

UNIVERSITÄT ZU KÖLN

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT



PRAKTIKUM B

Lernkarten zu B2.4

Magnetisierung eines Ferrits

CATHERINE TRAN
CARLO KLEEFISCH
OLIVER FILLA

Contents

| | | |
|----------|---|----------|
| 1 | Theoretische Grundlagen | 3 |
| 1.1 | Grundlagen des Magnetismus | 3 |
| 1.1.1 | Magnetismus | 3 |
| 1.1.2 | magnetische Flussdichte | 3 |
| 1.1.3 | Magnetisierung | 3 |
| 1.1.4 | magnetische Feldstärke | 4 |
| 1.1.5 | magnetische Feldkonstante | 4 |
| 1.1.6 | Permeabilität | 4 |
| 1.1.7 | Suszeptibilität | 5 |
| 1.1.8 | magnetisches Dipolmoment | 6 |
| 1.2 | ohne Ordnungsphänomene | 6 |
| 1.2.1 | Bahnmagnetismus und Spinmagnetismus | 6 |
| 1.2.2 | gyromagnetisches Verhältnis | 6 |
| 1.2.3 | Lande-Faktor | 7 |
| 1.2.4 | Bohr'sches Magneton | 7 |
| 1.2.5 | Diamagnetismus | 7 |
| 1.2.6 | Paramagnetismus | 7 |
| 1.3 | mit Ordnungsphänomenen | 8 |
| 1.3.1 | magnetische Ordnung | 8 |
| 1.3.2 | magnetische Anisotropie | 8 |
| 1.3.3 | Ferromagnetismus | 9 |
| 1.3.4 | Domänen / Weiß'sche Bezirke | 9 |
| 1.3.5 | Hysteresekurve | 9 |
| 1.3.6 | Temperaturabhängigkeit | 10 |
| 1.3.7 | Phasenübergänge | 10 |
| 1.4 | Entmagnetisierung | 10 |
| 1.4.1 | Entmagnetisierungsfaktor | 11 |
| 1.4.2 | gescherte Hystereseschleife | 11 |

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Grundlagen des Magnetismus

1.1.1 Magnetismus

Das Phänomen des Magnetismus hängt wesentlich von der Quantenmechanik ab, da sich das magnetische Moment eines Systems klassisch nicht erklären lässt.¹ Die Erzeuger des Magnetfeldes sind bewegte elektrische Ladungen bzw. Ströme.

Die wichtigsten Größen sind die magnetische Feldstärke \vec{H} , die magnetische Flussdichte \vec{B} und die Magnetisierung \vec{M} .

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.1)$$

1.1.2 magnetische Flussdichte

element A hindurch tritt. Sie wird aus dem Vektorpotential \vec{A} hergeleitet.

$$B = \frac{d\Phi}{dA} \quad (1.2)$$

Im Allgemeinen wird die magnetische Flussdichte durch die magnetische Feldkonstante μ_0 , die magnetische Feldstärke \vec{H} und die Magnetisierung \vec{M} beschrieben.

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot (\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.3)$$

Für kleine Feldstärken kann man dies linear mit der Permeabilität μ annähern. Dies ist z.B. bei Paramagneten oder Diamagneten anwendbar.

$$\vec{B} = \mu \cdot \vec{H} \quad (1.4)$$

1.1.3 Magnetisierung

Die Magnetisierung \vec{M} charakterisiert den magnetischen Zustand eines Materials. Sie ist ein Vektorfeld, das die Dichte von (permanenten oder induzierten) magnetischen Dipolen in einem magnetischen Material beschreibt und berechnet sich als das magnetische Dipolmoment \vec{m} pro Volumen V . Weiterhin beschreibt sie die Dichte desselben.

$$\vec{M} = \frac{d\vec{m}}{dV} \quad (1.5)$$

$$\vec{M} = \frac{\vec{\mu}}{V} \quad (1.6)$$

¹Quelle: Kittel, Einführung in die Festkörperphysik

In einem Festkörper ist die Magnetisierung die Summe aller magnetischen Dipolmomente \vec{m} .

Die Magnetisierung beschreibt den Zusammenhang zwischen der magnetischen Flussdichte \vec{B} und der magnetischen Feldstärke \vec{H} mithilfe der magnetischen Feldkonstante μ_0 .

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot (\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.7)$$

1.1.4 magnetische Feldstärke

Die magnetische Feldstärke \vec{H} , auch als magnetische Erregung bezeichnet, ordnet als vektorielle Größe jedem Raumpunkt eine Stärke und Richtung des durch die magnetische Spannung erzeugten Magnetfeldes zu. Die SI-Einheit der magnetischen Feldstärke ist Ampere pro Meter.

Oft benutzt man stattdessen die magnetische Flussdichte \vec{B} , die über die magnetische Feldkonstante μ_0 und die Magnetisierung \vec{M} ermittelt wird.

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot (\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.8)$$

1.1.5 magnetische Feldkonstante

Die magnetische Feldkonstante μ_0 , auch magnetische Permeabilität des Vakuums oder Induktionskonstante, ist eine physikalische Konstante, die eine Rolle bei der Beschreibung von Magnetfeldern spielt. Sie gibt das Verhältnis der magnetischen Flussdichte zur magnetischen Feldstärke im Vakuum an. Der Kehrwert der magnetischen Feldkonstanten tritt mit einem Vorfaktor 4π als Proportionalitätskonstante im magnetostatischen Kraftgesetz auf.

$$\mu_0 \approx 4\pi \cdot 1.0 \cdot 10^{-7} \frac{\text{N}}{\text{A}^2} \quad (1.9)$$

$$\mu_0 \approx 4\pi \cdot 1.0 \cdot 10^{-7} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}} \quad (1.10)$$

Die Einheit der magnetischen Feldkonstante ist Newton pro Quadratmeter.

1.1.6 Permeabilität

Die magnetische Permeabilität μ beschreibt die Ordnung der magnetischen Momente und bestimmt die Magnetisierung eines Materials in einem äußeren Magnetfeld. Es bestimmt daher die Durchlässigkeit von Materie für magnetische Felder und ist das Verhältnis der magnetischen Flussdichte B zur magnetischen Feldstärke H .

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (1.11)$$

Wenn keine Magnetisierung vorliegt, dann ist die Permeabilität identisch mit der magnetischen Feldkonstante μ_0 , die deshalb auch als *magnetische Permeabilität des Vakuums* bezeichnet wird. Ansonsten wird sie mit der Permeabilitätszahl μ_r ermittelt, die durch die Suszeptibilität χ beschrieben wird.

$$\mu = \mu_0 \mu_r \quad (1.12)$$

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi) \quad (1.13)$$

1.1.7 Suszeptibilität

Die Suszeptibilität χ ist eine dimensionslose Größe, welche die Magnetisierbarkeit von Materie beschreibt. Sie beschreibt die Änderung der Magnetisierung \vec{M} durch die Änderung der magnetischen Feldstärke \vec{H} .

$$\chi = \frac{dM}{dH} \quad (1.14)$$

Paramagnetische Stoffe haben eine positive Suszeptibilität, während diamagnetische Stoffe eine negative Suszeptibilität haben.

Falls die Feldstärke \vec{H} und die Magnetisierung \vec{M} parallel sind, kann die magnetische Flussdichte \vec{B} mithilfe der Suszeptibilität χ beschrieben werden.

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot (1 + \chi) \cdot \vec{H} \quad (1.15)$$

Bei konstanter Magnetisierung M kann die Suszeptibilität χ als Quotient beschrieben werden, wobei H der Betrag der Feldstärke zur Sättigungsmagnetisierung M ist.

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (1.16)$$

scheinbare Suszeptibilität Falls beispielsweise ein Luftspalt im Medium vorliegt, müssen die effektive Feldstärke H_E im Kern und die Feldstärke H_L um Luftspalt betrachtet werden. Daher gibt es eine *scheinbare Suszeptibilität* χ_{Schein} und eine *wahre Suszeptibilität* χ_{wahr} . Nur die wahre Suszeptibilität χ_{wahr} wirkt auf das effektiv im Medium wirkende Feld H_E .

$$\chi_{\text{Schein}} = \frac{M}{H} \quad (1.17)$$

$$\chi_{\text{wahr}} = \frac{M}{H_E} \quad (1.18)$$

1.1.8 magnetisches Dipolmoment

Das magnetische Dipolmoment $\vec{\mu}$ tritt auf, wenn elektrische Ladungen sich auf Kreisbahnen bewegen. Es lässt sich über das auf einen magnetischen Dipol wirkende Drehmoment $\vec{\tau}$ in einem Magnetfeld \vec{B} definieren.

Für eine ebene Leiterschleife ist es folgendermaßen beschrieben. Damit ist das Dipolmoment $\vec{\mu}$ parallel zum Drehimpuls \vec{L} .

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (1.19)$$

Die Magnetisierung beschreibt die Dichte des magnetischen Momentes.

1.2 ohne Ordnungspänomene

1.2.1 Bahnmagnetismus und Spinmagnetismus

Besitzt ein Teilchen sowohl ein Bahndrehimpuls \vec{L} als auch einen Spin \vec{S} , so lässt sich das gesamte magnetische Moment \vec{m} dieses Teilchens ausdrücken als:

$$\vec{m} = \vec{m}_l + \vec{m}_s \quad (1.20)$$

Alternativ sind das magnetische Moment \vec{m} und der Gesamtdrehimpuls \vec{J} über das gyromagnetische Verhältnis γ miteinander verknüpft.

Bahnmagnetismus Bahnmagnetismus beschreibt das magnetische Moment \vec{m}_l eines Teilchens aufgrund seiner Bahnbewegung durch den Bahndrehimpuls. Analog gibt es Spinmagnetismus.

Spinmagnetismus Spinmagnetismus beschreibt analog zum Bahnmagnetismus das magnetische Moment \vec{m}_s eines Teilchens aufgrund seines Spins.

1.2.2 gyromagnetisches Verhältnis

Das magnetische Moment \vec{m} und der Gesamtdrehimpuls \vec{J} sind über das gyromagnetische Verhältnis γ miteinander verknüpft. Dabei wird γ durch das Planck'sche Wirkungsquantum \hbar , das Bohr'sche Magneton μ_B und den Lande-Faktor g bestimmt.

$$\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar} \quad (1.21)$$

$$\vec{m} = \gamma \vec{J} \quad (1.22)$$

Besitzt ein Teilchen sowohl ein Bahndrehimpuls \vec{L} als auch einen Spin \vec{S} , so lässt sich das gesamte magnetische Moment \vec{m} durch Bahnmagnetismus und Spinmagnetismus darstellen.

$$\vec{m} = \vec{m}_l + \vec{m}_s \quad (1.23)$$

1.2.3 Lande-Faktor

Der Lande-Faktor g bestimmt das gyromagnetische Verhältnis γ .

Für ein Elektron ist der Lande-Faktor g durch den Gesamtdrehimpuls J , den Spin S und den Bahndrehimpuls L bestimmt. Im Falle reinen Spinmagnetismus gilt $g_s \approx 2$, ebenso bei reinem Bahnmagnetismus.

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) + L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.24)$$

Die einzelnen Terme, z.B. $J(J+1)$, sind proportional zu dem Erwartungswert der quadrierten Drehimpulsoperatoren, in diesem Beispiel \hat{J}^2 .

1.2.4 Bohr'sches Magneton

Das Bohr'sche Magneton μ_B beschreibt das magnetische Moment, das ein Elektron durch seine Rotation um den Atomkern erzeugt. Seine Einheit ist Energie pro Tesla.

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (1.25)$$

$$\mu_B \approx 5.788 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{T}} \quad (1.26)$$

$$\mu_B \approx 9.274 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}} \quad (1.27)$$

1.2.5 Diamagnetismus

Ein diamagnetischer Festkörper besitzt keine inneren magnetischen Momente. Durch ein äußeres Magnetfeld werden aber magnetische Momente im Festkörper induziert. Diese sind aufgrund der Lenz'schen Regel dem induzierenden Magnetfeld entgegengesetzt, weshalb die magnetische Suszeptibilität von diamagnetischen Festkörpern μ_{dia} negativ ist.

Für Isolatoren ist μ_{dia} außerdem von der Temperatur des Isolators unabhängig.

Perfekter Diamagnetismus ist bei Supraleitern zu finden. Diese weisen eine magnetische Suszeptibilität von $\chi_{\text{supra}} = -1$ auf.

Deshalb wird sich ein beweglicher Diamagnet in einem inhomogenen Magnetfeld aus diesem herausbewegen, was einen Unterschied zu Paramagneten darstellt.

1.2.6 Paramagnetismus

In einem paramagnetischen Festkörper liegen innere magnetische Dipolmomente vor, welche z.B. durch Spin und Bahndrehimpuls der Elektronen herrühren. Diese wechselwirken allerdings nicht miteinander, wodurch sie nur in einem äußeren Magnetfeld in Richtung des Feldes ausgerichtet werden. Die magnetische Suszeptibilität χ_{para} eines paramagnetischen Festkörpers ist daher positiv.

Langevin-Paramagnetismus Der Langevin-Paramagnetismus liefert Beschreibungen für paramagnetische Isolatoren. Die magnetische Suszeptibilität χ_{langevin} dieser ist durch das Curie-Gesetz durch die Curie-Konstante C und die Temperatur T beschrieben.

$$\chi_{\text{langevin}} = \frac{C}{T} \quad (1.28)$$

Pauli-Paramagnetismus Der Pauli-Paramagnetismus beschreibt die Eigenschaften von paramagnetischen Metallen. Die magnetische Suszeptibilität χ_{pauli} eines solchen Metalle ist konstant.

$$\chi_{\text{pauli}} = \text{const} \quad (1.29)$$

Hier tritt keine Temperaturabhängigkeit mehr auf, da aufgrund der Fermi-Statistik nur grob $\frac{T}{T_F}$ Elektronen in einem Energieintervall um die Fermi-Energie ihre Energie ändern können, wobei T_f die Fermi-Temperatur ist. Dadurch stellt sich ein temperaturabhängiger Beitrag $\frac{C}{T} \frac{T}{T_F} = \frac{C}{T_F}$ ein.

Der Pauli-Paramagnetismus ist deutlich schwächer als der Langevin-Paramagnetismus.

$$\frac{\chi_{\text{pauli}}}{\chi_{\text{langevin}}} \propto \frac{T}{T_F} \ll 1 \quad (1.30)$$

1.3 mit Ordnungsphänomenen

1.3.1 magnetische Ordnung

Die magnetische Ordnung wird durch die Austauschwechselwirkung verursacht.

Die Austauschwechselwirkung bestimmt die magnetischen Eigenschaften von Festkörpern. Sie ist eine Kombination der Coulomb-Wechselwirkung und der Paulirepulsion.

Wenn sich die Orbitale zweier Atome überlagern, bestimmt das Pauli-Prinzip, ob sich Elektronen in diesem Bereich aufhalten dürfen: Haben die Elektronen den gleichen Spin, dann dürfen sie es nicht. Daher kann es energetisch sinnvoll sein, dass magnetische Dipolmomente miteinander wechselwirken.

Unterhalb der Curie-Temperatur ist die Austauschwechselwirkung stark genug, um die magnetischen Momente miteinander wechselwirken zu lassen, dann handelt es sich um einen Ferromagneten. Oberhalb der Curie-Temperatur überwiegen thermische Bewegungen, die diese Wechselwirkung stören, dann handelt es sich um einen Paramagneten.

1.3.2 magnetische Anisotropie

Anisotropie ist die Eigenschaft eines Material, die von der Ausrichtung der magnetischen Drehmomenten abhängt. Dabei bezeichnet man die energetisch günstigere Ausrichtung als *Achse leichter Magnetisierung*. Die Kristallstruktur bestimmt über die Art

der Anisotropie. Man unterscheidet zwischen Formanisotropie, Spannungsanisotropie und Kristallanisotropie.

Im Allgemeinen ist Anisotropie die Richtungsabhängigkeit einer Eigenschaft oder eines Vorgangs.

1.3.3 Ferromagnetismus

Bei Ferromagnetismus richten sich die magnetische Momente parallel zueinander aus. Im *ferrimagnetischen* Material dagegen sind die Momente abwechselnd antiparallel zueinander ausgerichtet, dennoch heben sich die Beträge nicht auf wie in einem *antiferromagnetischen* Material.

1.3.4 Domänen / Weiß'sche Bezirke

Weiß'sche Bezirke sind Bereiche mit gleichartiger Magnetisierungsausrichtung. Der Grenzbereich zwischen zwei Weiß'schen Bezirken nennt man *Bloch-Wand*. Auch wenn kein äußeres Magnetfeld angelegt ist, existieren vereinzelte Bereiche mit parallelen Spins, die man *Domänen* nennt.

Legt man nun ein Magnetfeld an, verschmelzen kleine Domänen zu größeren und die Magnetisierung des Stoffes ist messbar. Bei kleiner Feldstärke findet reversible *Wandverschiebungen* statt.

Schaltet man die Feldstärke hoch, finden sogenannte *Barkhausen-Sprünge* statt. Hierbei ändert sich die Ausrichtung aller magnetischen Momente ganzer Weiß'scher Bezirke schlagartig, so dass es zu einer deutlichen Änderung in der Magnetisierungskurve kommt. Dies geschieht, wenn Defekte in Kristallen zunächst nicht von der Verschiebung der Bloch-Wände betroffen sind. Sind sie fast umringt, so schließt sich die Domäne um den Defekt, wodurch die Magnetisierung sprunghaft ansteigt.

Kurz vor der Sättigung finden *Rotationsprozesse* statt, wo dann alle magnetischen Momente in Richtung des äußeren Feldes zeigen.

1.3.5 Hysteresekurve

Die Hysteresekurve beschreibt das Verhalten eines Materials im äußeren Magnetfeld.

Die Kurve startet im Ursprung und steigt (durch *Wandverschiebungen*) leicht an, dreht man das Feld auf, wird die Kurve wegen der *Barkhausen-Sprünge* steiler. Bei größeren werdenden Feldstärken verläuft sie durch die Rotation wieder flacher zu. Dann findet die *Sättigung* statt, wo die maximale Magnetisierung erreicht ist. Diese Kurve bezeichnet man als *Neukurve*.

Entfernt man das Magnetfeld bzw. schaltet man es ab, sinkt die Magnetisierung nicht automatisch auf null, sondern eine Restmagnetisierung bleibt übrig, sogenanntes *Remanenz*.

Sollt auch diese verschwinden, muss man ein negatives Feld anlegen und die *Koerzitivfeldstärke* erreichen, der Stoff ist dann vollständig entmagnetisiert. Wird die Feldstärke weiter erhöht, magnetisiert der Stoff in die entgegengesetzte Richtung, bis die Sättigung wieder auftritt.

Die *Kommutierungskurve* ist die Verbindungskurve der Hystereseschleifen-Umkehrpunkte. Die Fläche, die die Hystereseurve umschließt, entspricht dem Energiegehalt, das erbracht werden muss, messbar als Wärme.

Anhand der Hysterese kann man erkennen ob eine Probe weichmagnetisch oder hartmagnetisch ist. *Weichmagnetische* Materialien haben eine kleine Koerzitivfeldstärke und eine hohe Sättigungsmagnetisierung, sie sind also leicht zu magnetisieren. Man verwendet diese oft für Transformatoren und Sensoren.

Hartmagnetische Materialien dagegen haben eine große Koerzitivfeldstärke und einen niedrigen Sättigungspunkt. Sie sind schwer zu magnetisieren, daher baut man daraus oft Dauermagnete.

1.3.6 Temperaturabhängigkeit

Magnetische Eigenschaften hängen von der Temperatur ab. Steigt diese, dann nimmt die Permeabilität ab, also die Ordnung der magnetische Momente. Durch Erhöhung der Temperatur fügt man dem System Energie zu und die Austauschwechselwirkung wird dadurch schwächer, bis sie irgendwann komplett überwunden wird. Dieser Punkt nennt man *Curie-Temperatur*, nur unter diese ist ein ferromagnetischer Stoff einsetzbar. Ab der Curie-Temperatur zeigt der Stoff paramagnetische Verhalten.

1.3.7 Phasenübergänge

Ordnungsparameter beschreibt den Zustand eines System beim *Phasenübergang*.

Bei Ferromagneten ist der Parameter die Magnetisierung. Beträgt der Parameter Null, so ist das System völlig ungeordnet. Verläuft ein Phasenübergang sprunghaft (z.B. vom Wasser zu Eis), klassifiziert man ihn als *Übergang 1. Ordnung*. Ist der Verlauf kontinuierlich (z.B. von ferromagnetisch zu paramagnetisch) spricht man von einem *Übergang 2. Ordnung*.

Hierbei sind sprunghaft und kontinuierlich wie folgt definiert. Die 1. partielle Ableitung der Enthalpie $G(T, p)$ nach der Temperatur T ist unstetig bzw. stetig.

Latente Wärme ist die Wärme, die dazu führt, dass ein Stoff seinen Aggregatzustand ändert, sie führt deshalb nicht zu einer Temperaturerhöhung.

1.4 Entmagnetisierung

Laufen die Feldlinien eines äußeren Magnetfeldes durch die Flächen eines Kristalls, so induzieren sie magnetische Dipolmomente in diesem. Diesen kann man einen magnetischen Nordpol und einen magnetischen Südpol zuweisen.

Nach der Lenz'schen Regel wirkt das auf diese Weise induzierte Magnetfeld dem äußeren Feld entgegen. Dadurch wird das äußere Feld abgeschwächt, daher nennt man das induzierte Feld auch *Entmagnetisierungsfeld*.

Soll das Entmagnetisierungsfeld das innere Magnetfeld komplett auslöschen, ist es proportional zur Magnetisierung. Den Proportionalitätsfaktor nennt man dann Entmagnetisierungsfaktor.

1.4.1 Entmagnetisierungsfaktor

Um einen Stoff mit der Magnetisierung M zu entmagnetisieren, muss ein Entmagnetisierungsfeld H_{ent} angelegt werden. Der Entmagnetisierungsfaktor N ist der Proportionalitätsfaktor, der den Zusammenhang zwischen dem Entmagnetisierungsfeld H_{ent} und der Magnetisierung M eines Materials beschreibt.

$$N \equiv \frac{H_{\text{ent}}}{M} \quad (1.31)$$

Um die Entmagnetisierung zu erreichen, ohne die interne Magnetisierung M zu verändern, muss das magnetische Feld H_E aus dem Medium in die Luft verdrängt werden. Dazu kann ein Luftspalt im Medium erzeugt werden. Das Magnetfeld H_L im Luftspalt wird um den Betrag erhöht, um den das Feld H_E im Medium verringert wird.

Dies lässt sich mit einem Ringkern besonders gut realisieren. Für einen Ringkern mit einer mittleren Länge l und einem Luftspalt der Länge $l_L \ll l$ kann der Entmagnetisierungsfaktor N folgendermaßen bestimmt werden.

$$N = \frac{l_L}{l} \quad (1.32)$$

1.4.2 gescherte Hystereseschleife

Es werde ein Ringkern mit einem Luftspalt durch ein äußeres Magnetfeld H entmagnetisiert, ohne die innere Magnetisierung M zu verändern. Dazu muss das Magnetfeld H um ein Entmagnetisierungsfeld H_{ent} erhöht werden, um das innere Magnetfeld H_E des Kerns zu negieren. Die benötigte Stärke von H_{ent} hängt von der Breite des Luftspalts ab, was aus dem Entmagnetisierungsfaktor N hervorgeht.

In einem Ringkern ohne Luftspalt entspricht die Stärke des äußeren Magnetfeldes H der des inneren Magnetfeldes H_E . Mit einem Luftspalt steigt H an, somit wird die Hystereseschleife nach außen geschert. Daher lässt sich das Entmagnetisierungsfeld H_{ent} durch die Scherung der Hystereseschleife bestimmen.

$$H_{\text{ent}} = H - H_E \quad (1.33)$$