B} \cdot \sqrt{L(L+1)} \tag{5}$$

$$|\vec{\mu_\mathrm{S}}| = g_\mathrm{S} \mu_\mathrm{B} \cdot \sqrt{S(S+1)} \tag{6}$$

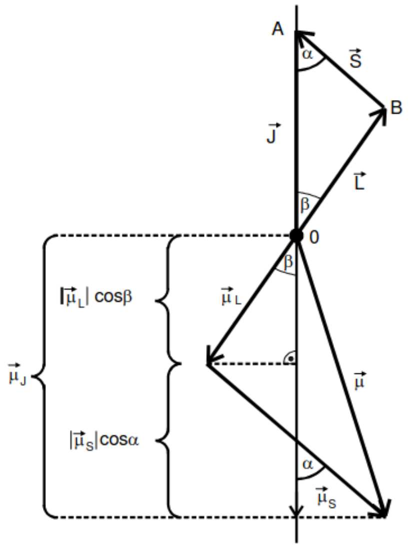


Abbildung 1: Vektorielle Darstellung der Drehimpulsvektoren und deren magnetischen Momenten. [1]

Bei der LS-Kopplung ist nur die zu $\vec{J}$ parallele oder antiparallele Komponente $\vec{\mu_\mathrm{J}}$ von $\vec{\mu}$ messbar, wie die Quantenmechanik zeigt. In der Abbildung 1 ist aus dem Vektordiagramm zu erkennen, dass

$$|\vec{\mu_\mathrm{J}}| = |\vec{\mu_\mathrm{S}}|\cos(\alpha) + |\vec{\mu_\mathrm{S}}|\cos(\beta) \tag{7}$$

gilt, mit der Annahme das g_S ungefähr gleich 2 ist, vereinfacht sich der Ausdruck zu:

$$|\vec{\mu_\mathrm{J}}| \approx \mu_\mathrm{B} g_\mathrm{J} \sqrt{J(J+1)} \tag{8}$$

Hierbei bezeichnet g_J den Landé - Faktor.

$$g_\mathrm{J} := \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Das Konzept der Richtungsquantelung aus der Quantenmechanik besagt, dass nur Winkel zwischen dem äußeren Magnetfeld und der Lage von $\vec{\mu_\mathrm{J}}$ möglich, bei denen für die Z-Komponente gilt:

$$\mu_\mathrm{J,Z} = -\mu_\mathrm{B} g_\mathrm{J} m$$

Das m bezeichnet die Orientierungsquantenzahl, welche nur Werte von $-J$ bis J annehmen kann. Zu jeder dieser $2J+1$ Einstellungen gibt es eine potentielle Energie über die die Magnetisierung errechnet werden kann. Die Häufigkeit mit der die magnetischen Momente einer Einstellung auftreten; ist durch die Boltzmann-Verteilung gegeben $Z(E,T) = \exp(\frac{-E}{k_\mathrm{B}T})$, wobei für die Energie E im Paramagnetismus gilt:

$$E = \mu_\mathrm{B} g_\mathrm{J} m B$$

Wird nun über alle $2J + 1$ Einstellungen summiert und durch die Gesamthäufigkeit aller Einstellungen geteilt, ergibt sich das mittlere magnetische Moment $\bar{\mu}$. Aus dem Zusammenhang

$$M = \mu_0 N \bar{\mu}$$

lässt sich schließlich die Magnetisierung errechnen. Durch Nutzen der Näherung

$$\frac{\mu_\mathrm{B} g_\mathrm{J} m B}{k_\mathrm{B} T} m \ll 1,$$

welche bei Zimmertemperatur und Magnetfeldern bis 1 T annehmbar ist. Damit ergibt sich für die Magnetisierung:

$$M = \frac{1}{3} \mu_0 \mu_\mathrm{B}^2 g_\mathrm{J}^2 N \frac{J(J+1)B}{k_\mathrm{B} T}$$

Mit Hilfe der Gleichung (1) ist nun ein Ausdruck für die Suszeptibilität gegeben:

$$\chi = \frac{\mu_0 \mu_\mathrm{B}^2 g_\mathrm{J}^2 N J(J+1)}{3 k_\mathrm{B} T} \tag{9}$$

Hier beschreibt k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Für hohe Temperaturen ergibt sich der Zusammenhang

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

welches als Curiesche Gesetz des Paramagnetismus bekannt ist.

Bei den zu untersuchenden Proben in diesem Versuch handelt es sich um Seltene-Erd-Atome, die durch 4f-Elektronen stark paramagnetisch sind. Da die 4f Elektronen innerhalb der 6s-Schale liegen, sind die Ionen dieser Atome paramagnetisch.
Um die Werte von J, S und L herauszufinden, werden die Hund'schen Regeln und das in ihnen angesprochene Pauli-Prinzip benötigt. Das Pauli-Prinzip sagt aus, dass sich jedes Elektron in einer Hülle in mindestens einer Quantenzahl von seinem Nachbarn unterscheiden muss. Daraus folgt direkt, dass auf einer Schale nur endlich viele Elektronen sein können.
Die Hund'schen Regeln besagen, dass

1. Der Gesamtspin $\vec{S}$ ist die nach dem Pauli-Prinzip maximal mögliche Summe der Einzelspins $\vec{s}_\mathrm{i}$: $\vec{S} = \sum_\mathrm{i} \vec{s}_\mathrm{i}$.

2. Der Drehimpuls $\vec{L}$ ist die nach der ersten Regel und dem Pauli-Prinzip maximal mögliche Summe der Bahndrehimpulse $\vec{l}_\mathrm{i}$: $\vec{L} = \sum_\mathrm{i} \vec{l}_\mathrm{i}$.

3. Der Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ errechnet sich für eine weniger als zur Hälfte gefüllten Schale nach $\vec{J} = \vec{L} - \vec{S}$ und für einer mehr als zur Hälfte gefüllten Schale nach $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

2.2 Experimentelle Ermittlung der Suszeptibilität

Um die Suszeptibilität im Experiment zu ermitteln, wird eine Brückenschaltung nach dem Schema in Abbildung 2 aufgebaut. Wird die Brücke ohne Probe abgeglichen und die

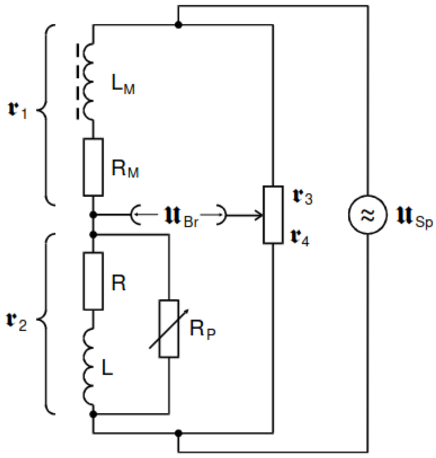


Abbildung 2: Aufbau einer Brückenschaltung zur Vermessung der paramagnetischen Substanzen [1].

Brückenspannung mit einer Probe in einer der Spulen gemessen, kann die Suszeptibilität errechnet werden. Durch die beschränkte Betrachtung von großen Frequenzen (falls $\omega^2 L^2 \ll R^2$) lässt sich der Zusammenhang

$$\chi_{\mathrm{U}}(\omega \to \infty) = 4\frac{F}{Q}\frac{U_{\mathrm{Br}}}{U_{\mathrm{Sp}}} \tag{10}$$

zeigen, wobei F der Querschnitt der Spule, Q der Querschnitt der Probe und U_{Sp} die Speisespannung der Brückenschaltung.

Die Suszeptibiltät kann auch errechnet werden, wenn die Brückenschaltung mit Probe wieder abgeglichen wird und die Änderung der Widerstände notiert wird. Aus der neuen Abgleichbedingung lässt dich die Formel

$$\chi_{\mathrm{R}} = 2\frac{\Delta R}{R_3}\frac{F}{Q} \tag{11}$$

ableiten. Hier steht ΔR für die Änderung der Widerstandes R_3 von den beiden abgeglichenen Zuständen.
Da im Experiment staubförmiges Material benutzt wird, muss der Querschnitt Q_{real} ermittelt werden, welcher den Querschnitt eines Einkristalles angibt. Aus den Formeln

$$Q_{\mathrm{real}} = Q\frac{\rho_{\mathrm{p}}}{\rho_{\mathrm{w}}}$$
$$\rho_{\mathrm{p}} = \frac{M_{\mathrm{p}}}{QL}$$

lässt sich der Zusammenhang

$$Q_{\mathrm{real}} = \frac{M_{\mathrm{p}}}{L\rho_{\mathrm{w}}} \tag{12}$$

angeben. Hierbei beschreibt M_{p} die Masse der Probe, L ihre Länge und ρ_{x} die Dichte der Probe ($x = p$) und des Einkristalles ($x = w$).

2.3 Selektivverstärker

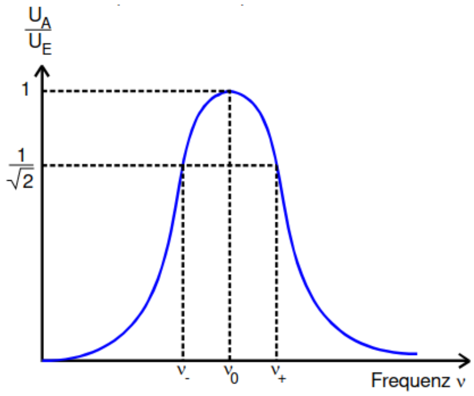


Abbildung 3: Die Filterkurve eines Selektivversstärkers.[1]

Damit die Brückenspannung nicht unter den Störungen an den Ausgangsklemmen der Brückenschaltung verloren geht, wird das Signal verstärkt und gefiltert. Da die Eingangsspannung der Brücke monofrequent ist, kann ein Selektivverstärker benutzt werden. Dies ist ein Gerät mit glockenförmiger Filterkurve, wie in der Abbildung 3 zu sehen ist. Die Güte Q eines Selektivverstärkers ist ein Maß seiner Qualität, welche über

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

gegeben ist, wobei ν_+ bzw ν_- die Frequenzen beschreiben, wo das Verhältnis $\frac{U_{\mathrm{A}}}{U_{\mathrm{E}}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$ ist. ν_0 beschreibt die sogenannte Durchlassfrequenz, also die Frequenz, die am wenigsten unterdrückt wird.

3 Durchführung

Der Versuchsaufbau ist nach Abbildung 4 aufgebaut. Es wird eine Brückenschaltung, welche dem Schema von Abbildung 2 gleicht, mit einem Sinusgenerator gespeist. Da an den Ausgangsklemmen der Brückenschaltung eine Störspannung vorhanden ist, welche die Brückenspannung überdecken würde, wird ein Selektivverstärker mit eingebauten Linearverstärkern benutzt. Dieser lässt nur bestimmte Spannungen zu, welche dann von den AC-Millivoltmeter und dem Oszilloskop angezeigt werden.

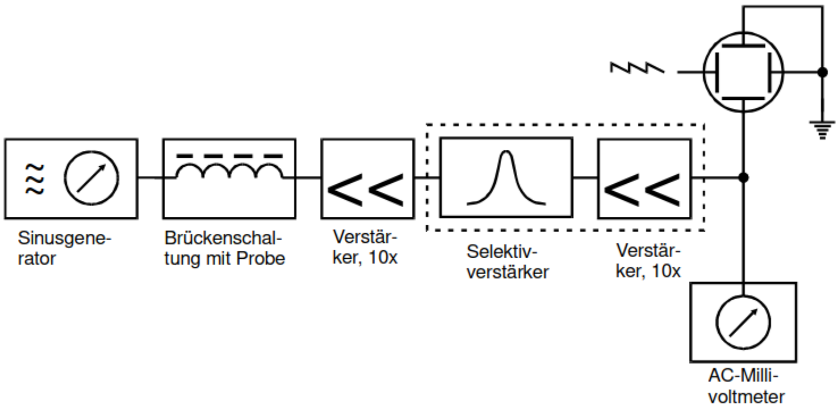


Abbildung 4: Schematischer Aufbau des Experimentes.[1]

3.1 Untersuchung des Selektivverstärkers

Um die Filterkurve des Selektivverstärkers zu ermitteln, wird dieser mit einer konstanten Eingangsspannung U_E gespeist. Es wird eine Durchlassfrequenz ν_0 zwischen 20 und 40 kHz eingestellt. Mit Hilfe eines Synthesizers werden verschiedene Frequenzen eingestellt und für diese jeweils die Ausgangsspannung U_A gemessen.

3.2 Messung der Suszeptibiltität

Nun wird die Signalfrequenz des Sinusgenerators auf die Durchlassfrequenz des Selektivverstärkers gestellt. Die Brückenschaltung wird abgeglichen und die Werte von R_3 sowie R_4 werden notiert. Anschließend wird die Probe in eine der Spulen eingesetzt und die Brückenspannung gemessen. Danach wird die Brücke wieder abgeglichen und die neuen Werte von R_3 und R_4 notiert. Dieses Vorgehen wird für jede der Proben drei Mal wiederholt. Die Proben sind Dy_2O_3 und Gd_2O_3.

4 Auswertung

4.1 Untersuchung des Selektivverstärkers

Der Selektivverstärkers soll zunächst untersucht werden. Dazu wird die Frequenz und die dazugehörige Ausgangsspannung U_A im Frequenzbereich von 20 bis 40 kHz aufgenommen. Die Messpaare sind in der Tabelle 1 zu finden. Zudem ist die Filterkurve in Abbildung 5 zu sehen. Aus der Abbildung 5 ist ein Spannungshoch im Frequenzbereich von 22.5 und 25 kHz zu erkennen. Weitere Aussagen können aus den Messergebnissen nicht getroffen werden.

Tabelle 1: Messergebnisse für die Filterkurve des Selektivverstärkers.

ν [µA]	U_A [mV]
41	39.7
42	39.1
43	38.6
45	37.1
46	36.6
48	35.5
50	33.4
50	37.7
50	40.2
51	35.1
52	32.2
55	33.7
56	30.6
57	30.5
57	30.7
60	28.6
60	32.3
62	28.6
63	26.8
63	27.5
65	27.0
67	27.9
69	25.9
69	31.9
70	25.4
72	26.0
76	25.0
78	25.5
81	23.8
81	25.4
82	22.9
82	23.9
82	24.0
84	20.6
84	21.2
84	23.3
84	23.9
90	25.7
91	22.7
94	21.8
95	24.0
96	23.0
96	23.3
98	22.9
98	22.9
99	23.9
100	23.6
100	23.9
100	24.9

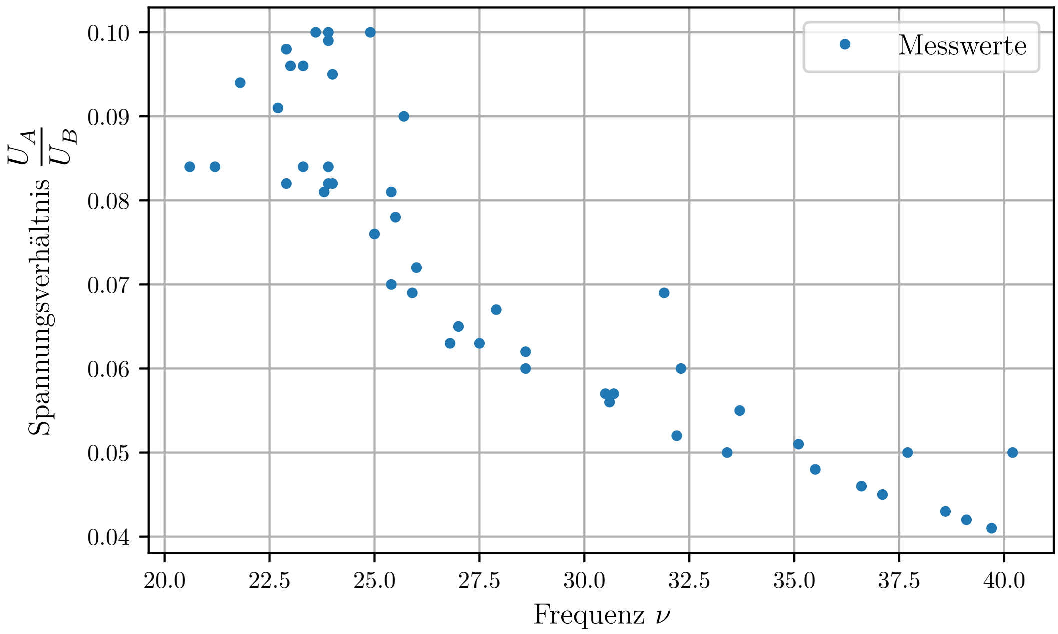


Abbildung 5: Filterkurve des Selektivverstärkers.

4.2 Bestimmung der Suszeptibilitäten

Die Suszeptibilitäten χ der beiden Stoffe sollen mithilfe der Messwerte aus Tabelle 2 bestimmt werden. Dabei werden die Formeln (11) und (10) verwendet. In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse zu finden.

Tabelle 2: Messergebnisse zur Bestimmung der Suszeptibilitäten.

Stoff	$U_{\text{Br ohne}}$ [mV]	$U_{\text{Br mit}}$ [mV]	$R_{3\text{ohne}}$ [mΩ]	$R_{3\text{mit}}$ [mΩ]	ΔR_3 [mΩ]
Dy_2O_3	0.09	0.370	2964.5	1690.0	1274.5
	0.13	0.392	2981.0	1530.0	1451.0
	0.12	0.420	3059.0	1485.5	1574.0
Gd_2O_3	0.20	0.405	3136.5	2360.0	776.5
	0.21	0.407	3157.5	2398.0	759.5
	0.21	0.385	3137.0	2381.0	756.0

Die Suszeptibilitäten aus den Messergebnissen werden mit dem Theoriewert verglichen. Dieser wird mithilfe der Formel (9) bestimmt. Das in dieser Formel genutzte N berechnet sich nach

$$N = z \cdot \frac{N_\text{A} \rho_\text{w}}{M},$$

wobei hier $z = 2$ gilt und N_A die Avogadro-Konstante bezeichnet. In Tabelle 4 ist jeweils

Tabelle 3: Suszeptibilitäten aus den Messergebnissen.

Stoff	χ_U	χ_R
Dy_2O_3	0.00867 ± 0.00029	0.02218 ± 0.00110
Gd_2O_3	0.00607 ± 0.00023	0.01217 ± 0.00008

die Dichte ρ, Masse m, Länge l, molare Masse M und der reale Querschnitt Q der beiden Proben zu finden, die für die Berechnung benötigt werden. Der reale Querschnitt Q wird mit der Formel (12) ermittelt.

Tabelle 4: Werte der Proben.

Stoff	ρ [g/cm^3]	m [g]	l [cm]	M [g/mol]	Q [cm^2]
Dy_2O_3	7.8	15.1	17.3	372.9982	0.1119
Gd_2O_3	7.4	14.08	17.5	362.4982	0.1087

Tabelle 5: Quantenzahlen und Landé-Faktoren.

Stoff	L	S	J	g_J
Dy_2O_3	5	2.5	7.5	1.33
Gd_2O_3	0	3.5	3.5	2.0

Tabelle 6: Vergleich der Suszeptibilitäten.

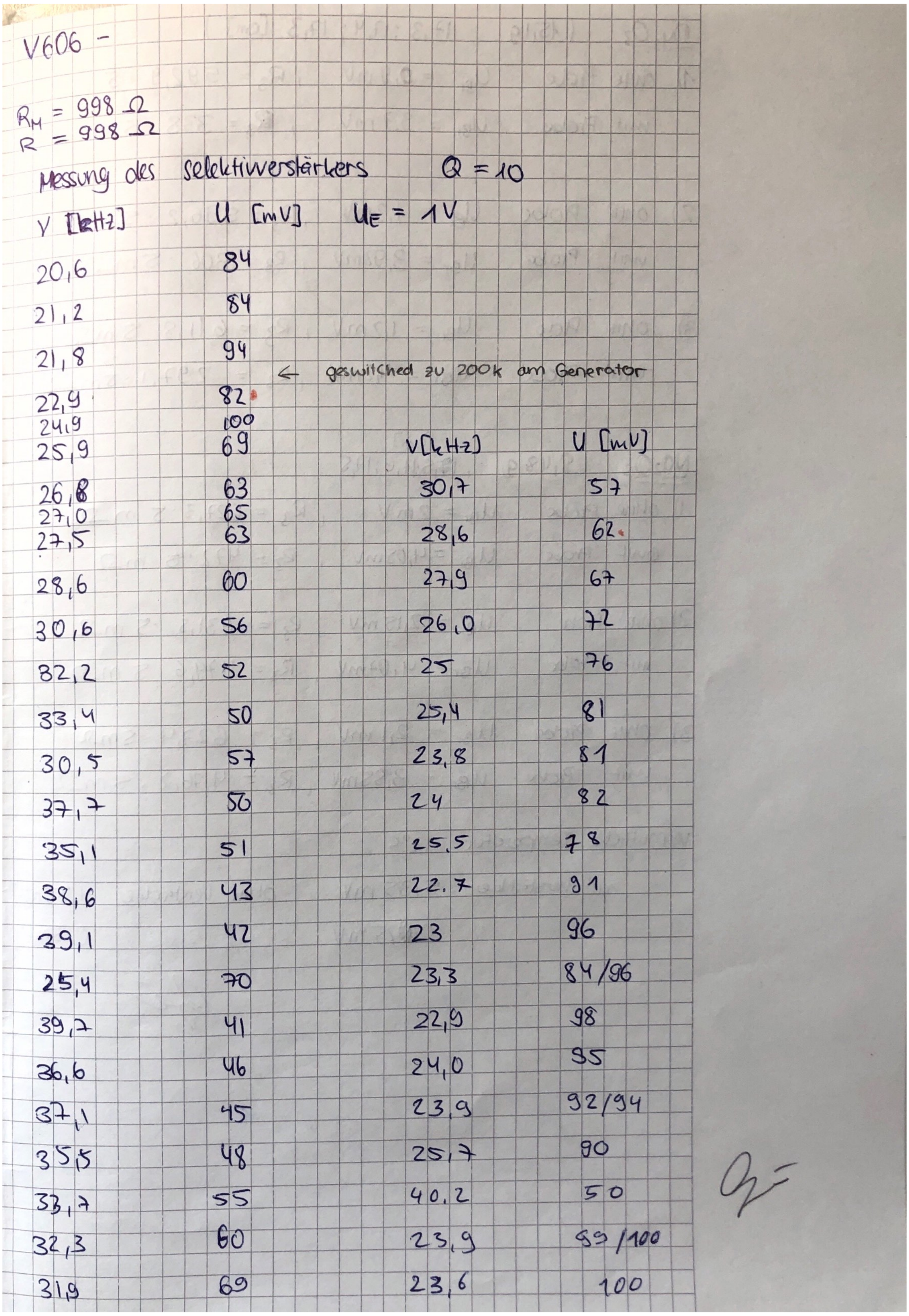
Stoff	χ_T	χ_U	$\frac{\chi_T-\chi_U}{\chi_T}$	χ_R	$\frac{\chi_T-\chi_R}{\chi_T}$
Dy_2O_3	0.02569	0.00867 ± 0.00029	0.6625	0.02218 ± 0.00110	0.1364
Gd_2O_3	0.01394	0.00607 ± 0.00023	0.5641	0.01217 ± 0.00008	0.1269

5 Diskussion

Die Untersuchung des Selektivverstärkers wurde durch den Sinusgenerator erschwert. Die empfohlenen Einstellung aus der Versuchsanleitung konnten nicht am Sinusgenerator vorgenommen werden. Bei jedem Versuch die Frequenz zu ändern, sprang der Sinusgenerator durch den ganzen Frequenzbereich. Das Ablesen am AC-Millivoltmeter stellte sich genau so schwierig dar, da der Zeiger sich oft durch die ganze Skala frei bewegte. Dadurch konnten weder klein- noch großschrittige Untersuchungen vorgenommen werden. Es wurden Messpaare aufgenommen, die über einen kleinen Zeitraum stabil wirkten. Teilweise wurden auch verschiedene Spannungen bei denselben Frequenzen notiert. Eine Filterkurve ist nicht zu erkennen, somit sind Aussagen zum Selektivverstärker schwer zu treffen. Der eigentliche Verlauf der Filterkurve ist in Abbildung 3 zu sehen. Für die Gütebestimmung sollte ein klarer Peak und ein von dort in beide Richtungen ausgehender Fall zu erkennen sein. Aus den aufgenommenen Messungen ist im Frequenzbereich 22.5 und 25.0 zwar eine Art Hoch zu erkennen. Der Gesamtverlauf der aufgenommen Kurve fällt aber nur direkt nach diesem Hoch, ein Anstieg ist am Anfang des zu untersuchenden Frequenzintervalls kaum erkennbar.
Die Stoffe Dy_2O_3 und Gd_2O_3 wurden verwendet, da die Messungen vor und nach dem Einführen der Probe sichtbare Differenzen haben. Wie in der Tabelle 6 zu sehen ist, wird der Theoriewert χ_T von dem im Experiment über die Widerstände ermittelten Wertes χ_R sehr gut angenähert. Hierbei beträgt die Abweichung bei beiden Stoffe ca. 12-13%. Zwischen χ_T und χ_U besteht bei beiden Stoffen jeweils eine Abweichung von 66%(Dy_2O_3)und 56%(Gd_2O_3). Das diese Abweichung höher liegt, war nach der Messung des Selektivverstärkers zu erwarten. Die Spannung genau vom Gerät abzulesen war schwieriger als die Brückenschaltung minimal zu schalten.

6 Anhang

Abbildung 6: Das Foto vom Versuchsaufbau.Links im Bild ist der Selektivverstäarker unter einem Sinusgenerator zu sehen. Die Box mit rotem Deckel ist die benutzte Brückenschaltung. Hinter der Brückenschaltung ist der zweite Generator zu erkennen, welcher für die Messung der Suszeptibilität benutzt wurde. Rechts außen ist das AC-Millivoltmeter zu sehen.


V606 -

$R_M = 998\ \Omega$
$R = 998\ \Omega$

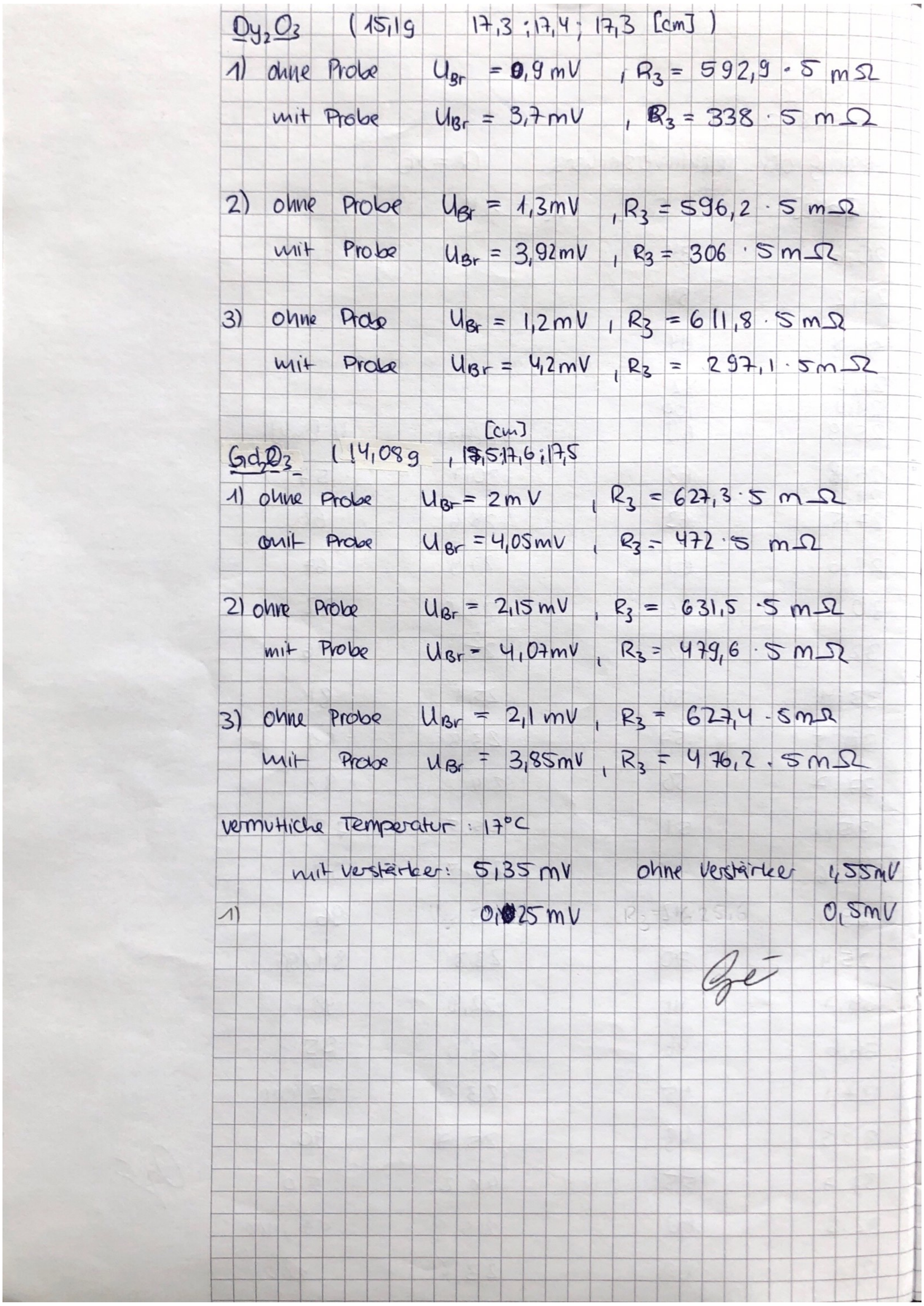
Messung des selektivverstärkers $Q = 10$

$U_E = 1\,V$

← geswitched zu 200k am Generator

ν [kHz]	U [mV]	ν [kHz]	U [mV]
20,6	84	30,7	57
21,2	84	28,6	62
21,8	94	27,9	67
22,9	82	26,0	72
24,9	100	25	76
25,9	69	25,4	81
26,8	63	23,8	81
27,0	65	24	82
27,5	63	25,5	78
28,6	60	22,7	91
30,6	56	23	96
32,2	52	23,3	84/96
33,4	50	22,9	98
30,5	57	24,0	95
37,7	50	23,9	92/94
35,1	51	25,7	90
38,6	43	40,2	50
39,1	42	23,9	99/100
25,4	70	23,6	100
39,7	41		
36,6	46		
37,1	45		
35,5	48		
33,7	55		
32,3	60		
31,9	69		

Abbildung 7: Die aufgenommenen Werte für die Messung der Filterkurve des Selektivverstärkers.



Dy_2O_3 (15,1g 17,3 ; 17,4 ; 17,3 [cm])

1) ohne Probe U_{Br} = 0,9 mV , R_3 = 592,9 · 5 mΩ

mit Probe U_{Br} = 3,7 mV , R_3 = 338 · 5 mΩ

2) ohne Probe U_{Br} = 1,3 mV , R_3 = 596,2 · 5 mΩ

mit Probe U_{Br} = 3,92 mV , R_3 = 306 · 5 mΩ

3) ohne Probe U_{Br} = 1,2 mV , R_3 = 611,8 · 5 mΩ

mit Probe U_{Br} = 4,2 mV , R_3 = 297,1 · 5 mΩ

Gd_2O_3 (14,08g , 17,5 ; 17,6 ; 17,5 [cm]

1) ohne Probe U_{Br} = 2 mV , R_3 = 627,3 · 5 mΩ

mit Probe U_{Br} = 4,05 mV , R_3 = 472 · 5 mΩ

2) ohne Probe U_{Br} = 2,15 mV , R_3 = 631,5 · 5 mΩ

mit Probe U_{Br} = 4,07 mV , R_3 = 479,6 · 5 mΩ

3) ohne Probe U_{Br} = 2,1 mV , R_3 = 627,4 · 5 mΩ

mit Probe U_{Br} = 3,85 mV , R_3 = 476,2 · 5 mΩ

vermutiche Temperatur : 17°C

mit Verstärker: 5,35 mV ohne Verstärker 4,55 mV

1) 0,25 mV 0,5 mV

Abbildung 8: Die notierten Werte von der Vermessung der paramagnetischen Proben.

Literatur

[1] TU Dortmund. *Versuchsanleitung zu Messung der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen*. 2021.