

V606 Suszeptibilitaet paramagnetischer Stoffe

Connor Magnus Böckmann

email: connormagnus.boeckmann@tu-dortmund.de

Tim Theissel

email: tim.theissel@tu-dortmund.de

13. Juli 2021

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung	3
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Berechnung der Suszeptibilität	3
2.2	Berechnung der Suszeptibilität seltener Erd-Verbindungen	4
3	Beschreibung und Aufbau einer Apparatur zur Messung der Suszeptibilität	5
4	Unterdrückung der Störspannungen	7
5	Durchführung	7
5.1	Messung der Filterkurve des Selektivverstärkers	7
5.2	Experimentelle Bestimmung der Suszeptibilität	8
6	Auswertung	8
6.1	Untersuchung der Filterkurve des Selektivverstärkers.	8
6.2	Bestimmung der Suszeptibilität von Oxiden einiger Erd-Elemente	10
6.2.1	Dysprosium	10
6.2.2	Gadolinium	10
6.3	Theoriewerte	11
6.3.1	Dysprosium	11
6.3.2	Gadolinium	11
7	Diskussion	11
8	Messwerte	13

1 Zielsetzung

Im folgenden Experiment sollen die magnetischen Eigenschaften stark paramagnetischer Stoffe untersucht werden. Diese stark paramagnetischen Stoffe sind seltene Erden wie Neodym oder Gadolinium. Besonderes Augenmerk soll dabei auf die Ermittlung der Suszeptibilität χ aus atomaren Größen, sowie der experimentellen Ermittlung von χ mit Hilfe einer Brückenschaltung, gelegt werden. Diese Brückenschaltung und die dafür notwendigen Apparaturen sollen in mehr Detail beschrieben werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Berechnung der Suszeptibilität

Die magnetische Flussdichte \vec{B} und die magnetische Feldstärke \vec{H} hängen im Vakuum über die Induktionskonstante μ_0 zusammen. Somit ergibt sich für $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$. In Anwesenheit von Materie verändert sich dieser Ausdruck um die Magnetisierung \vec{M} zu $\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M}$ mit $\vec{M} = \mu_0 \chi \vec{H}$. Hierin stellt der Faktor χ die sogenannte Suszeptibilität dar.

Eines der magnetischen Phänomene, welches sich bei allen Atomen zeigt, ist der Diamagnetismus. Dabei wird in einem Material ein magnetisches Moment induziert, welches dem äusseren Magnetfeld entgegen gerichtet ist. Daher ist in diesem Fall $\chi < 0$. Im Unterschied dazu steht der Paramagnetismus, welcher nur bei Atomen mit nicht verschwindendem Drehimpuls auftritt. Diese Größe ist temperaturabhängig. Die Herleitung erfolgt über die atomare Größe des Gesamtdrehimpulses \vec{J} . Dieser setzt sich zusammen aus dem Gesamtbahndrehimpuls \vec{L} und dem Gesamtspin \vec{S} , also $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Die magnetischen Momente zu \vec{L} und \vec{S} ergeben sich zu

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

und

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

. Die Konstante $\mu_B := \frac{e_0 \hbar}{2m_0}$ ist das sogenannte Bohrsche Magneton mit der Ruhemasse des Elektrons m_0 , dem gyromagnetischen Verhältnis des freien Elektrons g_S und dem reduzierten plankschen Wirkungsquantum $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Für die Beträge der Momente ergeben sich zu

$$|\vec{\mu}_L| = \mu_B \sqrt{L(L+1)}$$

und

$$|\vec{\mu}_S| = g_S \mu_B \sqrt{S(S+1)}$$

. Mit diesen Gleichungen kann nun für das magnetische Moment $|\vec{\mu}_J|$ des Gesamtdrehimpulses entsprechend des Vektordiagramms Abb 1 der Zusammenhang $|\vec{\mu}_J| = |\vec{\mu}_S| \cos \alpha + |\vec{\mu}_L| \cos \beta$ hergestellt werden.

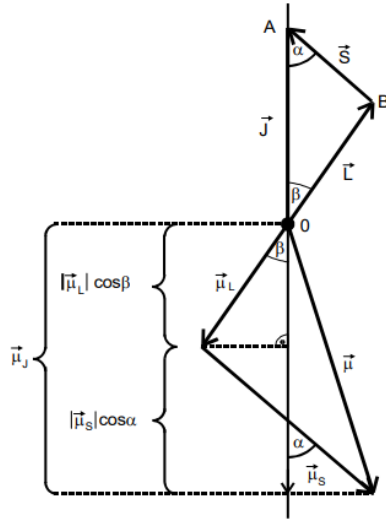


Abbildung 1: Vektordiagramm der Drehimpulsvektoren der Elektronenhülle und ihrer magnetischen Momente
Aus: [V606]

Unter Ausnutzung des Cosinussatzes, Einsetzen der vorherigen Gleichungen und der Vereinfachung der Größe g_S auf den Wert 2, ergibt sich $|\vec{\mu}_J| \approx \mu_B g_J \sqrt{J(J+1)}$ mit dem Landé-Faktor $g_J := \frac{3J(J+1) + [S(S+1) - L(L+1)]}{2J(J+1)}$. Durch das Phänomen der Richtungsquantelung aus der Quantenmechanik ist nicht jede räumliche Orientierung möglich, sondern nur solche, bei denen beispielsweise die Komponente μ_{Jz} von $\vec{\mu}_J$ ein ganzzahliges Vielfaches von $\mu_B g_J$ darstellt, also $\mu_{Jz} = -\mu_B g_J m$. m ist hierbei die Orientierungsquantenzahl. Für die potentielle Energie zu einem bestimmten m ergibt sich $E_m = \mu_B g_J m B$. Nach dem Zeeman-Effekt spaltet sich ein Energieniveau in $2J + 1$ Unterniveaus auf. Nun muss zur Berechnung der Magnetisierung die Häufigkeit mit der eine Orientierung auftritt mit dem Betrag des magnetischen Moments für diese Orientierung multiplizieren und über alle Orientierungen summieren. Nach Durchführung dieser komplizierten Rechnungen unter Verwendung von etwa der Hochtemperaturnäherung ergibt sich für die letztlich gesuchte Suszeptibilität χ

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

. Dies lässt sich für sehr hohe Temperaturen zum Curieschen Gesetz des Paramagnetismus vereinfachen mit $\chi \approx \frac{1}{T}$.

2.2 Berechnung der Suszeptibilität seltener Erd-Verbindungen

Seltene Erd-Ionen müssen grosse Drehimpulse der Hüllenelektronen haben, da sie einen starken Paramagnetismus zeigen. Diese Ionen haben eine gesättigte Xe-Hülle und 2 6s-Elektronen, welche aber für die Berechnungen keine Rolle spielen. Vielmehr sind die 4f-Elektronen entscheidend. Diese sind erst vom Cer ($z=58$) an zu finden. Die nachfol-

genden Atome im Periodensystem haben bis zum Ytterbium ($z=70$) immer jeweils ein 4f-Elektron mehr als der Vorgänger. Die Anordnung dieser 4f-Elektronen wird durch die Hundschen Regeln festgelegt.

Erste Hundsche Regel: Die Spins \vec{s}_i addieren sich zum maximalen Gesamtspin $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$, welcher durch das Pauliprinzip erlaubt wird.

Zweite Hundsche Regel: Die Bahndrehimpuls \vec{l}_i ergeben sich so, dass der maximale Drehimpuls $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$ entsteht, welcher pauli-verträglich ist und Regel 1 nicht verletzt.

Dritte Hundsche Regel: Der Gesamtdrehimpuls ist $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, wenn die Schale mehr als halb voll ist und $\vec{J} = \vec{L} - \vec{S}$, wenn sie nicht zu mehr als der Hälfte gefüllt ist.

Diese Regeln werden benötigt, um nach Gleichung 1 die Suszeptibilität zu berechnen. Es muss also der Drehimpuls J sowie der Lande-Faktor bestimmt werden. Dies wird hier am Beispiel der Pr^{3+} -Hülle demonstriert. Es besitzt drei 4f-Elektronen und zwei 6s-Elektronen. Durch die Ionisierung fehlen zwei 6s-Elektronen und ein 4f-Elektron. Nach der ersten Hundschen Regel stellen sich die Spins der übrig gebliebenen 4f-Elektronen parallel, also $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$. $l_{max} = 3$ ergibt sich daher, dass es sich um eine f-Schale handelt. Nach der zweiten Regel kann aber nur ein Elektron den Bahndrehimpuls $l = 3$ haben, weshalb das andere dann $l = 2$ hat und so $L = 3 + 2 = 5$ ist. Die 4f-Schale ist zu weniger als der Hälfte gefüllt, wodurch die dritte Regel diktiert, dass $J = L - S = 5 - 1 = 4$. Mit $L = 5$, $S = 1$ und $J = 4$ ist der Lande-Faktor dann

$$g_j(Pr^{3+}) = \frac{3 \cdot 4 \cdot 5 + 1 \cdot 2 - 5 \cdot 6}{2 \cdot 4 \cdot 5} = 0.8$$

.

3 Beschreibung und Aufbau einer Apparatur zur Messung der Suszeptibilität

Die Induktivität einer langen Spule beträgt

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

mit der Windungszahl n , der Länge l und dem Querschnitt F der Spule. Da es meist nicht gelingt das Innere der Spule vollständig mit Materie zu füllen ergibt sich für eine mit Materie gefüllte Spule mit dem Probenquerschnitt Q der Ausdruck

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

. So kann mit einer Messung der Differenz die Suszeptibilität bestimmt werden. Diese Differenz ist aber sehr gering, nämlich

$$\Delta L = \mu_0 \chi \frac{Qn^2}{l} \quad (3)$$

Um diesen Umstand zu umgehen muss eine möglichst gute Messapparatur verwendet werden mit möglichst gleichen Spulen, welche nach Abbildung 2 zu einer Brückenschaltung verbunden werden.

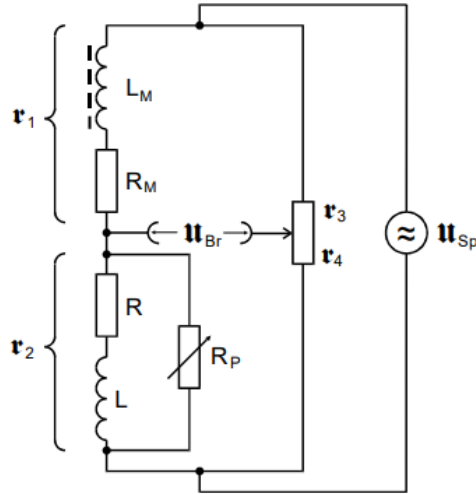


Abbildung 2: Brückenschaltung zur Bestimmung von Suszeptibilitäten
Aus: [V606]

Mit diesem Aufbau lässt sich die Suszeptibilität auf zwei Arten bestimmen. Bei der ersten Art wird die Brücke abgeglichen und die Brückenspannung U_{Br} gemessen, welche entsteht, wenn die Probe in die Spule geschoben wird. Die zweite Art beruht darauf die Brücke mit Probe abzugleichen und mit der Änderung der Abgleichelemente χ zu bestimmen.

Bei der in Abbildung 2 skizzierten Brücke ergibt sich die Abgleichbedingung zu

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

Die komplexen Widerstände r_i ergeben sich zu

$$r_1 = R_M + j\omega L_M \frac{1}{r_2} = \frac{1}{R_p} + \frac{1}{R + j\omega L} r_3 = R_3 r_4 = R_4$$

Mit den vereinfachenden Näherungen, dass $R_p \gg R$, $R_p \gg \omega L$, $R_3 \approx R_4$ und $R \approx R_M$ lässt sich der Betrag der Brückenspannung schreiben als

$$U_{Br} = \frac{\omega \Delta L \cdot U_{Sp}}{4\sqrt{R^2 + \omega^2 L^2}}$$

Mit den Gleichungen 2 und 3 ergibt sich nach Einsetzen und Umformen

$$\chi = \frac{U_{Br} \cdot 4l \sqrt{R^2 + \omega^2 (\mu_0 \frac{n^2 F}{l})^2}}{U_{Sp} \cdot \omega \mu_0 n^2 Q}$$

. Daher ist die Suszeptibilität χ für grosse Frequenzen ($\omega^2 L^2 \gg R^2$)

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

Die Abgleichbedingung der Brücke ohne Probe ist $r_1 R_4 = r_2 R_3$ mit $R_3 \approx R_4$. Nach Einbau der Probe muss R_3 sich um den Wert ΔR ändern, um wieder abgeglichen zu sein. Mit $R_3 + R_4 = \text{const}$ lautet die Abgleichbedingung dann

$$(R_M) + j\omega L_M)(R_3 - \Delta R) = (R + j\omega L)(R_3 + \Delta R)$$

Der Imaginärteil ergibt sich dann zu $\Delta R = \frac{R_3(L_M - L)}{L + L_M}$ und mit der Ersetzung $L_M = L + \Delta L$ zu

$$\Delta R = \frac{R_3 \Delta L}{2L + \Delta L} \approx \frac{\Delta L R_3}{2L}$$

Mit den Gleichungen 2 und 3 ergibt sich nach Einsetzen und Umformen schliesslich

$$\chi = 2 \frac{\Delta R \cdot F}{R_3 Q} \quad (5)$$

4 Unterdrückung der Störspannungen

Da die Störspannungen verglichen mit der zu messenden Spannung verhältnismässig gross sind, ist es von Nöten diese herauszufiltern. Dies wird mit einem Selektivverstärker realisiert. Da die Signalspannung monofrequent ist, reicht es wenn nur diese Frequenz die Selektion passieren kann. Dieser Selektivverstärker hat eine Filterkurve, welche einer gaussischen Glockenkurve entspricht, welche einem Verhältnis aus Ausgangsspannung U_A zu Eingangsspannung U_E entspricht. Die Wirksamkeit dieser Unterdrückung ungewollter Frequenzen wird an der Breite dieser Kurve gemessen. Die so genannte Güte entspricht dabei $Q = \frac{v_0}{v_+ - v_-}$. Die Frequenzen v_- und v_+ entsprechen den Frequenzen, bei denen das Verhältnis von U_A zu U_E auf $\frac{1}{\sqrt{2}}$ gesunken ist. Es ist somit auch leicht abzusehen, dass ein solcher Filter die Störspannungen nicht vollständig entfernen kann. Stattdessen werden Frequenzen, die nah an v_0 liegen, abgeschwächt, aber können trotzdem passieren.

5 Durchführung

5.1 Messung der Filterkurve des Selektivverstärkers

Zur Bestimmung der Filterkurve wird mit einem Frequenzgenerator eine bestimmte Frequenz generiert und durch den Selektivverstärker in ein Millivoltmeter gespeist. Die

angezeigte Spannung wird notiert und aufgetragen gegen die Frequenz. Vorallem um v_0 sollten vermehrt Messungen durchgeführt werden.

5.2 Experimentelle Bestimmung der Suszeptibilität

Der an die Brückenschaltung angeschlossene Frequenzgenerator wird möglichst exakt auf die Durchlassfrequenz v_0 des Selektivverstärkers eingestellt. Die Güte wird auf $Q = 20$ eingestellt. Nun wird die Brücke möglichst genau abgeglichen mit Hilfe der Abgleichelemente, also so, dass die Brückenspannung möglichst $U_{Br} = 0$ ist. Nun werden die Einstellungen der Abgleichelemente und die Restspannung notiert. Daraufhin wird eine Probe in die Spule geschoben und die entstandene Brückenspannung für die erste Methode der Bestimmung der Suszeptibilität notiert. Schliesslich wird nun die Brücke für die zweite Methode mit der Probe in der Spule abgeglichen und auch hier die Einstellung der Abgleichelemente notiert.

6 Auswertung

6.1 Untersuchung der Filterkurve des Selektivverstärkers.

Zunächst soll die Durchlassfrequenz des Selektivverstärkers bestimmt werden. Dafür wurde die Ausgangsspannung bei verschiedenen Frequenzen gemessen. Die Messwerte stehen in Tabelle 6. Graphisch dargestellt wurden dies Messwerte in Abbildung 3. In Abbildung 3 ist auch eine Ausgleichsgraph zu erkennen. Der Ausgleichsgraph wurde mit einer Gleichung der Form

$$f(x) = \alpha \cdot \exp\left(-\frac{(x - \beta)^2}{2\gamma^2}\right) + \frac{\delta}{1 + \left(\frac{x - \epsilon}{\zeta}\right)^2} \quad (6)$$

Die in der Formel 6 zu sehenden Konstanten wurden durch eine Ausgleichsrechnung mit dieser Formel bestimmt. Dabei entstehen für diese Konstanten folgende Werte

$$\begin{aligned} \alpha &= -0.605 \pm 0.224 \text{ V} \\ \beta &= 21.753 \pm 0.115 \text{ kHz} \\ \gamma &= 1.145 \pm 0.363 \text{ kHz} \\ \delta &= 1.544 \pm 0.228 \text{ V} \\ \epsilon &= 21.825 \pm 0.039 \text{ kHz} \\ \zeta &= 0.852 \pm 0.091 \text{ kHz}. \end{aligned}$$

Mit $f(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}$ ergeben sich als Grenzen für die Breite die Werte $v_- = 20.89 \pm 0.03 \text{ kHz}$ und $v_+ = 22.76 \pm 0.03 \text{ kHz}$

Mit der Gleichung $Q = \frac{v_0}{v_+ - v_-}$ und $v_0 = \beta$ ergibt sich die Güte zu $Q = 11.63 \pm 0.27$

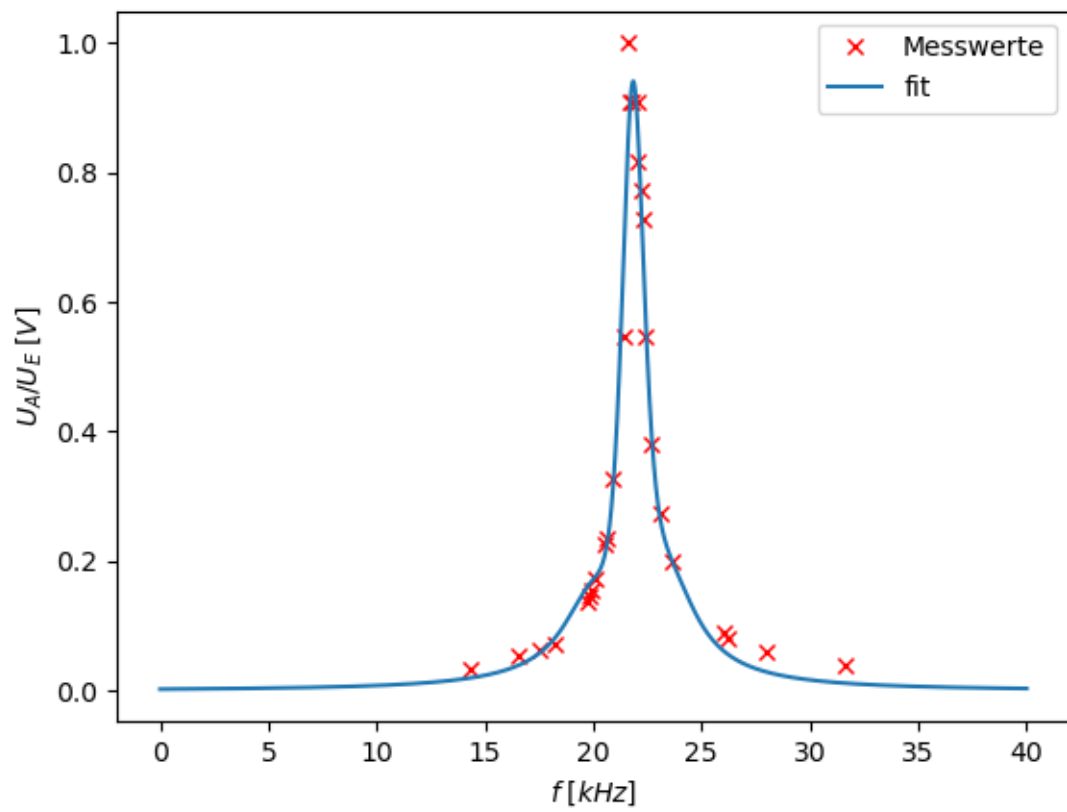


Abbildung 3: Graphische Darstellung der Messwerte für die Bestimmung der Durchlassfrequenz des Selektivverstärkers.

6.2 Bestimmung der Suszeptibilität von Oxiden einiger Erd-Elemente

In diesem Versuchsteil wurden Spannungs- und Widerstandsdifferenzen einer Brückenschaltung mit zwei Spulen gemessen, wenn in die eine Spule eine Probe des jeweiligen Oxids eingeführt wird. Für die Berechnung der Suszeptibilität müssen noch Werte bestimmt werden. Das sind zum einen die realen Querschnitte der Proben. Diese können mit

$$Q_{\text{Real}} = \frac{M_p}{L \cdot \rho_w}$$

berechnet werden wobei L die Länge, ρ_w die Dichte und M_p die molare Masse der Probe darstellt. Zum Anderen wird die Zahl der Momente pro Volumeneinheit N benötigt. Diese berechnet sich durch

$$N = 2 \cdot N_A \cdot \frac{\rho_w}{M_p}.$$

Dabei ist N_A die Avogadrokonstante.

6.2.1 Dysprosium

Die Länge der Dysprosium-Probe beträgt 0.147m und ihre Masse beträgt 0.0151kg. Für die Dysprosium-Probe wurden die Werte in Tabelle 7 gemessen. Mit $R_3 = 1000 \, \Omega$, $U_{Sp} = 0.68 \, \text{V}$ und den Formeln 4 sowie 5 können die Suszeptibilitäten bestimmt werden. Die Werte lassen sich zu

Tabelle 1: Berechnete Suszeptibilitäten der Dysprosium-Probe.

Messung	χ_U	χ_R
1	0.0438	0.0204
2	0.0431	0.0200
3	0.0421	0.0197
Mittelwerte	0.043	0.02

6.2.2 Gadolinium

Die Länge der Gadolinium-Probe beträgt 0.15m und ihre Masse beträgt 0.01408kg. Für die Gadolinium-Probe wurden die Werte in Tabelle 8 gemessen. Mit $R_3 = 1000 \, \Omega$, $U_{Sp} = 1 \, \text{V}$ und den Formeln 4 sowie 5 können die Suszeptibilitäten bestimmt werden. Die Werte lassen sich zu

Tabelle 2: Berechnete Suszeptibilitäten der Gadolinium-Probe.

Messung	χ_U	χ_R
1	0.0185	0.0087
2	0.0182	0.0090
3	0.0185	0.0090
Mittelwerte	0.0184	0.0089

6.3 Theoriewerte

6.3.1 Dysprosium

In Tabelle 3 sind alle wichtigen Werte aufgeführt um die Suszeptibilität nach 1 zu bestimmen.

Tabelle 3: Eigenschaften von Dysprosium zur Bestimmung des Theoriewertes.

Bahndrehimpuls L	Gesamtdrehimpuls J	Spin S	g_j	M [$\frac{g}{mol}$]	N [$\frac{10^{28}}{m^3}$]
5	7.5	2.5	1.33	372.998	2.519

Mit $T = 297K$ ergibt sich für die Theoretische Suszeptibilität

$$\chi_T = 0.02548.$$

6.3.2 Gadolinium

In Tabelle 4 sind alle wichtigen Werte aufgeführt um die Suszeptibilität nach 1 zu bestimmen.

Tabelle 4: Eigenschaften von Dysprosium zur Bestimmung des Theoriewertes.

Bahndrehimpuls L	Gesamtdrehimpuls J	Spin S	g_j	M [$\frac{g}{mol}$]	N [$\frac{10^{28}}{m^3}$]
0	3.5	3.5	2	362.498	2.788

Mit $T = 297K$ ergibt sich für die Theoretische Suszeptibilität

$$\chi_T = 0.01572.$$

7 Diskussion

Die Güte des Selektivverstärkers berechnete sich zu $Q = 11.63 \pm 0.27$. Angegeben wurde eine Güte von $Q = 20$. Das führt zu einer Abweichung von 41.85%. Ein Teil dieser Abweichung lässt sich durch Messfehler und Ungenauigkeiten der Ausgleichsrechnung erklären, allerdings ist die Abweichung so groß, dass davon auszugehen ist, dass die Güte

auch tatsächlich von 20 abweicht. Das führt zu einem systematischen Fehler in dem Experiment.

Tabelle 5: Bestimmte Werte und deren Abweichung von den Theoriewerten.

Probe	Suszeptibilität	experimentell bestimmter Wert	Theoriewert	Abweichung [%]
Dysprosium	χ_R	0.02	0.02548	21.51
	χ_U	0.043	0.02548	68.76
Gadolinium	χ_R	0.0184	0.01572	17.05
	χ_U	0.0089	0.01572	43.38

Wie in Tabelle 5 zu sehen ist weichen die experimentell bestimmten Werte sehr stark von den Theoriewerten ab. Die Abweichungen sind auf mehrere Fehlerquellen zurückzuführen. Zum Beispiel ist eine dieser Fehlerquellen die Verstärkung des Selektivverstärkers. Am Ende des Experiments wurde diese mit einer einzigen Messung bestimmt. Dabei ergab die Messung tatsächlich eine 43-fache Verstärkung. Dieser Wert ist nicht besonders aussagekräftig, da dieser nur einmal gemessen wurde. Allerdings bezieht sich diese geringe Aussagekraft nur auf den genauen Wert dieser Verstärkung. Es ist trotz einmaliger Messung durch eine so große Abweichung davon auszugehen, dass die tatsächliche Verstärkung des Selektivverstärkers auch stark von einer 10-fachen Verstärkung abweicht. Außerdem kann die Störspannung nie ganz eliminiert werden auch wenn in dem Experiment ein möglichst großer Teil davon eliminiert wird. Des weiteren gibt es übliche Messfehler wie Ablesefehler oder auch Ungenauigkeiten der Messgeräte.

8 Messwerte

Tabelle 6: Messwerte für die Bestimmung der Durchlassfrequenz des Selektivverstärkers.

f [kHz]	U [mV]
23.1	3
22.7	4.2
20.1	1.9
16.5	0.6
21.6	11
20.9	3.6
18.2	0.8
19.7	1.5
26	1
23.6	2.2
22	10
26.2	0.9
28	0.66
31.6	0.44
14.3	0.36
17.5	0.7
21.7	10
22.4	6
22	9
22.2	8.5
21.4	6
20.5	2.5
21.8	10
19.9	1.7
22.3	8
20.6	2.6
19.8	1.6

Tabelle 7: Messwerte für die Bestimmung der Suszeptibilität der Dysprosium-Probe.

Messung	U [mV]	U_p [mV]	ΔU [mV]	R [Ω]	R_p [Ω]	ΔR [Ω]
1	0.85	17.5	16.65	3.395	1.845	1.550
2	1.11	17.5	16.39	3.390	1.865	1.525
3	1.00	17.0	16.00	3.365	1.865	1.500

Tabelle 8: Messwerte für die Bestimmung der Suszeptibilität der Gadolinium-Probe.

Messung	U [mV]	U_p [mV]	ΔU [mV]	R [Ω]	R_p [Ω]	ΔR [Ω]
1	0.8	8.5	7.7	3.385	2.660	0.725
2	0.9	8.5	7.6	3.395	2.650	0.745
3	0.8	8.5	7.7	3.395	2.655	0.740