

V606 - Messung der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen

Jan Herdieckerhoff
jan.herdieckerhoff@tu-dortmund.de

Karina Overhoff
karina.overhoff@tu-dortmund.de

Durchführung: 07.05.2019, Abgabe: 14.05.2019

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Ziel	3
2	Theorie	3
2.1	Suszeptibilität und Paramagnetismus	3
2.1.1	Magnetisierung	3
2.1.2	Paramagnetismus	3
2.1.3	Drehimpuls	3
2.1.4	Seltene-Erd-Verbindungen	4
2.1.5	Hundsche Regeln	4
2.1.6	Unterdrückung von Störspannungen mittels Selektivverstärker . . .	4
2.2	Berechnung der theoretischen Suszeptibilität	5
2.3	Berechnung der Suszeptibilität mittels Brückenspannung	6
2.4	Berechnung der Suszeptibilität mittels Abgleichbedingung	6
3	Durchführung	6
3.1	Untersuchung der Filterkurve des Selektivverstärkers	6
3.2	Suszeptibilität mittels Spannungsverhältnis bzw. Widerstandsverhältnis .	7
4	Auswertung	7
4.1	Einstellung des Selektivverstärkers	7
4.2	Theoriewerte für Suszeptibilität	10
4.3	Suszeptibilität mittels Spannungsverhältnis	11
4.4	Suszeptibilität mittels Widerstandsverhältnis	12
5	Diskussion	12
5.1	Berechnung der Güte	12
5.2	Suszeptibilität	12
5.2.1	$C_6O_{12}Pr_2$	12
5.2.2	Neodym(III)-oxid Nd_2O_3	12
5.2.3	Gadolinium(III)-oxid Gd_2O_3	13
5.2.4	Dysprosium(III)-oxid Dy_2O_3	13
5.3	Auffälligkeiten und Erklärungsversuche	13
5.4	Fazit	13
	Literatur	14

1 Ziel

Das Ziel dieses Versuchs ist es die Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen mit zwei unterschiedlichen Methoden sowie theoretisch zu bestimmen. Diese Substanzen werden Seltene-Erd-Verbindungen genannt.

2 Theorie

2.1 Suszeptibilität und Paramagnetismus

Im Folgenden werden zunächst für den Versuch relevante Dinge erklärt.

2.1.1 Magnetisierung

Die Magnetisierung \vec{M} ist die Änderung der magnetischen Flussdichte \vec{B} in Materie und entsteht durch atomare magnetische Momente. Sie ist abhängig von der magnetischen Feldstärke \vec{H} :

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

Dabei ist χ die Suszeptibilität, welche von der magnetischen Feldstärke H und der Temperatur T abhängt.

2.1.2 Paramagnetismus

Paramagnetismus tritt bei Atomen, die einen Drehimpuls besitzen, auf. Er entsteht durch die Orientierung der magnetischen Momente zu einem äußeren Feld. Die Ausrichtung ist durch thermische Bewegung gestört, weshalb der Paramagnetismus temperaturabhängig ist.

2.1.3 Drehimpuls

Der Gesamtdrehimpuls \vec{J} eines Atoms setzt sich hier nur aus dem Gesamtbahndrehimpuls und dem Gesamtspin zusammen. Die Gesamtdrehimpulsquantenzahl ist gegeben durch

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

Für die Summanden gilt

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

wobei L die Bahndrehimpulsquantenzahl und S die Spinquantenzahl ist.

2.1.4 Seltene-Erd-Verbindungen

Verbindungen, die Ionen Seltener Erden enthalten, sind stark paramagnetisch. Die Elektronenhülle dieser Atome muss also große Drehimpulse besitzen. Diese werden von inneren Elektronen erzeugt, weil der Effekt auch bei Ionen zu erkennen ist. Der Paramagnetismus Seltener Erden entsteht durch die 4f-Elektronen.

2.1.5 Hundsche Regeln

Die Anordnung der Elektronen in der un abgeschlossenen 4f-Schale und der resultierende Gesamtdrehimpuls \vec{J} werden durch die Hundschen Regel definiert.

- Die Spins \vec{s}_i summieren sich zum maximalen Gesamtspin, der nach dem Pauli-Prinzip möglich ist.
- Der maximale Drehimpuls ist die Summe der Bahndrehimpulse \vec{l}_i . Er muss mit dem Pauli-Prinzip und der ersten Regel verträglich sein.
- Es gilt $\vec{J} = \vec{L} - \vec{S}$, wenn die Schale weniger als halb voll und $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, wenn die Schale mehr als halb voll ist.

2.1.6 Unterdrückung von Störspannungen mittels Selektivverstärker

Um die Brückenspannung zu messen muss die Störspannung herausgefiltert werden. Dazu wird ein Selektivverstärker verwendet, weil die Brückenspannung eine monofrequente Spannung ist. Die Druchlassfrequenz ν_0 des Selektivverstärkers wird auf die Signalfrequenz gestellt. Frequenzen, die nah an der Frequenz ν_0 liegen, werden nicht herausgefiltert. Eine Filterkurve eines Selektivverstärkers ist in Abb. 1 zu sehen.

Die Fitkurve des Selektivverstärkers lässt sich als Cauchy-Verteilung betrachten. Damit hat die Kurve die Form

$$f(x) = a \frac{1}{\pi} \frac{s}{s^2 + (x - t)^2}. \quad (1)$$

Die Güte Q des Selektivverstärkers ist durch

$$Q = \frac{\nu_0}{\nu_+ - \nu_-} \quad (2)$$

definiert.

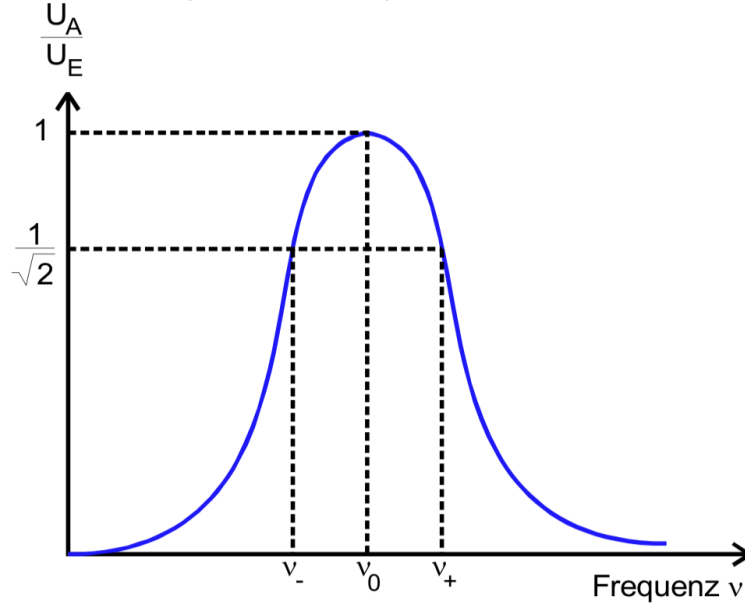


Abbildung 1: Filterkurve eines Selektivverstärkers. Die Frequenz ist gegen das Verhältnis von Ausgangs- und Eingangsspannung aufgetragen. Es sind die Durchlassfrequenz ν_0 sowie die Frequenzen, bei denen das Verhältnis der Spannungen $\frac{1}{\sqrt{2}}$ beträgt, eingetragen. [1]

2.2 Berechnung der theoretischen Suszeptibilität

Die Suszeptibilität kann durch

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

bestimmt werden. Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und N die Anzahl der Momente pro Volumeneinheit. N berechnet sich mit

$$N = 2 n_A \frac{\rho}{M}, \quad (4)$$

wobei n_A die Avogadrokonstante, ρ die Dichte des Stoffs und M die Molmasse des Stoffs ist.

Außerdem ist

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

das Bohrsche Magneton mit der Ladung e_0 und der Masse m_0 des Elektrons und dem Planckschen Wirkungsquantum \hbar . Der sogenannte Landé-Faktor ist als

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

definiert. Hier ist J wieder die Gesamtdrehimpulsquantenzahl, S die Spinquantenzahl und L die Bahndrehimpulsquantenzahl.

2.3 Berechnung der Suszeptibilität mittels Brückenspannung

Die Suszeptibilität kann mittels Induktivitätsmessung einer Spule bestimmt werden. Die Induktivität einer Zylinderspule ist durch

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

gegeben. Dabei ist n die Windungszahl, F die Querschnittsfläche und l die Länge der Spule. Die Induktivität einer Spule, die vollständig mit Materie gefüllt ist, unterscheidet sich um den Faktor μ_r . Der Querschnitt Q einer Probe im Inneren der Spule ist kleiner als der Querschnitt der Spule. Damit ändert sich die Induktivität insgesamt zu

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

Die Änderung der Induktivität ist also

$$\Delta L = \mu_0 \chi Q \frac{n^2}{l}.$$

Die Suszeptibilität kann mittels des Verhältnisses der Brückenspannung U_{Br} und der Speisespannung U_{Sp} bestimmt werden

$$\chi = 4 \frac{F}{Q} \frac{U_{Br}}{U_{Sp}}. \quad (5)$$

Dabei wird der Querschnitt der Probe folgendermaßen definiert

$$Q = \frac{M}{d\rho},$$

wobei M die Masse, d die Länge und ρ die Dichte der Probe ist.

2.4 Berechnung der Suszeptibilität mittels Abgleichbedingung

Nach dem Einführen einer Probe in eine Spule erhöht sich die Brückenspannung. Das Verhältnis aus dem Wert ΔR , um den der Widerstand R_3 korrigiert werden muss, und diesem Widerstand R_3 kann genutzt werden, um die Suszeptibilität zu bestimmen:

$$\chi = 2 \frac{\Delta R}{R_3} \frac{F}{Q}. \quad (6)$$

3 Durchführung

3.1 Untersuchung der Filterkurve des Selektivverstärkers

Bei einer Güte von $Q = 100$ wird die Filterkurve des Selektivverstärkers untersucht. Bei einer konstanten Eingangsspannung $U_E = 100$ mV wird die Ausgangsspannung U_A bei variierender Frequenz gemessen. Die Frequenz wird auf $\nu = 20$ kHz gestellt und in 1 kHz Schritten auf 40 kHz erhöht. In einem Bereich von plus und minus 1 kHz vom Spannungsmaximum wird noch einmal genauer in 0,1 kHz Schritten gemessen. Eine theoretische Filterkurve eines Selektivverstärkers ist in Abb. 1 dargestellt.

3.2 Suszeptibilität mittels Spannungsverhältnis bzw. Widerstandsverhältnis

Es wird die Schaltung aus Abb. 2 nachgebaut.

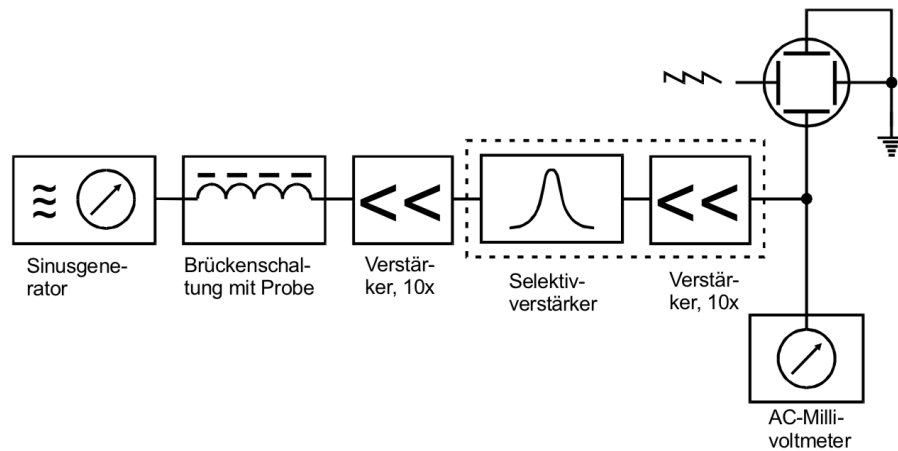


Abbildung 2: Schaltung zur Bestimmung der Suszeptibilität. [1]

Die Brückenspannung wird mittels der Widerstände auf ihr Minimum abgeglichen. Die Probe wird in die Brückenschaltung geschoben. Die jetzt angezeigte Brückenspannung wird aufgenommen. Anschließend wird die Brückenspannung mit dem Widerstand wieder auf ihr Minimum abgeglichen. Der Wert des Widerstandes wird ebenfalls aufgenommen. Das Ganze wird für alle vier Proben drei mal durchgeführt.

Aus der Änderung der Brückenspannung ΔU_{Br} bzw. aus der Änderung des Widerstandes ΔR kann die Suszeptibilität χ von Oxiden Seltener-Erd-Verbindungen bestimmt werden.

4 Auswertung

4.1 Einstellung des Selektivverstärkers

In Tabelle 1 sind die Frequenzen ν und die jeweils gemessenen Ausgangsspannungen U_A bei einer Eingangsspannung von $U_E = 100 \text{ mV}$ eingetragen. In Abb. 3 sind diese Werte gegeneinander aufgetragen.

Tabelle 1: Die Frequenz und die Ausgangsspannung bei einer Eingangsspannung $U_E = 100 \text{ mV}$.

f/kHz	U_A/mV
20,00	0,85
21,00	0,90
22,00	1,00
23,00	1,15
24,00	1,28
25,00	1,45
26,00	1,65
27,00	1,90
28,00	2,20
29,00	2,60
30,00	3,10
31,00	3,90
32,00	5,30
33,00	8,10
34,00	16,00
34,10	16,00
34,20	18,00
34,30	20,00
34,50	23,00
34,60	27,00
34,70	38,00
34,80	48,00
34,90	62,50
35,00	82,00
35,10	99,00
35,20	92,00
35,30	71,00
35,40	54,00
35,50	42,00
35,60	34,00
35,70	29,00
35,80	25,00
35,90	22,00
36,00	19,00
37,00	9,40
38,00	6,20
39,00	4,65
40,00	3,75

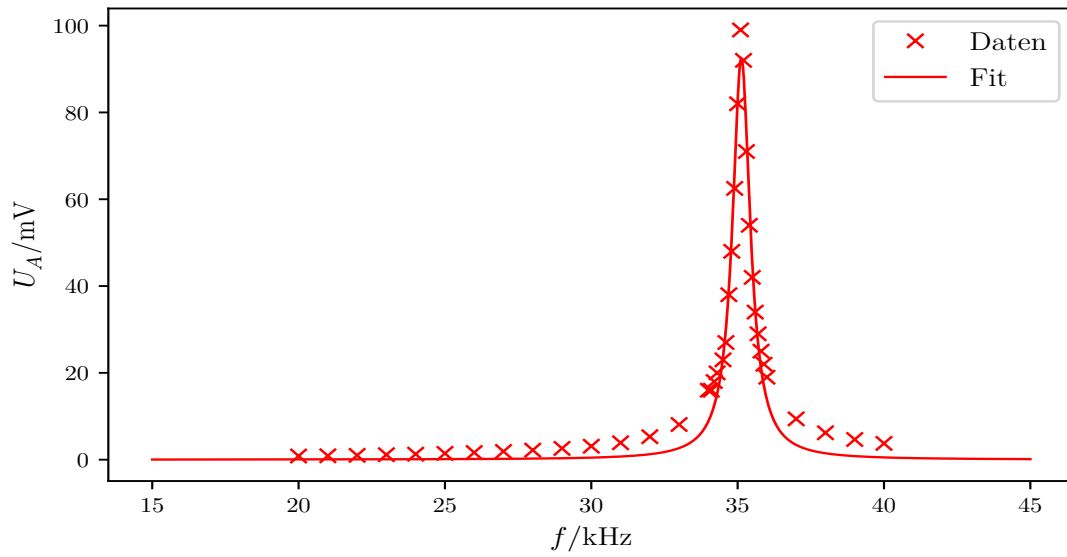


Abbildung 3: Die Filterkurve des Selektivverstärkers. Die Ausgangsspannung U_A ist gegen die Frequenz ν aufgetragen. Es sind die Daten und ein Fit eingetragen.

Der Fit wurde mit Gleichung (1) gefittet. Die Werte, die sich daraus ergeben, sind

$$a = (106,38 \pm 2,89) \text{ mV kHz}$$

$$s = (0,37 \pm 0,02) \text{ kHz}$$

$$t = (35,13 \pm 0,01) \text{ kHz}.$$

Aus der Tabelle lassen sich der Wert ν_0 und die beiden Werte ν_- und ν_+ ungefähr ablesen. Da das Maximum bei 99 mV liegt, liegen die anderen beiden Frequenzen auf der Höhe von 70,004 mV. Die Werte ergeben sich zu

$$\nu_0 = 35,1 \text{ kHz}$$

$$\nu_- = 34,95 \text{ kHz}$$

$$\nu_+ = 35,3 \text{ kHz}.$$

Daraus lässt sich mit Gleichung (2) erkennen, dass die Güte den Wert

$$Q_{\text{exp}} = 100,286$$

hat.

Der gegebene Wert für Q liegt bei

$$Q = 100.$$

4.2 Theoriewerte für Suszeptibilität

Für die verschiedenen Stoffe haben sich aufgrund der verschiedenen Elemente und Zusammensetzungen auch verschiedene Werte für die Suszeptibilität ergeben. Die Werte, die zur Berechnung nötig waren, sind die Temperatur T , die als Raumtemperatur von 20 °C angenommen wurde, was einem Wert von 293,15 K entspricht.

Die Anzahl der Momente N wurde mit der Formel (4) berechnet. Dafür benötigte man die Dichte ρ und die Molmasse M . Um Q_{real} zu bestimmen, benötigt man auch noch die tatsächliche Masse der jeweiligen Stoffe. Alle drei Werte sind in Tab. 2 eingetragen.

Tabelle 2: Die Masse der Probe, die Dichte des Probenmaterials und die Molmasse. Für den ersten Stoff wurde dabei angenommen, dass die Dichte näherungsweise dieselbe ist, wie die Dichte der Probe. Die Dichte wurde hierbei mit dem Volumen und der angegebenen Probenmasse bestimmt. Für die anderen Stoffe war die Dichte in der Anleitung gegeben.

Stoffe	m / g	$\rho_W / \frac{kg}{m^3}$	$M / \frac{g}{mol}$
$C_6O_{12}Pr_2$	7,87	978,55	545,87
Gd_2O_3	14,08	6400,00	373,00
Nd_2O_3	9,00	7240,00	362,50
Dy_2O_3	14,38	7800,00	336,48

Für den Stoff Nd_2O_3 ergibt sich die konkrete Rechnung des Landé-Faktors g_J folgendermaßen:

$$\begin{aligned}
 g_J &= \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \\
 &= \frac{3 \cdot 4,5 \cdot (4,5 + 1) + 1,5 \cdot (1,5 + 1) - 6 \cdot (6 + 1)}{2 \cdot 4,5 \cdot (4,5 + 1)} \\
 &= 0,73.
 \end{aligned}$$

Der Wert für S ergibt sich, da wir 3 Elektronen auf der 4f Schale haben, die sich nach der ersten Hundschen Regel erstmal alle parallel ausrichten und sich somit zu einem Spin von $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$ ergeben. Nach der zweiten Regel dürfen sie nicht den gleichen Drehimpuls l besitzen. So ergibt sich, dass $L = 3 + 2 + 1$ ist.

Die anderen drei Werte lassen sich analog ermitteln. In Tab. 3 befinden sich die Werte für L , S und J . Daneben stehen jeweils die Werte, die sich für g_J ergeben.

Tabelle 3: Der maximale Drehimpuls L , der Gesamtspin S und der Gesamtdrehimpuls J ergeben sich zum Landé-Faktor g_J für die vier verschiedenen Elemente.

Stoffe	L	S	J	g_J
$C_6O_{12}Pr_2$	5,00	1,00	4,00	0,80
Gd_2O_3	0,00	3,50	3,50	2,00
Nd_2O_3	6,00	1,50	4,50	0,73
Dy_2O_3	5,00	2,50	7,50	1,33

Die Werte für die Suszeptibilität, die mittels Gleichung (3) berechnet werden können, ergeben sich für die jeweiligen Stoffe zu folgenden Werten

$$\begin{aligned}\chi_{C_6O_{12}Pr_2} &= 24,6 \cdot 10^{-5} \\ \chi_{Gd_2O_3} &= 1158,9 \cdot 10^{-5} \\ \chi_{Nd_2O_3} &= 280,3 \cdot 10^{-5} \\ \chi_{Dy_2O_3} &= 2816,6 \cdot 10^{-5}.\end{aligned}$$

4.3 Suszeptibilität mittels Spannungsverhältnis

In Tab. 4 sind die Spannungsdifferenzen vor und nach dem Einlegen der Probe und daneben die Widerstandsdifferenzen beim gleichen Vorgang für die verschiedenen Elemente aufgelistet.

Tabelle 4: Die Differenz der Spannungen vor und nach Einfügen des Stoffs und die Differenz zwischen den Widerständen.

Stoffe	U / μV	R / $m\Omega$
$C_6O_{12}Pr_2$	$1,2 \pm 0,6$	$53 \pm 24,0$
Gd_2O_3	$72,3 \pm 0,5$	$777 \pm 13,0$
Nd_2O_3	$2,3 \pm 0,6$	$85 \pm 8,0$
Dy_2O_3	$159,0 \pm 2,1$	$1528 \pm 13,0$

Die Werte für die Suszeptibilität, die mittels Gleichung (5) berechnet werden können, ergeben sich für die jeweiligen Stoffe zu folgenden Werten

$$\begin{aligned}\chi_{C_6O_{12}Pr_2} &= (1,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-5} \\ \chi_{Gd_2O_3} &= (268,0 \pm 1,7) \cdot 10^{-5} \\ \chi_{Nd_2O_3} &= (15 \pm 4) \cdot 10^{-5} \\ \chi_{Dy_2O_3} &= (703 \pm 9) \cdot 10^{-5}.\end{aligned}$$

4.4 Suszeptibilität mittels Widerstandsverhältnis

Mit Gleichung (6) und den Werten aus Tab. 4 wird die Suszeptibilität der Proben bestimmt. Es ergeben sich die Werte

$$\begin{aligned}\chi_{C_6O_{12}Pr_2} &= (18 \pm 8) \cdot 10^{-5} \\ \chi_{Gd_2O_3} &= (980 \pm 17) \cdot 10^{-5} \\ \chi_{Nd_2O_3} &= (190 \pm 18) \cdot 10^{-5} \\ \chi_{Dy_2O_3} &= (2302 \pm 20) \cdot 10^{-2}.\end{aligned}$$

5 Diskussion

5.1 Berechnung der Güte

Die relative Abweichung des berechneten Wertes für die Güte zum erwarteten Gütewert beträgt 0,29 %.

5.2 Suszeptibilität

5.2.1 $C_6O_{12}Pr_2$

Bei $C_6O_{12}Pr_2$ handelt es sich um eine Verbindung von Kohlenstoff, Sauerstoff und Praseodym.

Der relative Fehler der Suszeptibilität für $C_6O_{12}Pr_2$ bei der Berechnung mit dem Spannungsverhältnis beträgt 50 %. Die Abweichung des gemessenen Wertes zum Theoriewert mit dem Spannungsverhältnis beträgt 95,12 %.

Bei der Berechnung mit dem Widerstandsverhältnis beträgt der relative Fehler 44,4 %. Die Abweichung des Wertes zum theoretischen Wert beträgt 26,8 %.

Grund für die große Abweichung könnte hier sein, dass die Dichte des Stoffs für die Berechnung nicht bekannt war und näherungsweise mit der Dichte der Probe gerechnet wurde. Dafür passen vor allem die Werte beim Widerstandsverhältnis ziemlich gut zum Theoriewert.

5.2.2 Neodym(III)-oxid Nd_2O_3

Der relative Fehler der Suszeptibilität für Nd_2O_3 bei der Berechnung mit dem Spannungsverhältnis beträgt 26,67 %. Die Abweichung des gemessenen Wertes zum Theoriewert mit dem Spannungsverhältnis beträgt 94,65 %.

Bei der Berechnung mit dem Widerstandsverhältnis beträgt der relative Fehler 9,47 %. Die Abweichung des Wertes zum theoretischen Wert beträgt 32,21 %.

5.2.3 Gadolinium(III)-oxid Gd_2O_3

Der relative Fehler der Suszeptibilität für Gd_2O_3 bei der Berechnung mit dem Spannungsverhältnis beträgt 0,63 %. Die Abweichung des gemessenen Wertes zum Theoriewert mit dem Spannungsverhältnis beträgt 76,87 %.

Bei der Berechnung mit dem Widerstandsverhältnis beträgt der relative Fehler 1,73 %. Die Abweichung des Wertes zum theoretischen Wert beträgt 15,44 %.

5.2.4 Dysprosium(III)-oxid Dy_2O_3

Der relative Fehler der Suszeptibilität für Dy_2O_3 bei der Berechnung mit dem Spannungsverhältnis beträgt 1,28 %. Die Abweichung des gemessenen Wertes zum Theoriewert mit dem Spannungsverhältnis beträgt 75,04 %.

Bei der Berechnung mit dem Widerstandsverhältnis beträgt der relative Fehler 0,87 %. Die Abweichung des Wertes zum theoretischen Wert beträgt 18,27 %.

5.3 Auffälligkeiten und Erklärungsversuche

Die Ergebnisse für die Berechnung mittels Spannungsverhältnis lagen alle weit entfernt von den Theoriewerten. Dafür kann es verschiedene Gründe geben. Zum einen wäre es möglich, dass irgendwo ein Fehler mit den Einheiten unterlaufen ist. Auffällig ist nämlich, dass die Werte alle um einen ähnlichen Faktor abweichen.

Die Ergebnisse der Widerstände waren etwas besser. Man könnte die Ergebnisse vielleicht noch verbessern, indem man den Widerstand exakter als nur in fünf Milliohm Schritten misst. Ansonsten war auch hier bei allen Messungen eine ähnlich große Abweichung zu erkennen, die aber trotzdem noch deutlich geringer war als bei der Messung der Spannungen. Gründe dafür könnten Innenwiderstände und Verlust durch Wärme sein. Je größer die Suszeptibilität der jeweiligen Probe war, desto besser stimmten die experimentellen Ergebnisse mit den Theoriewerten überein. Das lässt vermuten, dass die Messgeräte für kleine Suszeptibilitäten vielleicht nicht exakt genug gemessen haben. Tatsächlich sah man bei einigen Messungen kaum Abweichungen zwischen der Messung mit und der Messung ohne Probe.

5.4 Fazit

Positiv ist, dass die Größenordnung der Ergebnisse zumindest mit den Theoriewerten übereinstimmt. Auch eine gewisse Proportionalität konnte erkannt werden, obwohl die Werte nicht wirklich gut mit den erwarteten Ergebnissen übereinstimmten.

Literatur

- [1] TU Dortmund. *Versuch 606 - Messung der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen*. 2019.
- [2] 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/>.
- [3] Eric Jones, Travis E. Oliphant, Pearu Peterson u. a. „SciPy: Open source scientific tools for Python“. Version 0.16.0. In: (). URL: <http://www.scipy.org/>.
- [4] Eric O. Lebigot. „Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties“. Version 2.4.6.1. In: (). URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/>.
- [5] 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/>.
- [6] „Rechner für Molare Masse, Molekulargewicht und Elementare Zusammensetzung“. In: (2019). URL: <https://de.webqc.org/molecular-weight-of-C6012pr2.html>.