

VERSUCH NUMMER v606

Messung der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen

Irgendjemand

irgend.jemand@tu-dortmund.de

Someone

some.one@tu-dortmund.de

Durchführung: 21.06.2022

Abgabe: 28.06.2022

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung	1
2 Theoretische Grundlagen	1
3 Versuchsaufbau und Durchführung	4
3.1 Versuchsaufbau	4
3.2 Durchführung	5
3.2.1 Bestimmung der Güte	5
3.2.2 Bestimmung der Suszeptibilität	5
4 Auswertung	5
4.1 Güte	5
4.2 Theoretische Bestimmung der Suszeptibilität	8
4.3 Bestimmung der Suszeptibilität mit Hilfe der Spannung	8
4.4 Bestimmung der Suszeptibilität mit Hilfe des Widerstands	9
5 Diskussion	10
Literatur	10

1 Zielsetzung

In diesem Versuch soll durch die Verwendung von elektrischen Bauteilen die Suszeptibilität von seltenen Erden bestimmt werden. Dazu wird genauer auf die Eigenschaften dieser eingegangen.

2 Theoretische Grundlagen

Für ein magnetisches Feld mit der Flussdichte \vec{B} gilt im Vakuum der Zusammenhang

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}.$$

\vec{H} beschreibt da bei die magnetische Feldstärke und μ_0 die Induktionskonstante. In Materie wird aber eine Magnetisierung \vec{M} hervorgerufen, weshalb die Flussdichte zu

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

wird. Die Magnetisierung hängt dabei direkt von der hier untersuchten Suszeptibilität χ ab über

$$\vec{M} = \mu_0 \chi \vec{H}.$$

Alle Materialien besitzen den Diamagnetismus. Dieser entsteht durch das Induzieren der Magnetisierung in der Materie durch ein äußeres Magnetfeld. Die induzierten magnetischen Momente sind dabei entgegen des erzeugenden magnetischen Felds und führen so zu einer Abschwächung des inneren magnetischen Felds. Der Diamagnetismus ist durch eine negative Suszeptibilität ausgezeichnet. Der Paramagnetismus ist im Gegensatz keine allgemeine Eigenschaften von Materie. Dieser entsteht durch das Drehmoment einzelner Atome oder Moleküle. Dabei sind die entstandenen Momente gleich mit dem äußeren Feld ausgerichtet und verstärken das Feld im Inneren. Da es zu Störungen des Drehimpulses in der Materie kommt, ist der Paramagnetismus also temperaturabhängig. Um über diese Überlegungen an die Suszeptibilität eines Stoffes zu gelangen ist es nötig, dieses Drehimpuls mit dem Magnetischen Moment zu verbinden. Dazu sind allerdings Überlegungen aus der Quantenmechanik nötig da der Spin klassisch nicht erklärt werden kann. Für die so genannte LS-Kopplung wird der Gesamtdrehimpuls

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

definiert. \vec{L} und \vec{S} beschreiben dabei den Bahndrehimpuls und den Spin. Der gesamte Bahndrehimpuls eines Atoms oder Moleküls ergibt sich aus der Summe aller einzelnen Drehimpulse. Auch der Kern besitzt einen Drehimpuls, doch dieser ist gering und wird vernachlässigt. Mit Hilfe der Überlegungen der Quantenmechanik ist es möglich, die magnetischen Momente der Teilchen durch

$$\vec{\mu}_L = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L}$$

und

$$\vec{\mu}_S = -g_S \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}$$

ausdrücken. μ_B beschreibt das Bohrsche Magneton und ist mit der Masse des Elektrons m_0

$$\mu_B = \frac{e_0 \hbar}{2m_0}.$$

g_S ist das gyromagnetische Verhältnis eines freien Elektrons. Durch geometrische Überlegungen aus Abbildung 1 kann eine Formel für das magnetische Moment des gesamten Teilchens aufgestellt werden.

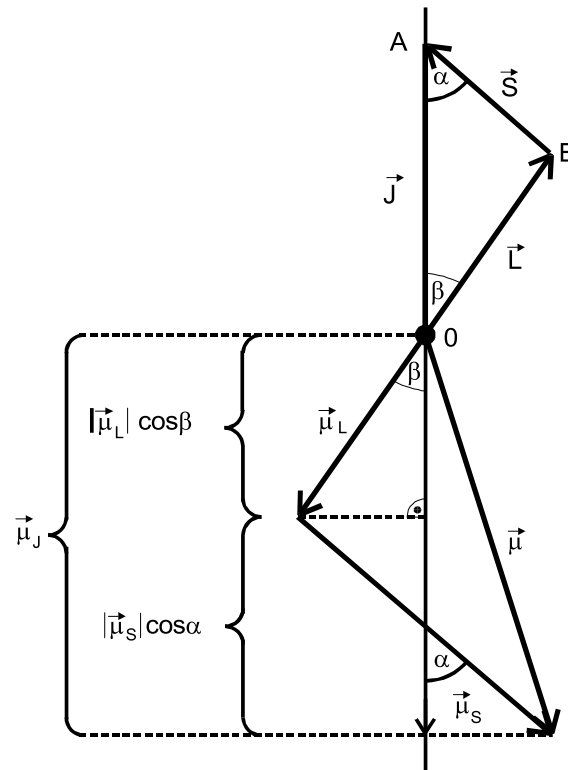


Abbildung 1: Die geometrische Überlegungen für die Vektoren.[1]

Es folgt das

$$|\vec{\mu}_J| = |\vec{\mu}_S| \cos \alpha + |\vec{\mu}_L| \cos \beta.$$

Durch die in der Quantenmechanik bestimmten Beträge

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar,$$

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar,$$

und

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$$

mit den Quantenzahlen L , S und J , kann das magnetische Moment in die Form

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

gebracht werden. Dabei wurde g_S der Wert 2 zugeordnet. Dies ist aber nur im Bereich von einigen Promille korrekt. Der Landé-Faktor g_J ist durch

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

gegeben. Für den Spin werden aber in der Quantenmechanik noch weitere Forderungen gestellt. Dazu gilt die Richtungsquantelung. Der Spin kann nicht alle beliebigen Winkel zur Ausrichtung des Magnetfelds annehmen. Dies führt dazu, dass der in z-Richtung definierte Spinanteil nur ganze Vielfache von $\mu_B g_J$ annehmen kann. Das ganzzahlige Vielfache wird die Orientierungsquantenzahl genannt. Durch den Zeeman-Effekt kommt es zur Aufspaltung der Energieniveaus. Die Besetzung dieser wird durch die Boltzmann-Verteilung

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

beschrieben. Aus Überlegungen des gesamten magnetischen Moments kann so das Curie-Gesetz für große Temperaturen abgeleitet werden.

Dieses beschreibt die Abhängigkeit

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

Für den Gesamtdrehimpuls gelten die drei Hundschen Regeln. Die erste besagt, dass sich der maximale Gesamtspin aus den einzelnen Spin zusammen addiert. Die zweite beschreibt das Gleiche für den Drehimpuls. Zuletzt wird eine Aussage über den Gesamtdrehimpuls getätigt. Für diesen gilt, dass er bei einer mehr als halb vollen Schale

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

ist und bei einer weniger als halb vollen

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

So kann also aus der Elektronenkonfiguration der Landé-Faktor bestimmt werden. Um aus diesen Überlegungen die Suszeptibilität zu bestimmen sind noch einige Schritte notwendig. Die Induktivität L einer Zylinderspule kann durch ihre Windungen n , den Strom I und ihrer Fläche F durch

$$L = \mu_0 \frac{n^2 F}{l}$$

bestimmt werden. Wird die Spule mit einem Material der Querschnittsfläche Q in die Spule eingeführt beträgt die Induktivität

$$L_M = \mu_0 \frac{n^2 F}{l} + \chi \mu_0 \frac{n^2 Q}{l}.$$

Das heisst, durch die Messung der Induktivität einer Spule kann die Suszeptibilität eines Stoffes bestimmt werden. Für diese Messung wird eine Brückenschaltung, die in Abbildung 2 dargestellt ist, verwendet.

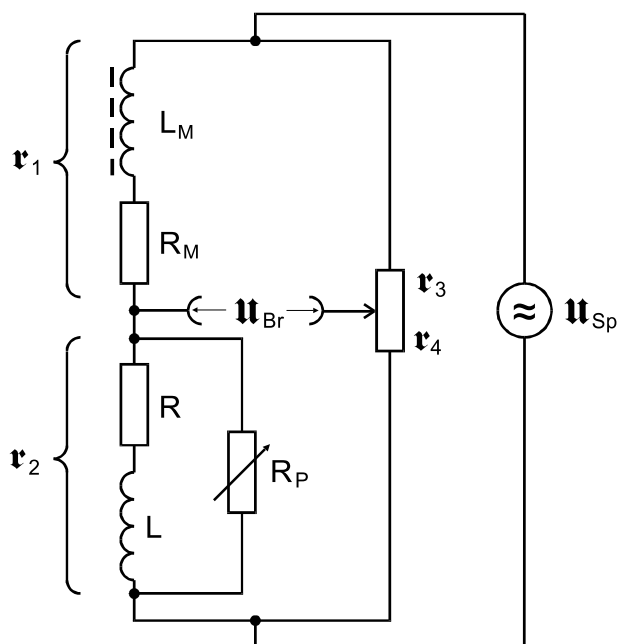


Abbildung 2: Darstellung der verwendeten Brückenschaltung [1].

Dabei gilt für die Schaltung

$$U_{Br} = \frac{r_4 r_1 - r_3 r_2}{(r_1 + r_2)(r_3 + r_4)} U_{Sp}.$$

Die r_i beschreiben die komplexen Impedanzen. Diese sind gegeben als

$$\begin{aligned} r_1 r_4 &= r_2 r_3 \\ \frac{1}{r_2} &= \frac{1}{R_M} + \frac{1}{R + i\omega L} \\ r_3 &= R_3 \\ \text{und} \\ r_4 &= R_4 \end{aligned}$$

Durch die Abgleichbedingung

$$r_1 = R_M + i\omega L_M$$

der Brückenschaltung kann so für große Frequenzen $\omega \chi$ bestimmt werden zu

$$\chi = \frac{4 F U_{Br}}{Q U_{Sp}}. \quad (3)$$

Dabei beschreiben U_{Br} und U_{Sp} die Beträge der Spannungen. Wenn das Einschieben des Materials mit der Änderung des Widerstandes R in Verbindung gebracht wird, kann χ genauso durch

$$\chi = \frac{2 F \Delta R}{Q R_3} \quad (4)$$

die Suszeptibilität bestimmt werden.

3 Versuchsaufbau und Durchführung

3.1 Versuchsaufbau

Der gesamte Aufbau ist in Abbildung 3 dargestellt.

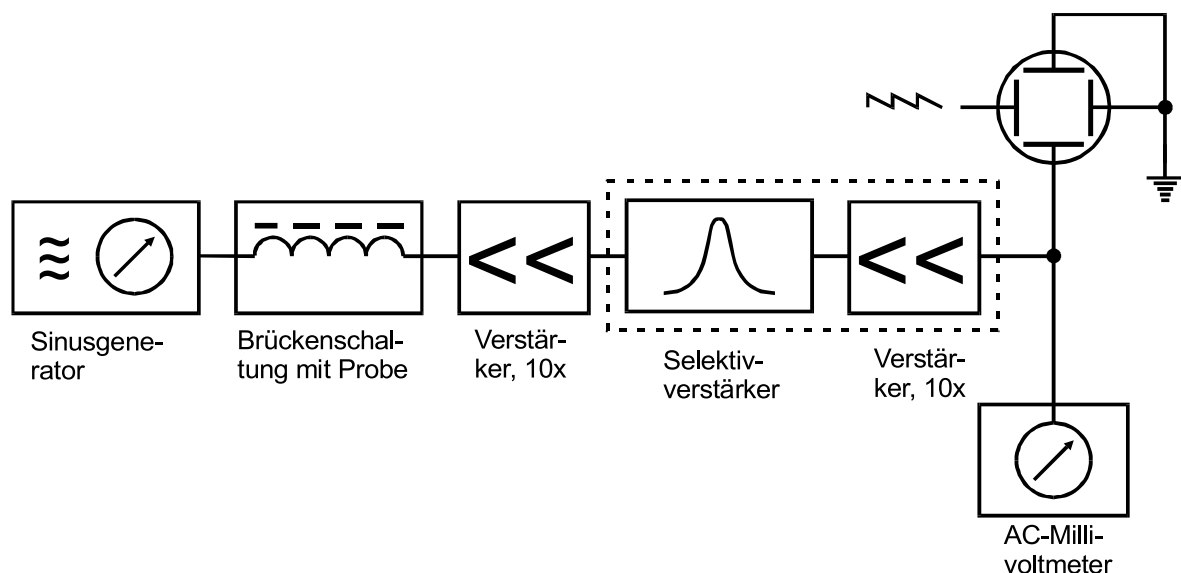


Abbildung 3: Der gesamte verwendete Aufbau [1].

Für die Messung genügt es nicht die Spannung U_{Br} zu messen. Diese wird von verschiedenen Störspannungen überlagert. Deshalb wurden in den Aufbau noch Selektivverstärker eingebaut. Diese blockiert Spannungen aus unerwünschten Frequenzbereichen. Da die Frequenz der Eingangsspannung bekannt und konstant ist, kann so der gewünschte Bereich untersucht werden. Diese Art von Filtern sind nicht perfekt Auflösend, das heißt, auch Frequenzen, die etwas größer oder kleiner sind, gelangen durch den Filter. Zur Beschreibung dieser Ungenauigkeit wird die Güte eines Filters betrachtet.

3.2 Durchführung

3.2.1 Bestimmung der Güte

Zunächst soll die Frequenzkurve des verwendeten Filters untersucht werden. Dazu wird ein Sinusgenerator mit einstellbarer Frequenz verwendet. Dieser wird durch den Filter an ein Millivoltmeter angeschlossen um die Spannung am Ausgang zu beobachten. Zur Untersuchung der Güte wird die Spannung gegen die Frequenz aufgetragen. Die Messung wird in einem Bereich von 10 kHz bis 40 kHz durchgeführt.

3.2.2 Bestimmung der Suszeptibilität

Zur Bestimmung der Suszeptibilität wird eine Brückenschaltung wie in Abbildung 2 dargestellt, verwendet. Durch ein Millivoltmeter wird die Brückenspannung abgelesen. Zu Beginn wird diese durch das Verstellen des Widerstandes R_3 auf ihren minimalen Wert gebracht. Dann wird die Probe in die Spule geschoben und die Spannung erneut abgelesen. Während die Probe noch in der Spule ist, wird die Spannung wieder auf ihr Minimum eingestellt und die Widerstandsänderung ΔU_{Br} bestimmt. Durch diese Werte lässt sich die Suszeptibilität bestimmen.

4 Auswertung

4.1 Güte

Zunächst soll die Güte des Selektivverstärkers untersucht werden. Dazu wurden die in Tabelle 1 dargestellten Daten verwendet.

Tabelle 1: Messwerte der Güte kurve des Selektivverstärker.

f / kHz	U / V
10	0,16
11	0,20
12	0,25
13	0,30
14	0,39
15	0,48
16	0,62
17	0,74
18	0,90
18	0,90
19	1,0
19	1,2
20	1,7
20	2,1
21	2,5
21	4,9
21	8,5
21	8,5
22	8,5
22	8,5
22	8,5
23	4,5
23	3,3
24	2,4
24	1,0
26	0,40
28	0,73
30	0,60
32	0,45
34	0,39
36	0,32
38	0,28
40	0,25

Diese sind in Abbildung 4 dargestellt.

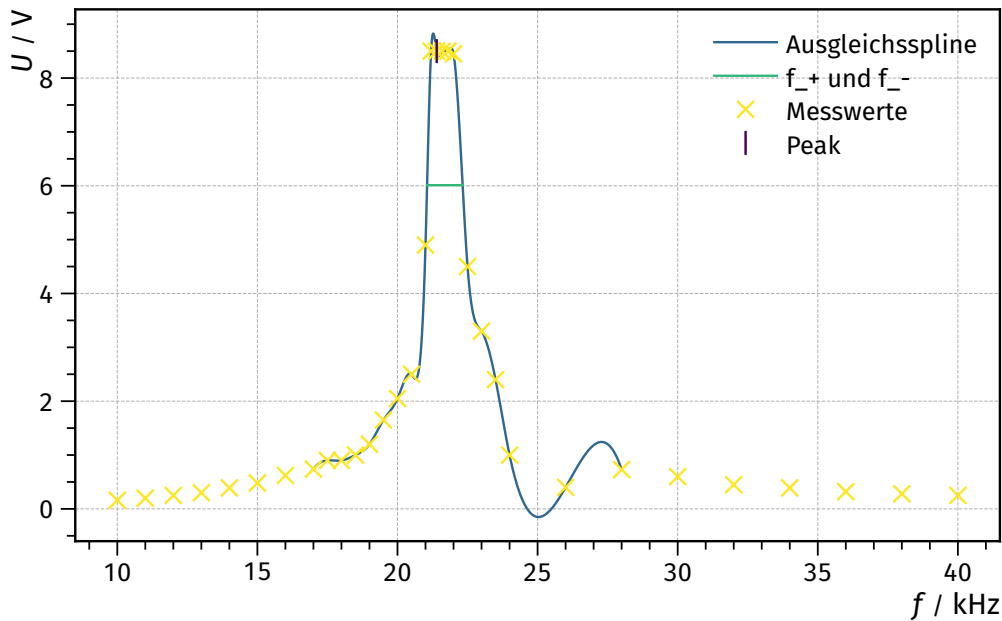


Abbildung 4: Darstellung der Daten [1].

Zudem sind auch die Punkte an dem die Höhe auf ihr $\frac{1}{\sqrt{2}}$ faches abgesunken ist, dargestellt. Dazu wurde der Spline mit Python und dem Packet Scipy [2] bestimmt. Dieser liefert für den Peak eine Frequenz von $f_0 = 21$ kHz. Zur Bestimmung der Güte müssen noch zwei weitere Frequenzen f_+ und f_- bestimmt werden. Die Bedeutung dieser ist in Abbildung 5 noch einmal graphisch dargestellt.

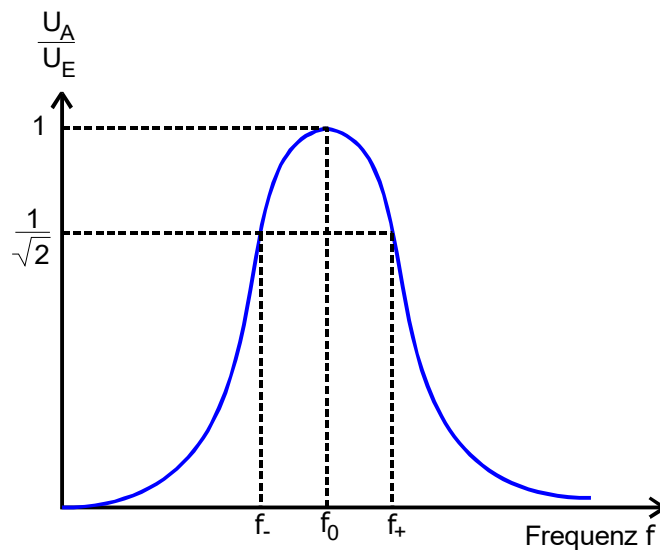


Abbildung 5: Filterkurve mit den gesuchten Frequenzen.[1]

Durch die gefundenen Spline Funktion konnten so die Frequenzen $f_+ = 21$ kHz und $f_- = 22$ kHz bestimmt werden. Die Güte des Verstärkers wird durch

$$Q = \frac{f_0}{f_+ - f_-}$$

bestimmt, zu $Q = 17$.

4.2 Theoretische Bestimmung der Suszeptibilität

Zur theoretischen Bestimmung der Suszeptibilität wird der Landé-Faktor bestimmt. Für die Nd_2O_3 besitzt auf der 4f-Schale drei Elektronen. Mit Hilfe der Hundschen Regeln können so S , L und J bestimmt werden. Da das f Orbital 10 Elektronen tragen kann, addieren sich die Spins der einzelnen Elektronen und ergeben den Gesamtspin $S = \frac{3}{2}$. Für L müssen die Orientierungsquantenzahlen m addiert werden. Da sich große m zuerst befüllen gilt $L = 3 + 2 + 1 = 6$. Mit der dritten Hundschen Regel gilt $J = L - S = \frac{9}{2}$. Nach der Formel 1 ergibt sich so der Landé-Faktor $g_J = \frac{8}{11}$. Zur Übersicht sind alle Daten, die auf die gleiche Weise bestimmt wurden, in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Kenngrößen der seltenen Erden.

Element	S	L	J	g_J
Nd_2O_3	2,5	5,0	7,5	1,3
Dy_2O_3	1,5	6,0	4,5	0,73
Gd_2O_3	3,5	0	3,5	2,0

Mit der Avogadrokonstanten N_A und dem Molvolumen M_{mol} wird die Anzahl der Momente pro Volumen durch

$$N = \frac{2\rho N_A}{M_{mol}} \quad (5)$$

beschrieben. Mit dem Landé-Faktor und der Anzahl N wird nach Gleichung 2 die theoretische Suszeptibilität berechnet. Die berechneten und verwendeten Daten sind in Tabelle 3. Alle Berechnungen und Graphen werden mit Python 3.8.8 und entsprechenden Bibliotheken¹ durchgeführt.

Tabelle 3: Werte zur Bestimmung der Suszeptibilität [1][6][7][8].

Element	ρ / g/cm ³	M_{mol} / g/mol	N / cm ³	χ_{theo}
Nd_2O_3	7,2	340	$2,6 \cdot 10^{28}$	0,0030
Dy_2O_3	7,8	370	$2,5 \cdot 10^{28}$	0,025
Gd_2O_3	7,4	340	$2,7 \cdot 10^{28}$	0,014

Dazu wurde die Raumtemperatur von 290 K verwendet.

4.3 Bestimmung der Suszeptibilität mit Hilfe der Spannung

Zur Bestimmung der Suszeptibilität werden die in Tabelle 4 dargestellten Daten verwendet

Tabelle 4: Gemessene Spannungen zur Bestimmung der Suszeptibilität.

Element	U_0 / mV	U / mV
Nd_2O_3	83	76
	83	77
	71	73
Dy_2O_3	83	130
	78	110
	71	120
Gd_2O_3	77	85
	80	85
	78	75

¹Numpy [3], Uncertainties [4] and Matplotlib [5]

Nach der Theorie sollte die Spannung U_0 auf 0 abgeglichen werden. Dies ist aber nicht möglich aufgrund verschiedener Störungen der Bauteile. Zu Bestimmung der Suszeptibilität wird deshalb stattdessen die Differenz $U_0 - U$ für die gemessene Brückenspannung verwendet. Für die Speisespannung wird der konstante Wert von $U_{sp} = 7,5\text{ V}$ verwendet. Da die Proben aus einem Pulver-Material bestehen, ist es noch notwendig die Querschnittsfläche Q zu korrigieren. Diese wird durch ein

$$Q_{\text{real}} = \frac{M_p}{l \cdot \rho} \quad (6)$$

ersetzt. l beschreibt dabei die Längen der Proben. Diese wurden gemessen mit

$$\begin{aligned} l_{\text{Nd}} &= 16\text{ cm}, \\ l_{\text{Dy}} &= 15\text{ cm}, \\ &\text{und} \\ l_{\text{Gd}} &= 15\text{ cm}. \end{aligned}$$

Die Flächen wurden somit durch

$$\begin{aligned} Q_{\text{real,Nd}} &= 0,066\text{ cm}^3, \\ Q_{\text{real,Dy}} &= 0,12\text{ cm}^3, \\ &\text{und} \\ Q_{\text{real,Gd}} &= 0,090\text{ cm}^3 \end{aligned}$$

ersetzt. So ergeben sich die Werte

$$\begin{aligned} \chi_{\text{Nd,U}} &= 0,034 \pm 0,015, \\ \chi_{\text{Dy,U}} &= 0,149 \pm 0,020, \\ &\text{und} \\ \chi_{\text{Gd,U}} &= 0,027 \pm 0,010 \end{aligned}$$

4.4 Bestimmung der Suszeptibilität mit Hilfe des Widerstands

Die Rechnung kann nun nach Gleichung 4 durchgeführt werden. Die ermittelten Daten sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Gemessene Widerstände zur Bestimmung der Suszeptibilität.

Element	$R_0 / 5\text{ m}\Omega$	$R / 5\text{ m}\Omega$
Nd_2O_3	500	470
	500	480
	500	480
Dy_2O_3	500	200
	500	260
	500	200
Gd_2O_3	500	380
	500	380
	500	380

Dabei wurden die Werte für die Berechnung mit 5 multipliziert. Dies liegt an dem verstellbarem Widerstand. Dieser

gibt $\frac{1}{5}$ des Widerstands in m Ω an. Mit dem Widerstand $R_3 = 1000 \Omega$ und der Gleichung 4 ergeben sich so die Werte

$$\begin{aligned} \chi_{\text{Nd,R}} &= 0,003\,30 \pm 0,000\,53, \\ \chi_{\text{Dy,R}} &= 0,0200 \pm 0,0020 \\ &\text{und} \\ \chi_{\text{Gd,R}} &= 0,012. \end{aligned}$$

5 Diskussion

Für die Güte des Selektivverstärkers wurde ein Wert von $Q_{\text{theo}} = 20$ erwartet. Durch den gemessenen Wert von $Q = 17$ ergibt sich eine relative Abweichung von 16 %. Zudem ist zu erwähnen das die bestimmten Größen ohne Fehler angegeben wurden. Da die Ausgleichsrechnung des Splines ohne Fehler erreicht werden kann ist es nicht sinnvoll einen statistischen Fehler zu bestimmen. In der Realität sind Messfehler für eine statistische Abweichung verantwortlich. Auch für die berechneten Suszeptibilitäten kann durch die Theoriewerte eine relative Abweichung bestimmt werden. Diese sind in Tabelle 6 für alle χ angegeben.

Tabelle 6: Relative Abweichung der Suszeptibilitäten.

Element	$\Delta\chi_U / \%$	$\Delta\chi_R / \%$
Nd ₂ O ₃	490±80	21±8
Dy ₂ O ₃	1000±500	8±18
Gd ₂ O ₃	100±80	13

Diese Abweichungen sind bei der Spannungsmessung zu groß und schliessen auf eine schlechte Messung. Zu dem sind zu jeder Probe nur drei Messwerte aufgenommen worden. Dies vergrößert den Einfluss jeder einzelnen Messung auf das gesamt Ergebnis. Da das Ablesen an dem Millivoltmeter oft Probleme verursacht sollten mehr Messdaten aufgenommen werden.

Literatur

- [1] Versuch Nr. 606. Messung der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen. TU Dortmund, Fakultät Physik. 2022.
- [2] 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/>.
- [3] 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/>.
- [4] Eric O. Lebigot. Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties. Version 2.4.6.1. URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/>.
- [5] 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/>.
- [6] Dineodymium Trioxide. URL: https://www.webelements.com/compounds/neodymium/dineodymium_trioxide.html (besucht am 23.06.2022).
- [7] Digadolinium Trioxide. URL: https://www.webelements.com/compounds/gadolinium/digadolinium_trioxide.html (besucht am 23.06.2022).
- [8] Didysprosium Trioxide. URL: https://www.webelements.com/compounds/dysprosium/didysprosium_trioxide.html (besucht am 23.06.2022).