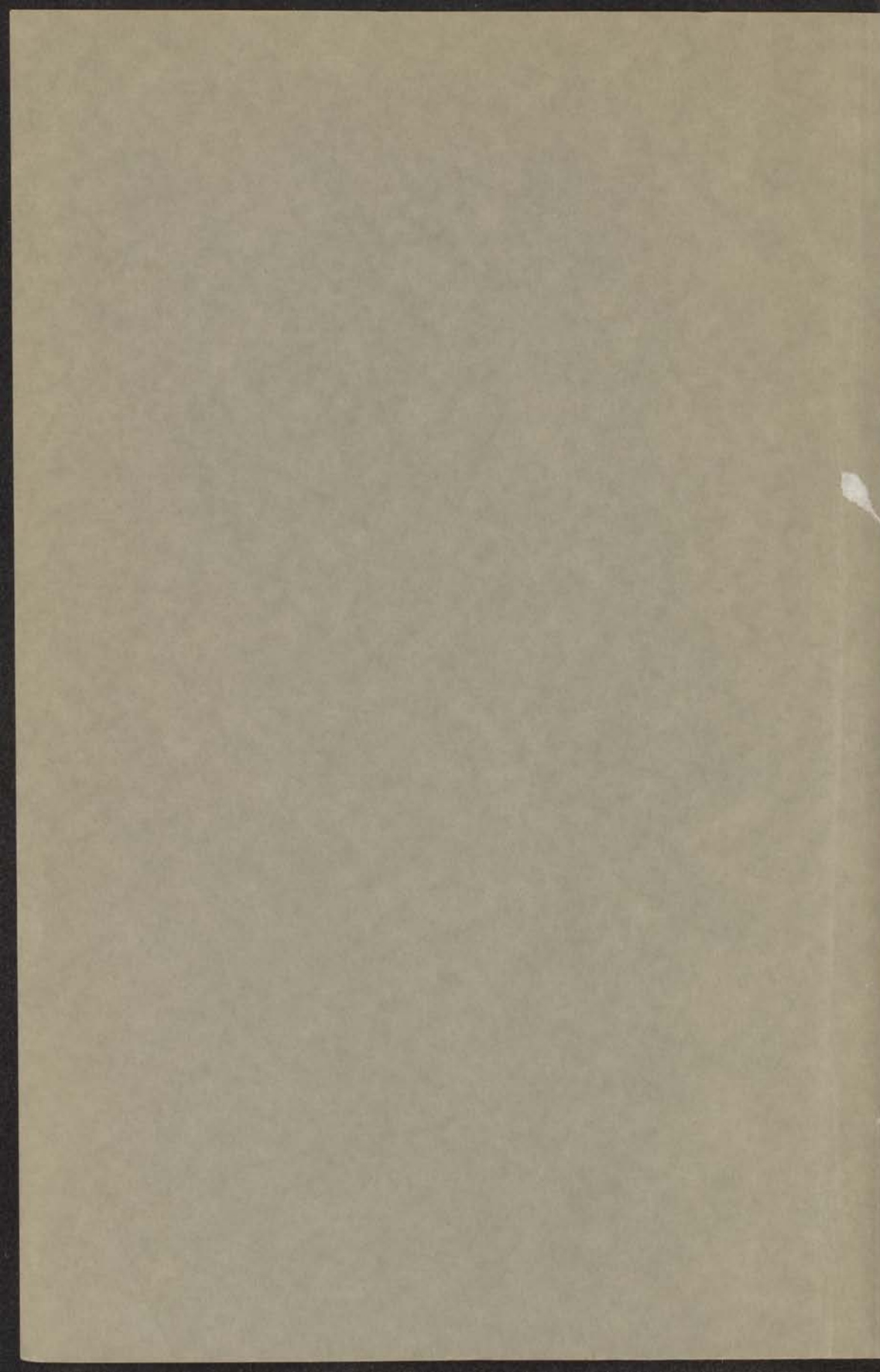


MAGNETISCHE EIGENSCHAPPEN VAN
ENIGE CHROOMALUINEN BENEDEN 1 °K

J. A. BEUN





MAGNETISCHE EIGENSCHAPPEN VAN ENIGE CHROOMALUINEN BENEDEN 1 °K

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN
DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN OP GEZAG
VAN DE RECTOR MAGNIFICUS

DR. P. A. H. DE BOER, HOOGLERAAR IN DE
FACULTEIT DER GODGELEERDHEID, PUBLIEK
TE VERDEDIGEN OP WOENSDAG 12 JUNI 1957
TE 15 UUR

DOOR

JAN ANTON BEUN
GEBOREN TE ARNHEM IN 1925



UITGEVERIJ EXCELSIOR - ORANJEPLEIN 96 - 'S-GRAVENHAGE

Promotor: Prof. Dr. C.J. Gorter



Presented by Prof. Dr. C. J. Carter

Overwritten text at the bottom of the page.

INHOUD

OVERZICHT	7
HOOFDSTUK I: <i>Inleiding</i>	9
1. De koelmethode	9
2. De temperatuurverdeling in het preparaat	11
3. Metingen bij temperaturen beneden 1°K	15
4. Kristalstructuur en structuurveranderingen van chroomaluinen	19
HOOFDSTUK II: <i>Theoretische beschouwingen over de magnetische eigenschappen van chroomaluinen</i>	24
1. „Hoge" temperaturen	24
2. Antiferromagnetisme en chroomaluinen	28
3. Hysteresisverschijnselen in chroomaluinen	44
HOOFDSTUK III: <i>Toestellen en methode van het onderzoek</i>	47
1. De toestel voor adiabatische demagnetisatie	47
2. De toestel voor de meting van magnetische grootheden	50
3. Het aanbrengen van uitwendige velden	55
4. Energietoevoer aan het preparaat	56
5. Electriche polarisatie van het preparaat	58
HOOFDSTUK IV: <i>Resultaten van de onderzoekingen van de magnetische eigenschappen</i>	60
1. Overzicht van de verrichte metingen	60
2. Chroommethylammoniumaluin	60
3. Chroomkaliumaluin	76
4. Chroomrubidiumaluin	87
HOOFDSTUK V: <i>Bepalingen van de thermodynamische temperatuur</i>	
1. De methoden	93
2. De resultaten	96
HOOFDSTUK VI: <i>Bespreking van de resultaten</i>	105
1. Vergelijking van de drie onderzochte aluinen	105
2. Vergelijking met de theoretische beschouwingen	110
3. Besluit	114
SUMMARY	116

OVERZICHT

HOOFDSTUK I: Inleiding

1	De voorbids
2	De temperatuursverandering in het diepteband
3	De temperatuur in temperatuursproeven I, II
4	Metastabiliteit en vloeistofveranderingen van chroomstaal

HOOFDSTUK II: Thermische bestendigheid met de methode van de vloeistofverandering van chroomstaal

1	"Type" temperatuur
2	Antitemperatuursproeven op chroomstaal
3	Thermische vloeistofveranderingen in chroomstaal

HOOFDSTUK III: Toestellen en methoden van het onderzoek

1	De toestand voor vloeistofveranderingen
2	De toestand voor de meting van draagkrachten
3	De toestand voor de meting van vloeistofveranderingen
4	De toestand voor de meting van vloeistofveranderingen
5	De toestand voor de meting van vloeistofveranderingen
6	De toestand voor de meting van vloeistofveranderingen

HOOFDSTUK IV: Resultaten van de vloeistofveranderingen

1	De vloeistofveranderingen
2	De vloeistofveranderingen
3	De vloeistofveranderingen
4	De vloeistofveranderingen
5	De vloeistofveranderingen

HOOFDSTUK V: Resultaten van de vloeistofveranderingen

1	De vloeistofveranderingen
2	De vloeistofveranderingen
3	De vloeistofveranderingen
4	De vloeistofveranderingen
5	De vloeistofveranderingen

HOOFDSTUK VI: Resultaten van de vloeistofveranderingen

1	De vloeistofveranderingen
2	De vloeistofveranderingen
3	De vloeistofveranderingen
4	De vloeistofveranderingen
5	De vloeistofveranderingen

HOOFDSTUK VII: Resultaten van de vloeistofveranderingen

1	De vloeistofveranderingen
2	De vloeistofveranderingen
3	De vloeistofveranderingen
4	De vloeistofveranderingen
5	De vloeistofveranderingen

Overzicht

De onderzoeken, die in dit proefschrift behandeld worden, zijn alle verricht bij temperaturen beneden 1°K . Daarom is de eerste paragraaf van het eerste hoofdstuk (I § 1) gewijd aan de methode om deze temperaturen te bereiken. De toestel, die er voor nodig is, wordt in III § 1 besproken. Een speciale moeilijkheid van het onderzoek bij deze lage temperatuur is de ongewenste toevoer van warmte uit de omgeving naar het preparaat (III § 1), die een inhomogene temperatuurverdeling (I § 2) veroorzaakt, omdat de warmtegeleiding van de preparaten sterk afneemt, wanneer de temperatuur daalt. Dit beperkt de mogelijkheid van metingen in dit temperatuurgebied. In I § 3 wordt een overzicht gegeven van de mogelijkheden en de tot dusver verrichte metingen beneden 0.1°K . Het onderzoek van de magnetische eigenschappen van paramagnetische zouten is er één van. Hoewel er reeds veel gepubliceerd is over dit onderwerp, zijn deze eigenschappen nog steeds niet geheel bevredigend te verklaren. Hopelijk zullen de resultaten van metingen aan de drie chroomalunen

$\text{CrCH}_3\text{NH}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ en $\text{CrRb}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, die in IV besproken worden in respectievelijk § 2, 3 en 4, een bijdrage tot een verklaring leveren. De wijze, waarop de metingen verricht zijn, is in III § 2 en 3 besproken. In het kort komt deze hierop neer: De susceptibiliteit χ van een stof kan worden bepaald door de inductiestoot te meten, die in een spoel, waarin de stof zich bevindt, ontstaat, wanneer de richting van een zwak magnetisch veld h ter plaatse van de stof gecommuteerd wordt. Naast enkele andere verschijnselen wordt de verandering van de susceptibiliteit beschouwd als functie van de temperatuur, van de sterkte van een constant magneetveld $H_{//}$, dat evenwijdig is aan h , en van de richting van een constant magneetveld H_{\perp} , dat loodrecht op h gericht is.

Omdat de adiabatische demagnetisatie als afkoelmethode is gebruikt en tijdens de afkoeling de entropie S , die bij 1°K gemakkelijk berekend kan worden, constant blijft, worden de resultaten van de susceptibiliteitsmetingen meestal gegeven met S als parameter. Er zijn aparte metingen nodig om het verband van de entropie en de thermodynamische temperatuur te bepalen. Deze metingen zijn in V § 1 en 2 besproken.

Uit de metingen blijkt, dat de susceptibiliteit als functie van de temperatuur een maximum passeert. Als functie van de sterkte van het constante magneetveld $H_{//}$ vertoont de susceptibiliteit $\chi_{//}$ een merkwaardig maximum als $H_{//} \approx 150 \text{ Oe}$. Uit enkele oriënterende metingen (zie slot IV § 2) blijkt, dat de vorm van dit maximum sterk wordt gewijzigd, wanneer de stof wordt afgekoeld van kamertemperatuur tot 70°K , terwijl hij zich in een electrostatisch veld van enkele duizenden volts bevindt.

Bij draaiing van het constante magnetische veld H_{\perp} verandert de susceptibiliteit χ_{\perp} aanzienlijk. Afhankelijk van de sterkte van

H_{\perp} vertoont de susceptibiliteit een aantal maxima en minima, die niet op eenvoudige wijze zijn te verklaren. De grafieken van χ_{\perp} als functie van de richting φ van H_{\perp} , zogenaamde draaidiagrammen, vertonen steeds een tweetallige symmetrie. Ook in de draaidiagrammen schijnt het afkoelen in een electrostatisch veld een verandering teweeg te brengen.

De resultaten voor de drie aluinen verschillen tamelijk veel. In VI § 1 worden zij vergeleken, terwijl in VI § 2 de resultaten vergeleken worden met de theoretische beschouwingen, die in II § 1 en 2 zijn behandeld. In II § 1 zijn de berekeningen van Hebb en Purcell en die van Miss O'Brien over de entropie en susceptibiliteit bij temperaturen van de orde van 0.1°K behandeld. In II § 2 zijn enkele theorieën van het antiferromagnetisme besproken. Speciale aandacht is besteed aan die van Gorter, Haantjes en Mevrouw van Peski-Tinbergen en aan die van Miss O'Brien. De laatste is iets verder uitgewerkt. Doordat in beide theorieën de moleculaire veld benadering gebruikt is, kan een kwantitatieve overeenstemming van deze theorieën met de experimenten niet verwacht worden voor alle waarden van de temperatuur en het magnetische veld. In VI § 2 blijkt, dat de theoretische krommen slechts een ruwe benadering zijn van de experimentele. Toch zijn er voldoende punten van kwalitatieve overeenstemming om te mogen concluderen, dat de onderzochte chromaluinen bij temperaturen van de orde van 0.01°K antiferromagnetisch zijn. Een aantal redenen worden genoemd, die wellicht de afwijkingen veroorzaken.

Hoofdstuk I

Inleiding

§ 1. De koelmethode

De metingen, die in dit proefschrift worden beschreven, zijn alle uitgevoerd bij temperaturen beneden 1°K . Voordat het onderwerp van die metingen wordt behandeld, dient dus iets gezegd te worden over de wijze, waarop de onderzochte stoffen zijn afgekoeld tot deze temperaturen.

Met bijzondere voorzorgen is door de gewone methode van het reduceren van de druk boven vloeibaar helium een temperatuur van 0.75°K te bereiken. Ook de adiabatiscche magnetisatie van supergeleiders verlaagt de temperatuur. Een cylinder van tin werd zo van 0.9 tot 0.55°K afgekoeld door Mendelsohn en Yaqub ¹⁾. De entropievariatie is echter klein t. o. v. de totale entropie van de preparaten bij deze methode. Hetzelfde nadeel kleeft aan het gebruik van het mechano-calorisch effect van helium II als afkoelingsmethode. De meest effectieve en meest gebruikte methode is nog steeds de adiabatiscche demagnetisatie van daarvoor geschikte paramagnetische zouten. Deze methode werd in 1926 voorgesteld door Debije ²⁾ en Giauque ³⁾ en eerst in 1933 toegepast door De Haas en Wiersma ⁴⁾ in Leiden, door Giauque en McDougal ⁵⁾ in Berkeley en door Kurti en Simon ⁶⁾ in Oxford. Een uiteenzetting van de theoretische grondslagen en de experimentele procedure van deze methode is reeds door vele schrijvers gegeven en daarom volgt hier slechts een beknopt overzicht daarvan met de belangrijkste formules. Voor de details raadplege men de proefschriften van De Klerk ⁷⁾ en Steenland ⁸⁾ en de bijdrage van deze auteurs in „Progress in low temperature physics I” ⁹⁾.

De methode berust op het magneto-calorisch effect bij paramagnetische stoffen, dat beschreven kan worden met de formule

$$C_H dT = -T(\partial M / \partial T)_H dH \quad (1.1)$$

waarin M de magnetisatie en C_H de soortelijke warmte in een constant uitwendig veld is. Een reversibele afname van het magnetische veld H heeft dus een – meestal negatieve – verandering ΔT van de temperatuur T tengevolge. Integratie van de beide leden van de vergelijking (1.1) en substitutie van $C_H = T(\partial S / \partial T)_H$ levert de formule

$$T - T_0 = - \int_{H_0}^H (\partial M / \partial S)_H dH \quad (1.2)$$

die aangeeft hoe de temperatuur varieert bij adiabatiscche magnetisatie. Om met behulp van dit effect een stof af te koelen, wordt deze eerst gemagnetiseerd in een veld H_i . De daarbij ontstane warmte wordt door een kleine hoeveelheid heliumgas afgevoerd naar een bad met een temperatuur T_i van ongeveer 1°K . De en-

tropie van de stof is zo verlaagd tot de waarde $S(H_i, T_i)$. Het heliumgas wordt daarna zo volledig mogelijk verwijderd om het thermisch contact tussen het bad en de stof zo gering mogelijk te maken en vervolgens wordt het magneetveld H_i uitgeschakeld. Als gevolg van deze demagnetisatie daalt de temperatuur van T_i tot T_f , maar verandert de entropie niet, als het demagnetiseren een reversibel proces is, zodat $S(O, T_f) = S(H_i, T_i)$. De entropie van de afgekoelde stof is dus te berekenen uit de toestandsom bij 1°K . Als het verband van M , T en H bij 1°K bekend is, volgt daaruit de entropie. Voor ideale paramagneten voldoet de entropie aan de formule

$$S/R = \alpha \coth \alpha - (2s+1)\alpha \coth (2s+1)\alpha + \log \sinh(2s+1)\alpha - \log \sinh \alpha \quad (1.3)$$

Hierin is $\alpha = s g \beta H_i / k T_i$, s het totale quantumgetal, β het bohrmagneton en g de splitsingsfactor van Landé. Voor niet-ideale paramagneten moeten hierop enige correcties worden aangebracht, die in hoofdstuk II nog nader besproken zullen worden.

Voor sommige stoffen kan door adiabatische demagnetisatie een aanzienlijke temperatuurdaling verkregen worden. Uit de formule (1.1) blijkt onmiddellijk aan welke voorwaarden die stoffen moeten voldoen: de soortelijke warmte C_H moet klein zijn en de absolute waarde van $(\partial M / \partial T)_H$ groot. De eerste voorwaarde is in strijd met de eis, dat kleine hoeveelheden warmte, die de stof ondanks zorgvuldige isolatie bereiken, de temperatuur niet te snel doen oplopen. Als de soortelijke warmte klein is, is het n.l. om praktische redenen niet mogelijk zeer grote hoeveelheden stof te gebruiken en zo de warmtecapaciteit op te voeren. De tweede voorwaarde beperkt deze afkoelingsmethode tot een betrekkelijk kleine groep stoffen. Dit is des te ernstiger, omdat de geringe warmtegeleiding beneden ongeveer $0,1^\circ\text{K}$ van de meeste van deze stoffen het afkoelen van andere stoffen door warmteuitwisseling met één van deze zeer moeilijk maakt. De chroomaluinen voldoen aan de tweede voorwaarde en de adiabatische demagnetisatie is dus een geschikte afkoelingsmethode, terwijl de soortelijke warmte in het grootste deel van het temperatuurgebied groot genoeg is om metingen te kunnen verrichten. Toch is de warmtecapaciteit van preparaten zoals ze in de praktijk worden gebruikt zo gering, dat bijzondere zorg aan de thermische isolatie besteed moet worden. Dit komt in hoofdstuk III nog ter sprake. Het gebruik van zo groot mogelijke preparaten ligt, in verband met het voorgaande, voor de hand. Dit is bovendien gunstig voor de meting van de magnetische grootheden, die extensief zijn. In het begin is daarom steeds naar grote preparaten gezocht, maar in de loop van de metingen bleek dit in een ander opzicht ongunstig. Hierboven is al gezegd, dat de warmtegeleiding in dit temperatuurgebied vaak gering is. Wanneer nu na demagnetisatie van buiten warmte toegevoerd wordt door geleiding en straling, zal deze warmte dus slechts langzaam naar binnen doordringen. Voor chroomaluinen blijkt dit de homogeniteit van de temperatuurverdeling ernstig te beïnvloeden beneden $0,06^\circ\text{K}$. Het is daarom voor sommige experimenten – met name de temperatuurbepalingen – beter een klein preparaat te gebruiken. Om meer kwantitatieve gegevens over dit

effect te verkrijgen, wordt in de volgende paragraaf de temperatuurverdeling in het preparaat nader bekeken.

§ 2. De temperatuurverdeling in het preparaat

Onmiddellijk na demagnetisatie zal de temperatuur T_k in het gehele preparaat dezelfde zijn. Uit de relatief warme omgeving zal echter ondanks alle voorzorgen warmte worden toegevoerd en deze zal terecht komen op het gehele oppervlak of een deel daarvan, al naar de aard van het „lek" in de thermische isolatie: geleiding door gas; geleiding door het glazen buisje, dat het preparaat draagt; straling. Deze warmte verdeelt zich in het preparaat en de resulterende temperatuurverdeling wordt bepaald door de warmtegeleiding en de soortelijke warmte van het zout. De laatste grootheid volgt uit de temperatuurmetingen (hoofdstuk V), maar over de warmtegeleiding is nog niet veel bekend. Bijl 10) vond voor een ééncristal chroomkaliumaluin tussen 1°K en 4°K een warmtegeleidingscoëfficiënt $\lambda \sim T^{2.3}$ terwijl Garrett 11) tussen 0.1 en 0.3°K vond

$$\lambda = 5.3 \times 10^5 \times T^3 \text{ erg sec}^{-1} \text{ graad}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (1.4)$$

Als eerste benadering kan men $\lambda = 0$ stellen als T_k van de orde van 0.01°K is. Stelt men verder $\lambda = \infty$ boven een bepaalde temperatuur T_w , dan zal de temperatuur van het deel van het oppervlak, waar de warmte terecht komt, stijgen tot T_w en vervolgens de warmte transporteren naar een direct daaronder gelegen laag. Na een zekere tijd zal zo een deel α van de bol „warm" geworden zijn. Een oneindig dunne grenslaag scheidt dit deel van de nog „koude" rest $(1 - \alpha)$. Als men nu een grootheid X , die een functie van de temperatuur is, meet, zal de gemeten waarde X bestaan uit een bijdrage van het koude en een van het warme deel

$$X = (1 - \alpha)X_k + \alpha X_w \quad (1.5)$$

Voor de verandering van X met de tijd kan men dan schrijven

$$dX/dt = (X_w - X_k) d\alpha/dt + (1 - \alpha)dX_k/dt \quad (1.6)$$

want $dX_w/dt = 0$ omdat $\lambda = \infty$ bij $T = T_w$. Door substitutie van experimentele waarden van X en dX/dt voor een aantal tijdstippen kunnen X_w , α en $d\alpha/dt$ berekend worden, terwijl $X_k = X(t=0)$, als $t=0$ het tijdstip van de demagnetisatie aangeeft. Zo is het mogelijk te corrigeren voor het warmtelek, ook als $dX_k/dt \neq 0$ door het op homogene wijze toevoeren van een extra hoeveelheid warmte. Deze correctie, die door Cooke en Hull 12) voor het eerst is gebruikt, is vanzelfsprekend een zeer ruwe benadering, maar is toch met enig succes toegepast op Leidse metingen aan verdund chroomkaliumaluin 13), waarbij $X_w = 0$ gesteld werd, en door Daniels en Kurti 14) voor onverdund chroomkaliumaluin, waarbij $\alpha = \alpha_{ot}$ werd gesteld.

Een meer verantwoorde schatting van de temperatuurverdeling kan worden verkregen door voor λ een minder eenvoudige functie te kiezen, b. v. door te onderstellen dat de functie (1.4) geldt voor alle temperaturen beneden 1°K en door te bedenken, dat ook de

soortelijke warmte C een functie van T is. De berekeningen worden dan echter zeer gecompliceerd en er is geen formule voor T als functie van de tijd te geven. Het is echter wel mogelijk een numerieke benadering te geven voor een speciaal geval. Daarvoor gaan we uit van berekeningen van Tolhoek c.s. 15). Deze beschouwen het temperatuurverloop in een oneindig groot kristal bij verwarming aan het oppervlak. De differentiaalvergelijking voor dit geval is

$$\rho C(dT/dt) = \lambda(\partial^2 T/\partial x^2) + \tau\delta(x) \quad (1.7)$$

als ρ de dichtheid en x de afstand van het oppervlak is. De term $\tau\delta(x)$ geeft de warmtebron weer, die in ons geval wordt gevormd door de lekwarmte aan het oppervlak bij $x = 0$. Dus $\delta(x) = 1$ voor $x = 0$ en $\delta(x) = 0$ voor $x \neq 0$. Als randvoorwaarden komen hierbij

$$T = T_0 \text{ voor } x \rightarrow \infty \text{ en } T(x, t = 0) = T_0.$$

Neemt men om te beginnen aan, dat λ en C constanten zijn, dan vindt men

$$T(x, t) - T_0 = \tau |x| \cdot R(x, t) \cdot (4\lambda \sqrt{\pi})^{-1} \quad (1.8)$$

waarin R een ingewikkelde functie van x en t is, die voor $t = 0$ nul is. Als $t \gg \rho C x^2 / 4\lambda$ kan (1.8) geschreven worden als

$$T - T_0 \approx \tau(t/\rho C \lambda \pi)^{1/2} - \tau |x| / 2\lambda \quad (1.9)$$

Als men als volgende benadering stelt, dat $\lambda = AT^\mu$ en $C = BT^{-2}$, dan is (1.5) geen lineaire differentiaalvergelijking meer en de oplossing dus zeer moeilijk. Tolhoek c.s. geven voor dat geval nog een ruwe schatting voor de temperatuur van het oppervlak

$$T(O, t) - T_0 = (\mu\tau)^{2/\mu} (t/\pi\rho A.B)^{1/\mu} \quad (1.9)$$

Voor het geval van chroomkaliumaluin is deze benadering niet te gebruiken, omdat de soortelijke warmte beneden 0.1°K niet evenredig is met T^{-2} . Om toch iets over de temperatuurverdeling in een bol van deze stof te kunnen zeggen, is het nodig een numerieke benadering uit te voeren. Daarom is het temperatuurverloop in een bol met een straal van twee cm uitgerekend door de bol te verdelen in dunne schillen met een dikte Δx en te veronderstellen dat binnen één schil λ en C constanten zijn gedurende een tijd Δt . Als beginvoorwaarde is gekozen $T(x, 0) = 0.01^\circ\text{K}$, terwijl is aangenomen, dat een constante hoeveelheid warmte van 15 erg sec^{-1} , gelijkmatig verdeeld over het oppervlak, de bol binnendringt. In dat geval kan volstaan worden met de berekening van het temperatuurverloop langs een straal r van de bol. Voor het verband van C en T is gebruik gemaakt van experimentele gegevens afgeleid uit fig. 6.4, terwijl voor dat van λ en T de functie (1.4) is gebruikt. De warmtetoevoer uit de omgeving is experimenteel bepaald (III § 1) op ongeveer 15 erg sec^{-1} . Voor τ moet men bij de buitenste schil nemen: $2 \times 15 / \text{opp. van de bol} = 0.6 \text{ erg sec}^{-1} \text{cm}^{-2}$, omdat bij (1.8) is aangenomen, dat de warmte naar weerszijden wordt afgevoerd. Voor de dieper gelegen schillen moet τ verminderd worden met de warmte die nodig is om de meer naar buiten gelegen schillen te verwarmen. Het bleek bij de berekeningen dat met $\Delta x = 0.01 \text{ cm}$ en $\Delta t = 1 \text{ sec}$ een voldoende nauwkeurige bena-

dering verkregen werd. De resultaten hiervan zijn weergegeven in fig. 1.1, waar T voor een aantal waarden van t als functie van r is uitgezet. In de eerste plaats valt daarbij op dat voor $r \approx 2$ cm, d.w.z. dicht bij het oppervlak, de krommen bijna horizontaal lopen. Dit is uit de formule (1.9) direkt te zien: als $x (= 2-r)$ voldoende klein is, is $T-T_0$ praktisch onafhankelijk van x , terwijl voor grote λ , d.w.z. grote T dit ook geldt voor grotere waarden van x . Verder is aan (1.9) te zien, dat de temperatuursverandering van het oppervlak $\Delta T_w \sim \lambda^{-\frac{1}{2}}$ of $T_w \sim T^{\frac{3}{2}}$, wanneer, zoals bij chromaluin, C voor $T < 0.07^\circ\text{K}$ ongeveer constant is. ΔT_w zal dus, ook als functie van t , steeds kleiner worden. Voor $T > 0.05^\circ\text{K}$ blijkt $\Delta T_w < 0.001^\circ$ per minuut (fig. 1.2). Voor $T \approx 0.05^\circ\text{K}$ is de warmtegeleiding dus al zo goed, dat de meeste warmte naar dieper gelegen schillen wordt getransporteerd. Er ontstaat dan aan het oppervlak een schil met een in eerste benadering constante „hoge” temperatuur. Deze schil is van de koude kern gescheiden door een laag met een dikte van de orde van 0.2 cm, die evenwel in de loop van de tijd langzamerhand dikker wordt. Dit beeld is echter nauw verwant aan dat, waarop de formules (1.5) en (1.6) zijn gebaseerd. Het is daarom interessant om te zien of ook de numerieke waarden enigszins overeenstemmen. Hiervoor moet $\partial\alpha/\partial t$ berekend worden en dit kan men o. a. doen door $(r_{1/2})^3$ uit te zetten tegen t , als voor $r = r_{1/2}$ de temperatuur afgelezen van de krommen in fig. 1.1 gelijk is aan de helft van de oppervlakte temperatuur. Van de zo verkregen kromme is $\partial\alpha/\partial t$ direkt af te leiden en het blijkt dat $\partial\alpha/\partial t$ na de eerste minuut, waarin hij groter is, ongeveer constant is en gelijk aan $17 \times 10^{-5} \text{sec}^{-1}$. Uit vroegere metingen van chromkaliumaluin concludeerden De Klerk

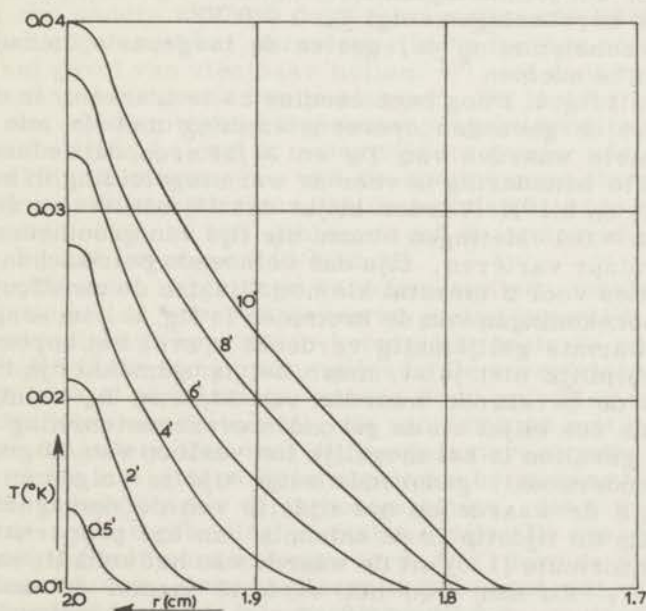


Fig. 1.1

Temperatuurverdeling in een bol chromaluin langs een straal door een constant warmtelek aan het oppervlak op een aantal tijden na de aanvang van de warmtetoevoer

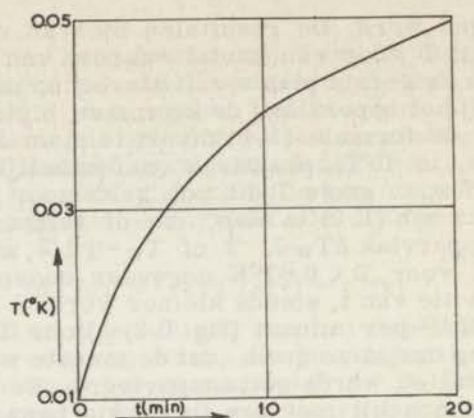


Fig. 1.2 Temperatuur van de oppervlakte van een bol chroomaluminium als functie van de tijd verlopen na de aanvang van de warmtetoevoer.

en Steenland ¹³) tot een waarde van $9 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$, terwijl uit metingen aan chroommethylammoniumaluminium een waarde van $22 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ volgt. Voor verdund chroomkaliumaluminium vonden de Klerk en Steenland ¹³) $100 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$, maar hiervoor is de soortelijke warmte veel kleiner. Daniels en Kurti ¹⁴) geven geen waarde van $\partial\alpha/\partial t$ maar wel van T_W n.l. 0.07°K . In de benadering van de Klerk en Steenland is $T_W = \infty$ gesteld, terwijl voor chroommethylammoniumaluminium $T_W = 0.04^\circ\text{K}$ is gevonden. Uit de berekeningen volgt $T_W \geq 0.05^\circ\text{K}$.

De overeenstemming is, gezien de toegepaste benaderingen, verrassend te noemen.

Er zijn uit fig. 1.1 nog twee conclusies te trekken. In de eerste plaats wijst de gevonden overeenstemming met de min of meer experimentele waarden van T_W en $\partial\alpha/\partial t$ erop, dat de functie (1.4) geen slechte benadering is voor de warmtegeleiding in het gebied tussen 0.01 en 0.1°K . Verder blijkt dat 10 minuten na de demagnetisatie $\alpha \approx 0.1$. Metingen binnen die tijd van grootheden, die met de temperatuur variëren, zijn dus voldoende betrouwbaar, omdat de correcties voor α meestal kleiner zijn dan de meetfout.

Bij de berekeningen van de krommen in fig. 1.1 is aangenomen, dat de lekwarmte gelijkmatig verdeeld is over het oppervlak. Dit is waarschijnlijk niet juist, maar het is gemakkelijk in te zien, dat dit op de berekende waarden van $\partial\alpha/\partial t$ en T_W weinig invloed heeft, zoals ook blijkt uit de gevonden overeenstemming.

In veel gevallen is het mogelijk het verloop van de grootheden, die men onderzoekt, gedurende enige tijd te volgen en dan door extrapolatie de waarde op het tijdstip van de demagnetisatie te bepalen. Op dit tijdstip is de entropie van het preparaat te berekenen met formule (1.3) uit de waarde van het veld H_i en de temperatuur T_i . Zo kan men het verband tussen de onderzochte grootheden en de entropie S bepalen en, als het verband van S en T bekend is, weet men daarmee hoe de grootheden als functie van de temperatuur variëren. In het geval van calorische metingen,

waarbij voor- en naperioden gemeten moeten worden, is zo'n extrapolatie echter niet mogelijk. Dan moeten de experimenten binnen 10 minuten verricht worden. Bedenkt men nu, dat aan deze 10 minuten meten ongeveer 25 minuten voorafgaan waarin het zout gemagnetiseerd wordt en vervolgens het contactgas weggepompt wordt, zodat op één dag hoogstens 12 punten gemeten kunnen worden, dan is het duidelijk dat het zeer veel tijd kost betrouwbare resultaten te verkrijgen uit metingen beneden 1°K .

§ 3. Metingen bij temperaturen beneden 1°K

Het lijkt mij nuttig om dit punt iets algemener te behandelen dan strikt genomen voor de metingen, die in dit proefschrift ter sprake komen, nodig is. Het is mij n.l. gebleken, dat over de mogelijkheden van metingen in dit temperatuurgebied nogal wat misverstanden bestaan buiten de kleine kring van hen, die er reeds mee bezig zijn.

Er zijn drie factoren, die metingen bij temperaturen beneden 1°K bemoeilijken. De eerste is de kleine warmtecapaciteit van het preparaat; de tweede is de geringe warmtegeleiding in het preparaat zelf en van andere stoffen naar het preparaat; de derde is de onzekerheid van de temperatuurbepalingen.

Het laatste punt zal in hoofdstuk V nader worden behandeld, over het tweede is in par. 2 van dit hoofdstuk al iets gezegd. In dit verband hoeft daar alleen nog aan toegevoegd te worden, dat dit voor metingen boven 0.1°K geen ernstig bezwaar is. In dat geval kan men een andere stof dan de gedemagnetiseerde afkoelen door de stof te mengen met het paramagnetische zout in poedervorm – zoals in het geval van vloeibaar helium ¹⁶⁾ – of door het gemengd met glycerine daartussen aan te stampen. De laatste methode is gebruikt om de warmtegeleiding van supergeleiders te meten ¹⁷⁾. Pogingen om dit in Leiden te meten zijn tot dusver vastgelopen op het gebrekkig functioneren van de koolthermometers, die gebruikt zijn om de temperatuur van de metalen staaf te meten. Uit deze experimenten is wel gebleken dat de temperatuur van de staaf slechts tot ongeveer 0.05°K daalt.

Het eerste punt, de geringe warmtecapaciteit, maakt het nodig bij de metingen de energietoevoer zo gering mogelijk te houden. Deze omstandigheid beperkt in belangrijke mate de mogelijkheid van metingen in dit temperatuurgebied. De energietoevoer kan in de eerste plaats veroorzaakt worden door geleiding van warmte langs onderdelen van de toestel, die aan één kant met het heliumbad en aan de andere kant met het preparaat verbonden zijn. Onderdelen zoals het glazen buisje waaraan het preparaat vaak bevestigd is, ophangdraden of stroomgeleiders, die b.v. in metingen van de warmtegeleiding onmisbaar zijn. De energie kan ook door de meting zelf worden toegevoerd, b.v. door de joulewarmte van een meetstroom, door verliezen in het preparaat, als dit zich in een wisselveld bevindt (zie hoofdstuk III § 4), en door absorptie van radioactieve straling.

De onderzoeken, die in het temperatuurgebied beneden 0.1°K worden uitgevoerd, vallen uiteen in vier groepen: het bereiken

van steeds lagere temperaturen, de bepaling van de thermodynamische temperatuur, de kernoriëntatie en het onderzoek van magnetische eigenschappen.

Het bereiken van steeds lagere temperaturen heeft in de eerste jaren, dat de adiabatiese demagnetisatie werd toegepast, een belangrijke plaats ingenomen. Vele jaren heeft de temperatuur van ongeveer 0.0014°K bereikt door De Klerk, Steenland en Gorter ¹⁸⁾ met chroomkaliumaluin verdund met aluminiumkaliumaluin, als de laagst gemeten waarde gegolden.

Er is echter reeds lang geleden voorgesteld om met een „demagnetisatie in twee stappen“ nog lagere temperaturen te bereiken. In deze methode worden twee preparaten gebruikt. Als het eerste door demagnetisatie is afgekoeld, wordt het tweede door warmte uitwisseling daarmee afgekoeld en vervolgens gedemagnetiseerd, nadat het warmtecontact tussen de 2 preparaten verbroken is. Omdat de bereikte entropieverlaging een functie is van $\mu H_i/kT_i$ volgens (1.3) zal deze voor het 2e preparaat groter zijn dan voor het eerste en zal dit preparaat bijgevolg een veel lagere temperatuur bereiken. In experimenten van Darby, Hatton, Rollin, Seymour en Silsbee ¹⁹⁾ werd zo met twee paramagnetische aluinen door gebruik van een veld van slechts $4 \times 10^3 \text{ } \emptyset$ al een temperatuur bereikt van 0.003°K .

Nog veel lagere temperaturen kunnen bereikt worden, wanneer voor het tweede preparaat een stof wordt gebruikt, waarin niet de electronen maar de kernen het magnetisch moment dragen ²⁰⁾. Wel is waar is dit moment μ_k een factor 10^3 kleiner dan dat van de paramagnetische ionen, zodat $\mu_k H_i/kT_i$ kleiner is, maar de wisselwerkingen zijn een factor 10^6 kleiner, zodat de totale entropie van het kernspinsysteem gering is. Om op deze wijze het gehele preparaat af te kunnen koelen is het nodig, dat bij de temperatuur T_i de entropie van de electronen en het rooster zeer klein is t.o.v. de entropieverlaging van het kernspinsysteem, en dat de koppeling tussen het kernspinsysteem en de electronen groot genoeg is om in korte tijd temperatuurevenwicht te bereiken. Kittel ²¹⁾ heeft berekend, dat bij koper het evenwicht zich kan instellen in ongeveer 1 sec. De spin-baankoppeling van de electronen en de koppeling met het rooster zijn zo groot, dat alleende relaxatie tussen kern- en electronenspingsysteem een rol speelt. Het probleem van de afkoeling van het preparaat tot een geschikte waarde van T_i is door Kurti, Robinson, Simon en Spohr ²²⁾ opgelost door in een mengsel van K-aluïn met glycerol en water het ene eind van een bundel koperdraad aan te brengen, waarvan het andere eind zich in een veld van $28 \times 10^3 \text{ } \emptyset$ bevindt. Bij de magnetisatie wordt 1% van de totale kernentropie verwijderd en daalt de temperatuur van het koper van $12 \times 10^{-3}^{\circ}\text{K}$ tot $20 \times 10^{-6}^{\circ}\text{K}$. De temperatuurbepaling berust op een meting van de susceptibiliteit, waarvan op theoretische gronden aangenomen wordt, dat hij voldoet aan

$$\chi_k = 3.74 \times 10^{-7}/T \text{ gauss oersted}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Uit het verloop van χ_k als functie van de tijd leiden Kurti e. a.

af, dat ook het rooster is afgekoeld. Kittel berekent dat de temperatuurverhoging van het kernsysteem door deze afkoeling slechts 10^{-7} °K is. Warmtetoevoer van de omgeving zal echter de temperatuur snel doen toenemen. In het experiment van Kurti e. a. steeg de temperatuur in 2 à 3 minuten tot T_i . Hoewel verbetering van de thermische isolatie nog wel mogelijk is, zal de geringe warmtecapaciteit het gebruik van de aldus bereikte temperaturen beperken, omdat deze slechts een zeer korte tijd in stand gehouden kunnen worden.

Het magnetisch moment van kernen wordt ook gebruikt om de kernen te richten. Als men de kernen wil richten met een technisch bereikbare veldsterkte, moet de temperatuur zeer laag zijn. Voor kernen in paramagnetische stoffen is dit betrekkelijk eenvoudig te realiseren m.b.v. adiabatische demagnetisatie. Voor andere stuit men weer op de bovengenoemde moeilijkheden van het warmtetransport. Het is op deze plaats niet nodig op het doel en de uitvoering van deze experimenten in te gaan. Voor een overzicht van de oudere metingen verwijs ik naar het proefschrift van Poppema ²³) en naar mijn artikel in het N. T. v. N. ²⁴) en voor de meer recente onderzoeken naar het artikel van Steenland en Tolhoek in „Progress in low Temperature Physics II” ²⁵)

In verband met de boven gemaakte opmerking over het beperken van de energietoevoer aan het preparaat is het goed er op te wijzen, dat daarom bij gebruik van radioactieve kernen de intensiteit van de straling gering gehouden moet worden, vooral in het geval van β -straling.

Het onderzoek van de magnetische eigenschappen van de stoffen zelf, die door adiabatische demagnetisatie zijn afgekoeld, heeft het grote voordeel, dat problemen van warmteoverdracht geen rol spelen en door extrapolatie naar het tijdstip van demagnetisatie de meetresultaten gecorrigeerd worden voor het op inhomogene wijze warm worden van het preparaat. Een nadeel, inherent aan deze stoffen, is, dat het aanbrengen van een uitwendig magneetveld de temperatuur meestal verhoogt. Van vele stoffen zijn de eigenschappen onderzocht en het is niet nodig, daarvan hier een opsomming te geven, daar dit elders uitvoerig is gedaan (o. a. Handbuch der Physik ²⁶). De meest onderzochte van deze stoffen zijn wel ijzerammoniumaluin en chroomkaliumaluin. Ondanks het vele materiaal is het inzicht in de gedragingen van deze stoffen zeer beperkt gebleven. Daarom is getracht door vergelijking van een paar nauw verwante stoffen dit inzicht te verbeteren. Met een bestudering van een aantal chroomaluinen hoop ik in dit proefschrift een bijdrage te leveren tot deze verbetering van inzicht. De chemische samenstelling van deze aluinen wordt aangegeven door de algemene formule $Cr^{+++}M^+(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$. Daar de onderzochte stoffen slechts verschillen in de grootte van het eenwaardige ion, is het mogelijk uit de vergelijking van hun magnetisch gedrag conclusies te trekken over de invloed van de grootte van deze ionen en de daarmee verbonden verwringing van de kristalstructuur op dit gedrag. De keuze van de chroomaluinen berust op verscheidene overwegingen. Ten eerste zijn van de meeste van deze aluinen betrekkelijk gemakkelijk éénkristallen

te maken van voldoende grootte. Verder is van een groot aantal van deze aluinen door metingen op andere gebieden al iets bekend. De splitsing van het grondniveau door het electricch kristalveld is door Bleaney 27) onderzocht m. b. v. paramagnetische resonantie. De absorptiespectra zijn door Kraus en Nutting 28) onderzocht en Klug 29) deed röntgenografische onderzoekingen. in § 4 wordt nader ingegaan op deze metingen. Tot slot moet nog vermeld worden, dat in de chroomaluinen de roosterconstante groot is en dus de niveausplitsing tengevolge van de magnetische- en plaatsruilwisselwerking gering is t. o. v. die door het electriche kristalveld.

Als besluit van deze paragraaf dient nog iets gezegd te worden over de vorm van het preparaat. De aard van de metingen maakt het wenselijk steeds omwentelingsellipsoïden te gebruiken, omdat alleen daarvoor het ontmagnetiserende veld constant en te berekenen is. Als H_e het uitwendige veld is, is n. l. in het preparaat het veld in een cilindrische holte met de as evenwijdig aan de veldrichting $H = H_e - \epsilon M' / \mu_0$, als M' de magnetisatie per cm^3 en μ_0 de permeabiliteit van het vacuum is. In het speciale geval van een bol is $\epsilon = 4\pi/3$. H is echter in het algemeen niet gelijk aan het veld H_{ion} dat op het individuele ion werkt. De onderlinge wisselwerking van de magnetische ionen levert n. l. nog een bijdrage tot dit laatste veld. Voor het berekenen van deze bijdrage zijn drie theorieën ontwikkeld, respectievelijk door Lorentz 30), Onsager 31) en Van Vleck 32). Zij geven benaderingen, die alleen voor lage temperaturen verschillende resultaten geven, terwijl uit experimenteel oogpunt moeilijk is te zeggen welke de voorkeur moet hebben. Dit punt is uitvoerig behandeld door De Klerk 7), terwijl de theorie van de magnetische wisselwerkingen in hoofdstuk II nog nader besproken zal worden. Voor de relatief hoge temperaturen is de benadering van Lorentz te gebruiken en deze geeft:

$$H_{\text{ion}} = H_e - \left(\frac{4\pi}{3} - \epsilon\right) M'$$

voor een ellipsoïde met een kubische kristalstructuur. Als een bol wordt gebruikt is dus $H_{\text{ion}} = H_e$ en dit is één van de redenen geweest, dat voor de hier beschreven metingen steeds bolvormige preparaten zijn gebruikt. Een bijkomend voordeel is nog, dat het slijpen van een bol uit een stuk éénkristal veel gemakkelijker en zuiverder is uit te voeren dan het slijpen van een ellipsoïde. Dat bij een gegeven ruimte in de toestel een kleinere hoeveelheid stof gebruikt kan worden, is bij de chroomaluinen van geen enkel belang, omdat deze een relatief grote susceptibiliteit en soortelijke warmte hebben beneden 1°K .

De bollen zijn steeds uit éénkristallen geslepen, omdat de anisotropie van de magnetische eigenschappen onderzocht is en daarvoor uiteraard geen poeder gebruikt kan worden. Aan metingen met poeders of juist gezegd een hoeveelheid kleine kristallen kleven toch al grote nadelen zoals Steenland 8) in zijn proefschrift heeft uiteengezet. (Vooral omdat het verband tussen de susceptibiliteit van een poeder en die van een éénkristal moeilijk te berekenen blijkt). Hierbij moet echter wel worden opge-

merkt, dat de grote kristallen die nodig zijn voor deze experimenten niet altijd even gemakkelijk te maken zijn en bovendien vaak fysieke onzuiverheden blijken te bevatten zoals kleine holten e. d., die in deze donkerpaarse kristallen niet te zien zijn. Naast de eisen, die de koelmethode stelt - geringe plaatsruilwisselwerking en een grote waarde van $(\partial M/\partial T)_H$ bij $1^\circ K$ - komt dus nog de eis, dat van de onderzochte stof in een redelijke tijd voldoende grote éénkristallen te maken zijn. De chroomalunen voldoen in zekere mate ook aan deze laatste eis. Een nadeel is, dat ze gemakkelijk kristalwater verliezen, sommige zoals CrNa-aluin zelfs zeer snel, als ze zich in een droge of warme omgeving bevinden. Bij het maken dient verder vermeden te worden dat de oplossing, waaruit de kristallen gemaakt worden, te warm wordt. Speciaal bij het samenvoegen van het Cr-sulfaat en het M^+ -sulfaat kan dan n.l. een groene modificatie ontstaan, die niet uitkristalliseert en slechts uiterst langzaam weer overgaat in de violette. Dit is te wijten aan het ontstaan van $Cr(OH)_3$.

Voordat nu de metingen besproken worden, dient nog iets gezegd te worden over de kristallografische eigenschappen van de chroomalunen. Hieraan is de volgende paragraaf gewijd.

§ 4. Kristalstructuur en structuurveranderingen in chroomalunen

Bij kamertemperatuur hebben de chroomalunen een kubische structuur met vier ionen per eenheidscel, waarbij de chroomionen zich in een vlakgecenterd rooster bevinden, terwijl de éénwaardige ionen zich op de tussengelegen roosterpunten bevinden. Beide soorten ionen zijn omgeven door een wateroctaëder van zes watermoleculen en op de trigonale assen bevinden zich de SO_4 -groepen. De kristallen zijn evenwel niet holoëdrisch kubisch, maar behoren tot de symmetrieklasse regulair $II(Th)$. De 4-tallige assen van de holoëdrische klasse zijn hier slechts 2-tallig, de 3-tallige blijven maar worden polair. Er zijn geen symmetrievlakken maar slechts glijspiegelvlakken. De preciese structuur wordt nog beïnvloed door de grootte van het éénwaardige ion.

Ter vermijding van de lange volledige namen worden in het volgende de verschillende chroomalunen aangeduid met het symbool van het éénwaardige ion: dus chroommethylammoniumaluin als CH_3NH_3 -aluin enz. In tabel I is een opsomming gegeven van de éénwaardige ionen, hun diameter r , het atoomgewicht A en de roosterconstante voor zover bekend. Het blijkt, dat Na^+ het kleinste ion is dat in de kristalstructuur past en Cs^+ het grootste. De complexen NH_4^+ en $CH_3NH_3^+$ gedragen zich blijkens tabel I enigszins anders dan de éénatomige ionen. Het is nooit gelukt Ag^+ in het kristal te krijgen en ook over Au^+ is niets bekend. Door Lips³³⁾ is een classificatie van de alunen ingevoerd, die voor de chroomalunen door Klug²⁹⁾ röntgenografisch is onderzocht. Klug komt tot de volgende groepering: γ : Na-aluin, α : K- en NH_4 -aluin, β : Tl-, Rb-, CH_3NH_3 - en Cs-aluin. Het valt hierbij direkt op, dat de massa van het ion blijkbaar geen rol speelt bij de indeling. Kraus en Nutting²⁸⁾ vinden dit ook bij een

Tabel 1: Gegevens van éénwaardige ionen.

Element	r straal in Å	A atoomgewicht	a(25°C) rooster- constante van het Cr-aluin	Klasse van het aluin
Li	0.78	6.94	-	-
Cu	0.96	63.57	-	-
Na	0.98	22.997	-	γ
Ag	1.13	107.880	-	-
K	1.33	39.096	12.175	α
Au	1.37	197.2	-	-
(NH ₄)	1.59	18.04	12.251	α
Tl	1.48	127.61	12.238	βI
Rb	1.49	85.48	12.256	βI
Cs	1.65	132.91	12.378	βII
(CH ₃ NH ₃)	-	32.07	12.516	βII

Tussen haakjes staan de complexe ionen, waarvan chroomaluinen bekend zijn.

onderzoek van de absorptiespectra, maar komen op grond daarvan tot een groepering waarbij de klasse β in twee groepen uiteenvalt: I. Rb- en Tl-aluin, II. Cs- en CH₃NH₃-aluin. De invloed van de grootte van het éénwaardige ion bestaat in hoofdzaak uit een verplaatsing van de SO₄-groep. Bij Na-aluin is de SO₄-groep, of althans één O-ion daarvan, even dicht bij het Cr-ion als de watermoleculen. Het wateroctaëder is daardoor niet meer langs een trigonale as verwrongen. De invloed van het éénwaardige ion of het wateroctaëder er omheen blijkt bijzonder fraai uit metingen van Griffith en Powell 34) van de diëlectrische verliezen. Het blijkt, dat het maximum van die verliezen als functie van de temperatuur in plaats en grootte bijna niet verandert als voor het driewaardige ion Al⁺⁺⁺, Cr⁺⁺⁺ of Fe⁺⁺⁺ gebruikt wordt en ook het vervangen van S door Se heeft weinig invloed, maar substitutie van het éénwaardige ion door K⁺, NH₄⁺, Rb⁺ of CH₃NH₃⁺ verandert de grootte en de plaats van het maximum aanzienlijk (resp. 185, 176, 182 en 273°K).

In vele van deze aluinen is een overgang waargenomen bij een temperatuur in de buurt van het kookpunt van vloeibare lucht, soms abrupt, soms met hysteresis. Deze veranderingen kunnen geen belangrijke verandering van de roosterconstante meebrengen, want in de meeste gevallen blijkt het kristal niet te breken en de overgang is reversibel. Guillien 35) vond in 1939 een sprong in de diëlectrische constante ε', gepaard met een piek in de soortelijke warmte en de absorptie ε''. Griffith, en Powell 34) vonden ook sprongen in ε' en ε'' bij temperaturen onafhankelijk van de frequentie van de gebruikte wisselspanning in

CH_3NH_3 - en NH_4 -aluin resp. bij 160°K en 80°K met hysteresis. Het NH_4 -aluin breekt bij de overgang. Kraus en Nutting (28) vonden in 1941 eveneens in de aluinen van groep α overgangen met hysteresis. Bleaney en Penrose (36) onderzochten deze overgangen door metingen van de paramagnetische resonantie in 1948 en volgende jaren. De splitsing δ van het grondniveau van het Cr^{+++} -ion door het elektrische kristalveld verandert namelijk als gevolg van de overgang. De waarden van δ , die Bleaney heeft gevonden in chroomaluinen bij een aantal temperaturen zijn in tabel II weergegeven. In klasse α blijken beneden de overgangstemperatuur twee waarden van δ op te treden. In klasse β is dit niet het geval en CH_3NH_3 -aluin schijnt zelfs geen overgang te hebben.

Tabel 2: De splitsingsparameter δ/k in $^\circ\text{K}$ als functie van de temperatuur T voor een aantal aluinen volgens Bleaney.

T in $^\circ\text{K}$	Cr-aluinen met als éénwaardig ion			
	K	NH_4	Rb	CH_3NH_3
290	0.17	0.194	0.237	0.237
193	0.079	-	0.181	-
90	{ 0.374 0.22	overgang	0.155	0.245
80	-	{ 0.452 0.348	-	-
20	{ 0.288 0.22	{ 0.457 0.345	0.155	0.245
Volgens metingen, beschreven in dit proefschrift.				
< 1	0.25	-	0.21	0.275

Recente onderzoeken van Baker (37) tonen echter aan, dat CH_3NH_3 -aluin wel degelijk een overgang heeft, die een structuurverandering teweégbrengt. Bij een precieser onderzoek van de paramagnetische resonantie in verschillende richtingen t.o.v. de kristalassen blijkt, dat de kristalstructuur bij 90°K niet meer kubisch, maar tetragonaal (D_{4h}) is. De tetragonale as ligt langs één van de oorspronkelijke kubische assen maar niet bij elke afkoeling langs dezelfde en soms in verschillende delen van het kristal langs andere assen, maar dan is het kristal gebroken. Rekening houdend met deze structuurverandering berekent Baker dan dat $\delta/k = 0.256^\circ\text{K}$. De overgangstemperatuur blijkt ongeveer 160°K te zijn.

Röntgenografisch onderzoek van Prof. C.H. MacGillavry wees ook op een structuurverandering in dit aluin. Bij K-aluin is deze structuurverandering niet zo duidelijk en uit andere metingen blijkt, dat hij geleidelijk verloopt. Waarschijnlijk is dit de reden, dat de snelheid, waarmee de stof wordt afgekoeld, invloed

heeft op de magnetische eigenschappen beneden 1°K , zoals Hudson en MacLane ³⁸⁾ vermelden. Bovendien vinden deze, dat het koud houden van het preparaat (d. w. z. beneden 80°K) gedurende de gehele tijd van de metingen de reproduceerbaarheid daarvan aanmerkelijk bevordert.

Pepinsky, Jona en Shirane ³⁹⁾ hebben in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ferroëlectriciteit gevonden in de buurt van 176°K , terwijl uit recente metingen van Pepinsky en Jona ⁴⁰⁾ blijkt, dat CH_3NH_3 -aluin ferroëlectrisch is boven 77°K .

Uit het bovenstaande blijkt, dat niet zonder meer kan worden aangenomen, dat beneden 1°K de chroomalunien een kubische kristalstructuur hebben. Alleen voor CH_3NH_3 -aluin is aangetoond dat de gevonden overgangen inderdaad met een wijziging van de structuur gepaard gaat, maar er is wel enige evidentie, dat dit ook voor andere chroomalunien het geval is. De magnetische eigenschappen en speciaal de ordeningsverschijnselen beneden 0.01°K zullen naar alle waarschijnlijkheid sterk beïnvloed worden door kleine verschillen in structuur. Daarom zal een onderzoek van die eigenschappen het inzicht in de structuurveranderingen verruimen. In de volgende hoofdstukken worden metingen aan een paar chroomalunien besproken. Hiervoor zijn uit praktische overwegingen gekozen: K-, CH_3NH_3 -, Rb- en Na-aluin. Het is helaas niet gelukt van het Na-aluin kristallen te maken, die groot genoeg zijn en waaruit bollen geslepen kunnen worden. Bij het slijpen breken ze steeds. De pogingen om ze te maken worden echter voortgezet.

Literatuur

- 1) Mendelssohn, K. and Yaqub, M., Commun. Conf. Phys. basses Temp. Paris (1955) 583.
- 2) Debye, P., Ann. d. Phys. 81 (1926) 1154.
- 3) Giaque, W. F., J. am. chem. Soc. 49 (1927) 1864, 1870.
- 4) De Haas, W. J., Wiersma, E. C. and Kramers, H. A., Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden No. 229a; Physica 1 (1933) 1.
- 5) Giaque, W. F. and MacDougall, D. P., Phys. Rev. 43 (1933) 768.
- 6) Kurti, N. and Simon, F., Nature 133 (1934) 907.
- 7) De Klerk, D., Akad. Proefschrift, Leiden (1948).
- 8) Steenland, M. J., Akad. Proefschrift, Leiden (1952).
- 9) De Klerk, D. en Steenland, M. J., Progress low Temp. Phys. I, ed. Gorter, C. J., Amsterdam (1955) 273.
- 10) Bijl, D., Commun. Leiden No. 276b; Physica 14 (1949) 684.
- 11) Garrett, C. G. B., Phil. Mag. 41 (1950) 621.
- 12) Cooke, A. H. and Hull, R. A., Proc. roy. Soc., London A 181 (1942) 83.
- 13) De Klerk, D., Steenland, M. J. and Gorter, C. J., Commun. Leiden No 282a; Physica 16 (1950) 571.
- 14) Daniels, J. M. and Kurti, N., Proc. roy. Soc., London A 221 (1954) 241.

- 15) Tolhoek, H.A., Diddens, A.N., Huiskamp, W.J. en Miedema, A.R., De mogelijkheid van detectie van de polarisatie van β -stralen van gepolariseerde atoomkernen (juli (1956) (niet gepubliceerd).
- 16) Kramers, H.C., Akad. Proefschrift, Leiden (1955).
- 17) Heer, C.V. and Daunt, J.G., Phys. Rev. 76 (1949) 854.
Goodman, B.B., Proc. phys. Soc., A 66 (1953) 217.
Olsen, J.L. and Renton, C.A., Phil. Mag. 43 (1952) 946.
Mendelssohn, K. and Renton, C.A., Phil. Mag. 44 (1953) 776.
- 18) De Klerk, D., Steenland, M.J. and Gorter, C.J., Commun. Leiden No. 282a; Physica 16 (1950) 571.
- 19) Darby, J., Hatton, J., Rollin, B.V., Seymour, E.F.W. and Silsbee, H.B., Proc. phys. Soc. A 64 (1951) 861.
- 20) Gorter, C.J., Phys. Z. 35 (1934) 923.
Kurti, N. and Simon, F., Proc. roy. Soc., London A 149 (1935) 152.
Simon, F., C.R. Congrès Magn., Strasbourg 3 (1939) 1.
Kurti, N., Cérémonies Langevin-Perrin, Paris (1948) 29.
- 21) Kittel, C., Phys. Rev. 104 (1956) 1807.
- 22) Kurti, N., Robinson, F.N.H., Simon, F. and Spohr, D.A., Nature 178 (1956) 450.
- 23) Poppema, O.J., Akad. Proefschrift, Groningen (1954).
- 24) Beun, J.A., Ned. Tijdschr. Natuurk. 18 (1952) 245.
- 25) Steenland, M.J. and Tolhoek, H.A., Progress low Temp. Phys. II, ed. Gorter, C.J., Amsterdam (1957) 292.
- 26) De Klerk, D., Handbuch der Physik, ed. S. Flügge, Marburg, 15 (1956) 38.
- 27) Bleaney, B., Proc. roy. Soc., London A 204 (1951) 203.
- 28) Kraus, D.L. and Nutting, G.C., J. chem. Phys. 9 (1941) 133.
- 29) Klug, H.P., J. am. chem. Soc. 62 (1940) 2992.
- 30) Lorentz, H.A., The theory of electrons, Leipzig (1909) 138, 306.
- 31) Onsager, L., J. am. chem. Soc. 58 (1936) 1486.
- 32) Van Vleck, J.H., J. chem. Phys. 5 (1937) 320.
- 33) Lipson, H., Proc. roy. Soc., London A 151 (1935) 347.
- 34) Griffiths, J.H.E. and Powell, J.A., Proc. phys. Soc. A 65 (1952) 289.
- 35) Guillien, R., C.R. Acad. Sci. 209 (1939) 21.
- 36) Bleaney, B. and Penrose, R.P., Proc. phys. Soc. 60 (1948) 395.
Bleaney, B., Phys. Rev. 75 (1949) 1962.
Bleaney, B., Proc. roy. Soc. A 204 (1951) 203.
- 37) Baker, J.M., Proc. phys. Soc. B 69 (1956) 633.
- 38) Hudson, R.P. and McLane, C.K., Phys. Rev. 95 (1954) 932.
- 39) Pepinsky, R., Jona, F. and Shirane, G., Phys. Rev. 102 (1956) 1181.
- 40) Pepinsky, R., and Jona, F., Phys. Rev. 105 (1957) 344.

Hoofdstuk II

Theoretische beschouwingen over de magnetische eigenschappen van Chroomaluinen

§ 1. „Hoge" temperaturen

Het vrije driewaardige chroomion bevindt zich in een $(3d)^3 4F$ toestand, maar in de aluinkristallen, waar het omringd is o. a. door zes watermoleculen, blijkt het baanimpulsmoment praktisch geheel geblokkeerd te zijn door het elektrische kristalveld. Dit heeft een ongeveer kubische symmetrie. Alleen het magnetisch moment van de spins blijkt dus de magnetisatie te bepalen. Voor chroomaluinen is dit moment 3β , als β het borhmagneton voorstelt, want het resulterende spinquantumgetal is $3/2$ en $g = 2$. Er zijn dus vier waarden mogelijk van de component van dit moment in de richting van een uitwendig veld H . Voor een vrij electron is de grondtoestand 4-voudig ontwaard. Het kristalveld in de chroomaluinen heeft echter een kleine trigonale component met de trigonale as langs een lichaamsdiagonaal van het kubische rooster¹⁾. Voor ieder van de vier ionen in één eenheidscel heeft deze trigonale as een andere richting en deze ionen zijn dus niet geheel identiek. De trigonale component van het kristalveld nu heft de ontwaarding gedeeltelijk op door een splitsing van de vier niveaus in twee kramers-doubletten. Bij temperaturen hoger dan $1^\circ K$ - als de vier niveaus vrijwel gelijk bezet zijn, zolang er geen uitwendig veld is - geeft een veld H een magnetisatie.

$$M = 3N\beta B_{3/2}(\beta H/kT) \quad (2.1)$$

Hierin is N het aantal chroomionen per grammolecuul, k de constante van Boltzmann en $B_{3/2}$ een brillouinfunctie. Voor kleine waarden van H/T is (2.1) ongeveer gelijk aan

$$M = 5N\beta^2 H/kT = CH/T \quad (2.2)$$

Hieruit volgt, dat de curieconstante voor chroomaluinen $C = 1.867$ graad mol^{-1} is.

Hudson²⁾ heeft nagegaan welke invloed de splitsing bij $1^\circ K$ nog heeft op M , S en χ . Hij berekent een kleine correctie op S , die afneemt met S en een formule voor χ , die gelijk is aan die van Hebb en Purcell³⁾. Helaas gaat hij uit van een niet geheel juiste formule van Broer⁴⁾ voor het niveauschema in een uitwendig veld. Een correctie daarvoor is nog niet uitgewerkt, omdat dit te gecompliceerd bleek en de correcties op S klein genoeg zijn om ze te mogen verwaarlozen, vooral voor kleine entropieën. Men neemt aan dat van de twee kramersdoubletten het $\pm 3/2$ doublet het laagste is. Hun afstand δ is van de orde van 0.2 cm^{-1} , of wel $\delta/k \approx 0.25^\circ K$. Door de magnetische dipoolwisselwerking van de electronenspinnen en door een geringe plaatsruilwisselwerking wordt de ontwaarding van de twee doubletten opgeheven, maar

de afstand van de twee niveaus onderling te klein t. o. v. δ , omdat de wisselwerkingen tussen de chromionen klein zijn door de grote roosterconstante van de aluinen. De hyperfijnsplitsing tengevolge van de kernspin van ^{53}Cr wordt meestal buiten beschouwing gelaten. Toch is de bijdrage tot de entropie niet geheel te verwaarlozen. Bleaney en Bowers ⁵⁾ leiden uit metingen van de paramagnetische resonantie af, dat de kernspin $3/2$ is. Door de h. f. s. wordt het $\pm 3/2$ niveau in vier equidistante niveaus gesplitst met een totale breedte van 0.0119°K . Het $\pm \frac{1}{2}$ niveau wordt in twee singuletten en drie doubletten gesplitst met een totale breedte van 0.0106°K . Deze laatste splitsing speelt praktisch geen rol, maar de splitsing van het laagste niveau is wel van betekenis. Men kan de toestandsom $Z = \sum_i \exp(\delta_i/T)$ berekenen en daaruit $S = \partial/\partial T (T \ln Z)$. In normaal chroom zit 9.43% ^{53}Cr . Houdt men daarmee rekening dan blijkt, dat de extraentropie S'/R tengevolge van de h. f. s. niet verwaarloosbaar is. Bij 1°K is $S'/R = 0.132$, bij 0.1°K is $S'/R = 0.141$ en bij 0.01°K is $S'/R = 0.122$. Dit is dus niet een constante bijdrage tot de entropie en daarom is het niet geheel juist hem buiten beschouwing te laten. In overeenstemming met het algemeen gebruik wordt er echter in de hier volgende berekeningen verder geen rekening mee gehouden, omdat de temperatuur bij de metingen slechts weinig beneden 0.01°K komt. Beneden 0.01°K is de variatie van S'/R met de temperatuur echter veel groter. Er worden metingen met verrijkt chroom overwogen om de invloed van de h. f. s. nader te bestuderen.

Bij de afleiding van de formules (2.1) en (2.2) zijn de splitsingen en wisselwerkingen buiten beschouwing gelaten. Als de temperatuur van dezelfde orde als δ/k wordt, is dit niet meer geoorloofd en kunnen die formules dus niet meer gebruikt worden. Beneden 1°K moet bij de afleiding van formules voor de susceptibiliteit en de entropie als functie van de temperatuur de elektrische splitsing, de magnetische wisselwerking en eventueel de plaatsruilwisselwerking berekend worden. Een exacte oplossing van dit probleem is nog niet gegeven, maar Van Vleck ⁶⁾ heeft een benadering gegeven voor temperaturen boven 0.02°K . Daarbij wordt de elektrische splitsing als een parameter ingevoerd. Een kwantitatieve berekening hiervan is niet mogelijk, omdat hij bepaald wordt door röntgenografisch niet vast te stellen verwringingen van de wateroctaëders ¹⁾. De toestandsom per ion Z wordt nu ontwikkeld naar de storing door de magnetische wisselwerking. Van deze ontwikkeling wordt alleen de eerste term in de berekening opgenomen:

$$Z = Z_C(1 + \Omega(\tau/T)^2 + \dots) \quad (2.3),$$

waarin $\tau = 15N\beta^2/k$, als N het aantal moleculen per cm^3 is, en Z_C de toestandsom per ion is, als er geen magnetische wisselwerkingen zijn. $Z_C = 2(1 + \exp(-\delta/kT))$. Ω bevat een som over alle paren ionen (i, j) van de wisselwerkingsenergie:

$$w_{ij} = r_{ij}^{-3} [(1 + v_{ij})(\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j) - 3(\vec{m}_i \vec{r}_{ij})(\vec{m}_j \vec{r}_{ij}) r_{ij}^{-2}]; \quad (2.4)$$

\vec{m}_i en \vec{m}_j zijn de magnetische momenten van het paar ionen en r_{ij} is hun afstand. De term met v_{ij} geeft de bijdrage van de plaats-

ruilwisselwerking weer, die bij kubische roosters meestal gelijkgesteld wordt aan v voor naaste burens en voor alle andere paren verwaarloosd wordt.

Voor chroomaluin is Ω berekend door Hebb en Purcell ³⁾ waarbij alleen met naaste burens rekening is gehouden en $v = 0$ gesteld is. Zij vinden

$$\Omega = 0.032 Z_C^{-2} [(9 + 223 kT/\delta) + (176 - 80 kT/\delta) \exp(-\delta/kT) + (49 - 143 kT/\delta) \exp(-2\delta/kT)], \quad (2.5)$$

waarbij een tekenfout in de tweede term, die in de oorspronkelijke publicatie voorkomt, hier hersteld is. Door Mis Mary C. M. O'Brien ⁷⁾ is Ω opnieuw berekend, maar nu door te sommeren over meer dan alleen naaste burens, terwijl $v = 0$ genomen wordt. Het resultaat is een som van twee termen, waarvan de eerste slechts weinig verschilt van (2.5) en de tweede, die v bevat, meestal zeer klein is:

$$\begin{aligned} \Omega = & 0.032 Z_C^{-2} [(10.85 + 220.6 kT/\delta) + (175 - 76.6 kT/\delta) \exp(-\delta/kT) \\ & + (49 - 144 kT/\delta) \exp(-2\delta/kT)] + \\ & + 0.027 Z_C^{-2} [\{(18v + 19v^2) + (-22v + 106v^2) kT/\delta\} + \\ & + \{(-8v + 86v^2) - (32v + 32v^2) kT/\delta\} \exp(-\delta/kT) + \\ & + \{(2v + 25v^2) - (10v + 74v^2) kT/\delta\} \exp(-2\delta/kT)]. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Uit de volgens (1.8) ontwikkelde toestandsom volgt voor de entropie de formule

$$\begin{aligned} S/R = & -N/R \cdot \partial/\partial T (-kT \ln Z) = \ln 2 (1 + \exp(-\delta/kT)) + \\ & + \delta/kT (1 + \exp(-\delta/kT)) \exp(-\delta/kT) + (\tau/T)^2 (Td\Omega/dT - \Omega) \end{aligned} \quad (2.7)$$

Niet alleen de entropie, doch ook de magnetische susceptibiliteit wordt door de elektrische splitsing en de magnetische koppeling van de ionen beïnvloed. Voor het berekenen hiervan moet de toestandsom naar machten van H ontwikkeld worden. Deze ontwikkeling bevat een term, die de invloed van de elektrische splitsing weergeeft. Van Vleck ⁶⁾ verwaarloost de overige termen en vindt op deze wijze voor de susceptibiliteit per volume eenheid

$$\chi_1 = kT/H \cdot \partial/\partial H (\ln Z) = 1/3\gamma\tau/T, \quad (2.8)$$

terwijl Hebb en Purcell ³⁾ voor een poeder van chroomkaliumaluin hebben berekend, dat

$$\gamma = (2/5) Z_C^{-1} \{(3 + 4 kT/\delta) + (3 - 4 kT/\delta) \exp(-\delta/kT)\} \quad (2.9)$$

Door middel van een ingewikkelde correctie op χ_1 wordt nu de magnetische wisselwerking in rekening gebracht. In het proef-

schrift van De Klerk 8) is de correctie, die volgens theorieën van Lorentz 9), Onsager 10) en Van Vleck 6) kan worden berekend, uitvoerig besproken. Miss O'Brien 7) voert deze correctie op een iets andere wijze in. Zij berekent de bijdrage tot de susceptibiliteit van de wisselwerking w_{ij} (zie (2.4)). De moeilijkheid daarbij is, dat $w_{ij} \sim r_{ij}^{-3}$ en de som over paren ionen dus niet convergeert. Zij berekent nu de invloed van de ionen j op het ion i , door een bol om de ionen i te slaan, zodat de invloed van de ionen j buiten de bol gelijk is aan die van een continu medium. Voor een bolvormig preparaat valt deze invloed weg tengevolge van de polarisatie van het medium. Van de wisselwerking met de ionen binnen de bol zou de bijdrage tot de susceptibiliteit nul zijn als alle ionen identiek waren. Zoals reeds eerder gezegd is dit niet het geval en de bijdrage

$$- 1/2 N \lim(H \rightarrow 0) \{ 1/H \cdot \partial/\partial H (\sum_j \langle w_{ij} \rangle) \} \quad (2.10)$$

levert nu wel iets op, namelijk:

$$\begin{aligned} & - 0.0196 (\tau/T)^2 (1 + \exp(-\delta/kT))^{-2} \{ (3 - 2kT/\delta) - \\ & - (1 - 2kT/\delta) \exp(-\delta/kT) \}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

waarbij $v = 0$ gesteld is, χ is onafhankelijk van de richting van H , omdat er een kubische symmetrie is.

De formules (2.7), (2.8), (2.9) en (2.11) voor de entropie en de susceptibiliteit geven de eerste termen van een reeksontwikkeling naar machten van τ/T en zullen dus niet meer bruikbaar zijn als T nadert tot de waarde van τ . Bij chroomalunen is τ ongeveer 0.02°K , dus $\delta/k\tau \approx 10$, zodat termen met $\exp(-\delta/k\tau)$ verwaarloosd kunnen worden. Zo kan een benaderingsformule voor de entropie bij $T \approx \tau$ afgeleid worden uit (2.6) en (2.7):

$$S/R = \ln 2 - (\tau/T)^2 [0.008 \times 10.85 + 0.0067(18v + 9v^2)] \quad (2.7a)$$

waaruit volgt, dat de plaatsruilwisselwerking v de entropie in deze buurt aanzienlijk beïnvloedt. Bijvoorbeeld voor $v = -0.5$, $v = 0.0$ en $v = +0.5$ geeft formule (2.7a) voor de correctieterm respectievelijk $-0.04(\tau/T)^2$, $-0.09(\tau/T)^2$ en $-0.16(\tau/T)^2$. Hierbij moet ter vermindering van misverstand worden opgemerkt, dat $v < 0$, door de wijze waarop v in (2.4) is ingevoerd, overeenkomt met een positieve plaatsruilintegraal en dus een ferromagnetische ordening zal begunstigen.

Uit formule (2.7a) volgt - eenvoudiger dan uit formule (2.7) - dat in de soortelijke warmte $C = TdS/dT$ de bijdrage van de plaatsruilwisselwerking wel additief is maar niet onafhankelijk van het teken van v . Bij constante T neemt C in het algemeen toe, alleen als $-2 < v < 0$ daalt C . Dit is een gevolg van het feit, dat de ionen een voorkeursrichting hebben. De formule is echter slechts een benadering en de conclusies, die eruit getrokken worden, zijn dus niet betrouwbaar, vooral wat betreft de genoemde grenzen van v . Als $T \approx \tau$ mogen de wisselwerkingen niet meer als een kleine correctie beschouwd worden en moeten bij de reeksontwikkeling van de toestandsom meer termen beschouwd

worden dan in (2.3) is gedaan. Het vóórkomen van ordeningsverschijnselen in dit temperatuurgebied wijst erop, dat de wisselwerkingen inderdaad een grote invloed hebben als $T \approx \tau$. Deze ordeningsverschijnselen zijn het eerst geconstateerd door Kurti, Laifné, Rollin en Simon ¹³⁾ ¹⁴⁾, die bij ijzerammoniumaluin hysteresisverschijnselen en een maximum in de susceptibiliteit als functie van de temperatuur vonden. Steenland ¹⁵⁾ heeft deze verschijnselen onderzocht o.a. voor K-aluin en de resultaten vergeleken met theorieën over ferromagnetisme en antiferromagnetisme van de - magnetisch meer geconcentreerde - anhydrische zouten bij hogere temperaturen. Hij komt daarbij tot een indeling van deze stoffen in twee groepen op grond van het verloop van de susceptibiliteit met de temperatuur:

A: χ vertoont een maximum bij een karakteristieke temperatuur T_N . Bij T_N en iets hogere temperaturen is χ iets kleiner dan uit de curiewet zou volgen. Verder is $d\chi/dH$ beneden T_N positief. Dit gedrag is te verklaren door een antiferromagnetische ordening aan te nemen beneden het maximum.

B: χ neemt bij lage temperaturen veel sterker toe dan volgens de curiewet en $d\chi/dH$ is negatief. Dit gedrag is enigszins analoog aan dat van ferromagneten.

De gegevens, die Steenland toen ter beschikking stonden, maakten het niet mogelijk te beslissen tot welke groep de aluinen behoren. In *Progress in low temperature physics* besluiten. De Klerk en Steenland ¹⁶⁾ met enige aarzeling, dat K-aluin en ijzerammoniumaluin tot groep B behoren en CH_3NH_3 -aluin tot groep A. Zoals uit de metingen, die in dit proefschrift besproken worden, blijkt, moet de juistheid van deze indeling wat betreft het K-aluin in twijfel getrokken worden. Er is reden aan te nemen dat alle chroomaluinen zich beneden een bepaalde temperatuur gedragen als antiferromagneten. Daarom zullen in de tweede paragraaf van dit hoofdstuk enige theorieën van het antiferromagnetisme besproken worden voorzover zij voor de chroomaluinen van betekenis zijn en niet reeds door Steenland ¹³⁾ zijn besproken in zijn proefschrift.

§ 2. Antiferromagnetisme in chroomaluinen.

De naam antiferromagnetisme werd door Kramers en Hulthen ¹⁷⁾ gegeven aan een magnetische toestand, waarbij in een rooster, bezet met magnetische dipolen, iedere dipool antiparallel gericht is t.o.v. zijn naaste burens. In een eerste theoretische behandeling van deze toestand verdeelt Néel ¹⁸⁾ het rooster in twee deelroosters, die een gelijk aantal dipolen bevatten. Op een dipool van het ene onderrooster werkt nu een veld, dat evenredig is met het tegengestelde van de gemiddelde magnetisatie van het andere onderrooster. Deze moleculaire veldtheorie geeft uiteraard een schetsmatig beeld van de wisselwerkingen, die hier optreden. Exactere beschrijvingen met behulp van quantummechanische theorieën, de orde-war theorie en de spingolf theorie geven echter tot dusver geen mogelijkheid tot vergelijking met de experimenten, die hier besproken worden, en kunnen dus

buiten beschouwing gelaten worden. Uit de theorie van Néel, die behalve door Néel¹⁹⁾ zelf ook verder is uitgewerkt door Bitter²⁰⁾, Van Vleck²¹⁾, Anderson²²⁾, Smart²³⁾, Nagamiya²⁴⁾, Yosida²⁵⁾, Garrett²⁶⁾, Gorter en Haantjes²⁷⁾, Gorter en Mevrouw Van Peski²⁸⁾ 29) en Miss O'Brien⁷⁾, volgen een aantal conclusies over het verloop van de susceptibiliteit in uitwendige velden als functie van de temperatuur, die goede aanknopingspunten bieden met de experimenten. Het is evenwel niet te verwachten, dat ingewikkelde stoffen als de chroomaluninen met één van de genoemde theorieën volledig beschreven kunnen worden. Het onbetwistbare bewijs, dat de chroomaluninen antiferromagnetisch worden bij zeer lage temperaturen en dat hun magnetische eigenschappen met deze theorieën beschreven mogen worden, is dus niet geleverd. Dit geldt des te meer, daar proeven met resonantie van cm-golven³²⁾ 33), die bij andere stoffen zo succesvol zijn, in dit temperatuurgebied bezwaarlijk zijn uit te voeren door de energietoevoer, die aan deze proeven inhaerent is. Ook proeven met neutronendiffractie³¹⁾ 34) zijn wellicht moeilijk uit te voeren.

Uit de eerste theorie van Néel¹⁸⁾ volgt al direkt het bestaan van een overgangstemperatuur T_N . Bij temperaturen lager dan T_N is er een antiparallelle ordening van de dipolen, bij hogere temperaturen een paramagnetische toestand. In de antiferromagnetische toestand wordt de richting van de spontane magnetisatie van de deelroosters bepaald door kristalanisotropieën. Het verloop van de susceptibiliteit als functie van een uitwendig veld zal in grote mate afhangen van de hoek, die de veldrichting hiermee maakt. De meeste theorieën nemen aan, dat er slechts een één-assige symmetrie is. Voor de chroomaluninen, die beneden 1°K toch in eerste benadering een kubische symmetrie hebben, is dit niet het geval. Bovendien is het mogelijk, dat er niet twee, maar meer deelroosters zijn. Anderson²²⁾ heeft onderzocht hoe direkte en indirecte plaatsruilwisselwerking de verdeling in deelroosters beïnvloedt. Een in de zijden gecenterd kubisch rooster moet volgens hem in minstens vier deelroosters verdeeld worden. Smart²³⁾ werkte dit nader uit. De beschouwingen, die vooral voor het geval van MnO zijn opgezet, berusten echter op de moleculaire veld benadering en het postulaat, dat in een deelrooster geen naaste burens mogen voorkomen. De keuze van de onderzochte verdeling in deelroosters is verder vrij willekeurig. Het resultaat is, dat er in twee van de drie beschouwde gevallen een structuur met lagen van gelijkgerichte spins ontstaat. Deze structuur is door Landau²⁴⁾ al beschouwd. Hier zijn dus in zekere zin toch weer 2 deelroosters. Corliss c.s.²⁵⁾ laten zien, dat de ordeningen, die door Anderson en Smart zijn voorgesteld, voor MnS, een beschrijving van de resultaten van de proeven met neutronendiffractie kunnen geven, maar ook dat deze ordeningen een wonderlijke combinatie van parallelle en antiparallelle oriëntatie van naaste burens meebrengen.

In de theorie van Gorter en Haantjes²⁷⁾ wordt het antiferromagnetisme van een kristal met orthorhombische symmetrie behandeld bij het absolute nulpunt met behulp van de moleculaire veld benadering. Deze theorie wordt door Mevrouw van Peski

en Gorter ²⁸⁾ uitgewerkt voor een kristal met kubische symmetrie, maar nog steeds alleen voor $T = 0$ en onder aanname van twee deelroosters. De richting van de respectievelijke magnetisaties worden weergegeven door de eenheidsvector \vec{p}' en \vec{p}'' . De gemiddelde energie per dipool U wordt dan uitgedrukt in \vec{p}' en \vec{p}'' , en de richtingen van \vec{p}' en \vec{p}'' worden gezocht, waarvoor U minimaal is. Wanneer men als coördinaatassen de kubische assen van het kristal kiest en aanneemt, dat het uitwendige veld \vec{H} langs de x -as gericht is, kan men aantonen, dat de voorkeur voor de kubische assen kan worden weergegeven door een term in de energie, die van de vierde graad in de p 's is, en dat er voor deze term drie vormen mogelijk zijn. De drie uitdrukkingen voor U , die hieruit volgen, bevatten behalve deze term ook een term die de invloed van het uitwendige veld en van de isotrope antiferromagnetische wisselwerking weergeeft. Men krijgt dan

$$U_I = -\frac{1}{2} \sum_{x,y,z} \{ \mu H_x (p'_x + p''_x) - \alpha \mu^2 p'_x p''_x + \lambda \mu^2 (p'_x{}^4 + p''_x{}^4) \} \quad (2.12a)$$

$$U_{II} = -\frac{1}{2} \sum_{x,y,z} \{ \mu H_x (p'_x + p''_x) - \alpha \mu^2 p'_x p''_x + 2\lambda \mu^2 (p'_x p''_x)^2 \} \quad (2.12b)$$

$$U_{III} = -\frac{1}{2} \sum_{x,y,z} \{ \mu H_x (p'_x + p''_x) - \alpha \mu^2 p'_x p''_x + \lambda \mu^2 p'_x p''_x (p_x'^2 + p_x''^2) \} \quad (2.12c)$$

Hierin is α de coëfficiënt van het moleculaire veld, μ het gemiddelde magnetische moment van de dipolen en λ een parameter. U_I geeft een voorkeur van \vec{p}' en \vec{p}'' voor de kubische assen onafhankelijk van elkaar. U_{II} geeft een anisotrope wisselwerking tussen \vec{p}' en \vec{p}'' , U_{III} een soort mengvorm van U_I en U_{II} . Mevrouw van Peski en Gorter leiden uit ieder van deze drie uitdrukkingen formules af voor

$$\begin{aligned} \chi_{//} &= (\partial M_x / \partial H_x)_{T=0} \\ \chi_{\perp} &= \frac{1}{2} (\partial M_y / \partial H_y + \partial M_z / \partial H_z)_{H_y = H_z = T = 0} \end{aligned} \quad (2.13)$$

en geven daarvan de grafieken die in de figuren 2.1, 2.2 en 2.3 zijn weergegeven. Een keuze tussen deze 3 mogelijkheden maken zij niet en moet uit vergelijking met de experimenten volgen.

In een volgend artikel bestuderen Gorter en Mevrouw van Peski ²⁹⁾ op een zeer algemeen geldige wijze het magnetisch gedrag van een kristal met orthorhombische symmetrie bij temperaturen tussen 0°K en T_N . Zij nemen daarbij aan dat het magnetisch moment per ion β is en introduceren naast de antiferromagnetische wisselwerking (A) ook een ferromagnetische (D), zoals in een iets andere vorm al was gedaan door Landau ³⁰⁾ en Néel ¹⁹⁾. Gorter en Mevrouw van Peski beschouwen nu de faseovergangen tussen verscheidene antiferromagnetische toestanden en de paramagnetische toestand bij veranderingen van de sterkte van het uitwendige veld H en de temperatuur T . Het

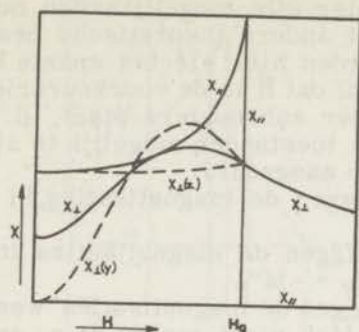


Fig. 2.1

Susceptibiliteiten als functie van longitudinale en transversale velden, die langs een kubische kristalas gericht zijn, afgeleid van U_I.

Overgenomen uit Tineke van Peski-Tinbergen en C. J. Gorter 28).

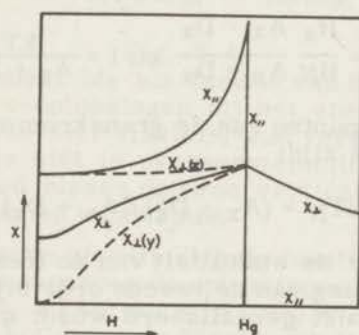


Fig. 2.2

Susceptibiliteiten als functie van longitudinale en transversale velden, die langs een kubische kristalas gericht zijn, afgeleid van U_{II}.

Overgenomen uit Tineke van Peski-Tinbergen en C. J. Gorter.

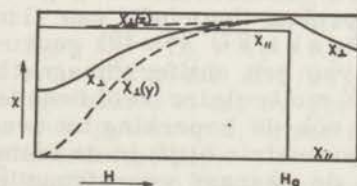


Fig. 2.3

Susceptibiliteiten als functie van longitudinale en transversale velden, die langs een kubische kristalas gericht zijn, afgeleid van U_{III}.

Overgenomen uit Tineke van Peski-Tinbergen en C. J. Gorter.

heeft geen zin om hier alle mogelijkheden nog eens na te gaan. Ter vergelijking met andere theoretische beschouwingen en met de experimenten worden hier slechts enkele hoofdtrekken weergegeven voor het geval dat \vec{H} in de voorkeursrichting van de spontane magnetisaties der subroosters staat, d. w. z. in de x-richting. Er blijken drie toestanden mogelijk te zijn, die met de letters a, b en p worden aangeduid.

In de a-toestand liggen de magnetisaties in de x-richting en is $M'_x \neq M''_x$.

In de b-toestand liggen de magnetisaties in het xy-vlak en is $M'_x = M''_x$, maar $M'_y = -M''_y$.

In de p-toestand liggen de magnetisaties weer in de x-richting, maar is $M'_x = M''_x$. Men vindt tussen de a- en de p-toestand een tweede orde overgang op een grenskromme:

$$h = \frac{1}{2} t \ln \frac{1 + (1-t)^{\frac{1}{2}}}{1 - (1-t)^{\frac{1}{2}}} + \frac{A_x - D_x}{A_x + D_x} (1-t)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.14)$$

waarin

$$h = \frac{\mu_x H_x}{A_x + D_x} = \frac{H_x}{H_N} \frac{A_x - D_x}{A_x + D_x} \quad \text{en} \quad t = \frac{kT}{A_x + D_x} = \frac{T}{T_N} \quad (2.15)$$

als H_N en T_N de snijpunten van de grenskromme met respectievelijk de H- en de T-as zijn:

$$\mu_x H_N / kT_N = (A_x - D_x) / (A_x + D_x) \quad (2.16)$$

Wanneer men echter de stabiliteit van de toestanden onderzoekt, blijkt dat deze overgang van de tweede orde bij temperaturen laag t. o. v. T_N meestal niet gerealiseerd wordt als $D_x \neq 0$. Er vindt bij toenemende veldsterkte een overgang van de eerste orde plaats van a- naar p-toestand, indien $D_x > 0$, ofwel een overgang van de eerste orde van a- naar b-toestand en daarna een overgang van de tweede orde van b- naar p-toestand, indien $A_x + A_y - D_x + D_y > 0$ en $A_y + D_y > 0$. Welke van deze twee optreedt hangt af van de grootte van A_x, y, z, D_x, y, z en t . In fig. 2.4 is één van de mogelijke magnetisatie krommen, die door Gorter en Mevrouw van Peski voor $T = 0$ zijn berekend, weergegeven.

De hierboven besproken theorieën van Gorter, Haantjes en Mevrouw van Peski 27) 28) 29) geven een duidelijk beeld van de magnetisatie van een antiferromagnetisch systeem. Naast de beperking, die de moleculaire veld benadering met zich meebrengt, bevatten zij ook de beperking tot twee deelroosters. Het geval van kubische symmetrie blijft in de laatste studie buiten beschouwing, maar in de daaraan voorafgaande wordt er al op gewezen, dat de a-toestand in een uitwendig veld dan thermodynamisch niet stabiel is en dus alleen (b,p)-overgangen verwacht mogen worden. De aanname van een magnetisch moment β van de dipolen lijkt hier geen essentiële beperking in te houden.

Garrett 26) heeft al eerder dan Gorter en Mevrouw van Peski een theoretische behandeling van het antiferromagnetisme in uitwendige velden gegeven, maar voor een speciaal geval, dat

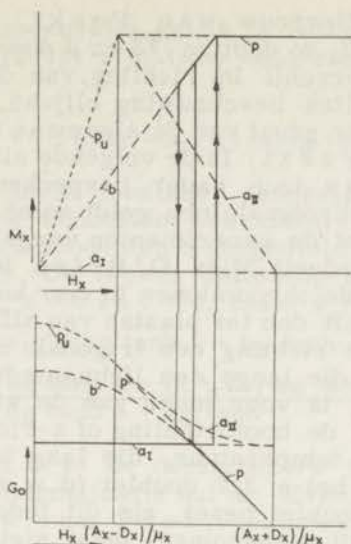


Fig. 2.4a

Het magnetisch moment M_X als functie van het uitwendige veld H_X voor a-, b- en p-oplossingen bij het absolute nulpunt. p_U is een (thermodynamisch niet-stabiële) niet verzadigde paramagnetische oplossing, die niet in overeenstemming is met de wet van Nernst. In het gebied tussen de twee verticale lijnen met de pijlen zou hysteresis kunnen voorkomen.

b. De thermodynamische potentiaal G als functie van het uitwendige veld H_X voor alle bovengenoemde oplossingen.

$$T = 0; D_x = \frac{1}{2}A_x; A_y = \frac{1}{4}A_x; D_y = \frac{7}{20}A_x$$

Overgenomen uit C. J. Gorter en Tineke van Peski-Tinbergen 29).

slechts gerealiseerd kan zijn in zeer anisotrope stoffen. Hij bouwt daarbij voort op de theorie van Van Vleck 21). Voor het magnetisch moment van de dipolen neemt hij β . De dipolen worden weer verdeeld in twee deelroosters, waarvan de magnetisaties door een (isotrope) plaatsruilwisselwerking antiparallel gericht worden langs de voorkeursrichting. Dit is een bijzonder geval, dat in de theorie van Gorter en Mevrouw van Peski is vervat, en wel met $D_x = D_y = D_z = A_y = A_z = 0$ (alleen $A_x \neq 0$). Uit (2.16) volgt, dat voor dit geval $\mu H_N/kT_N = 1$ en in overeenstemming met de vorige alinea's zal er geen overgang van de eerste orde tussen a- en p-toestand, maar een overgang van de tweede orde op de grenskromme zijn.

Miss O'Brien 7) heeft nu een theorie opgesteld, die speciaal het geval van de chromalijnen behandelt. Zij gebruikt daarbij hetzelfde formalisme als Garrett, maar splitst het kristal in vier deelroosters, waarvan de magnetisaties ieder langs een andere trigonale as gericht zijn, en neemt voor het magnetische moment 3β . Zij beperkt zich tot het geval dat het uitwendige veld langs een kubische as gericht is. Voor dit speciale geval worden de formules, die Miss O'Brien heeft afgeleid, dezelfde als die

van Gorter en Mevrouw van Peski, wanneer men in de laatste H door $H\sqrt{3}$, m door $m\sqrt{3}$ en β door 3β vervangt en $D_x = \frac{1}{2} A_x$ stelt. Het verschil in richting van de magnetisaties kan daarbij verder buiten beschouwing blijven. Formeel is dus de eerste een bijzonder geval van de algemene theorie van Gorter en Mevrouw van Peski. In de volgende alinea's zal de theorie van Miss O'Brien toch nader besproken worden, omdat hij speciaal voor de chroomalunen geldt en enkele formules levert, die gemakkelijk met de experimenten vergeleken kunnen worden.

Zoals gezegd verdeelt Miss O'Brien het vlakgecenterd kubisch rooster van de chroomionen in vier kubische deelroosters. Het kristalveld heeft dan ter plaatse van alle ionen van één deelrooster in dezelfde richting een trigonale component (zie II par. 1). Deze richting, die langs een lichaamsdiagonaal van het kubische rooster ligt, is voor ieder van de vier deelroosters verschillend en wordt de hoofdrichting of z -richting van dat rooster genoemd. Bij een temperatuur, die laag is t.o.v. de splitsing tussen het $\pm \frac{1}{2}$ en het $\pm \frac{3}{2}$ doublet (d.w.z. t.o.v. 0.25°K) is alleen het $\pm \frac{3}{2}$ doublet bezet, als dit inderdaad het laagste is, wat algemeen wordt aangenomen, maar niet bewezen is. Dan kan alleen de magnetisatie in de hoofdrichting van een deelrooster belangrijk van nul verschillen, ook als er een niet te groot uitwendig veld is. De magnetisatie bestaat dus alleen uit een overgang van de ionen van een $- \frac{3}{2}$ naar een $+ \frac{3}{2}$ niveau. Het is essentieel voor de theorie, dat alleen het $\pm \frac{3}{2}$ niveau bezet is en dat er vier niet identieke ionen in de chroomalunen voorkomen. Als het $\pm \frac{1}{2}$ doublet onder ligt is niet zonder meer te verwachten, dat een antiferromagnetische ordening zal bestaan, terwijl verwringingen in het kristal, die het kristalveld beïnvloeden ook de ordening kunnen verstoren.

Miss O'Brien gaat uit van de formule voor de magnetisaties J , K , L en M van de deelroosters, die respectievelijk de $[1.1.1]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}.1.\bar{1}]$ en $[\bar{1}\bar{1}.1]$ -as als z -richting hebben:

$$J = J_z = 3\beta \tanh 3\beta H_a/kT \text{ en idem voor } K, L \text{ en } M, \quad (2.17)$$

waarin H_a het effectieve veld is, dat werkt op deelrooster J . Dit effectieve veld is opgebouwd uit de component van het uitwendige veld H , dat langs een kubische as gericht is, in de hoofdrichting van het deelrooster, dus $H/\sqrt{3}$, en het veld tengevolge van de wisselwerking met de drie andere deelroosters $\varepsilon (K_z + L_z + M_z)$. Hierin is $\varepsilon = 2\sqrt{2}N(0.78 + v)/3$ (N is het aantal ionen per volume eenheid en v de coëfficiënt van de plaatsruilwisselwerking (zie formule (2.4)). Als er alleen dipool-dipool wisselwerking is, is $\varepsilon = 0.74N$. Is er ook plaatsruilwisselwerking, dan verandert de waarde van ε enigszins. Wanneer men nu gereduceerde eenheden invoert door $J_z = 3\beta a$ te stellen, $K_z = 3\beta b$, $L_z = 3\beta c$ en $M_z = 3\beta d$, $H = 3\sqrt{3}\beta \varepsilon h$ en $x = 9\beta^2 \varepsilon/kT$, dan kan men de vergelijkingen (2.17) als volgt schrijven:

$$\begin{aligned} x(b + c + d + h) &= bg \tanh a \\ x(a + c + d + h) &= bg \tanh b \\ x(a + b + d - h) &= bg \tanh c \\ x(a + b + c - h) &= bg \tanh d, \end{aligned} \quad (2.18)$$

waarin h in het algemeen niet gelijk is aan de h gedefiniëerd in (2.15). Uit formule (2.18) zijn twee oplossingen mogelijk. Ten eerste

$$a = b = -c = -d \text{ en } h = a + (1/x)bg \tanh a \quad (2.19)$$

Dit is een paramagnetische toestand, aangezien de magnetisaties van alle deelroosters eenzelfde component in de veldrichting hebben en de andere componenten tegengesteld gelijk zijn, terwijl voor $h = 0$ ook $a = 0$ is. De tweede oplossing geeft een antiferromagnetische toestand: $a = b$ en $c = d$, maar $a \neq -c$. Dan is

$$1/x = 3(a + c)/(bg \tanh a + bg \tanh c) \quad (2.20)$$

$$h = \frac{(2a + c) bg \tanh a - (a + 2c) bg \tanh c}{bg \tanh a + bg \tanh c} \quad (2.21)$$

Voor $h = 0$ is $a = c$, d. w. z. de deelroosters zijn zo gemagnetiseerd, dat de totale magnetisatie nul is. Evenals in het geval dat Gorter en Mevrouw van Peski bestudeerden, is hier een grenskromme te vinden voor de tweede orde overgang tussen de a - en de p -toestand door $c = -a + \epsilon$ te stellen in (2.20) en (2.21) en de limiet voor $\epsilon \rightarrow 0$ te nemen. De grenskromme is

$$1/x = 3(1 - a^2), \quad h = a + 3(1 - a^2) bg \tanh a \quad (2.22)$$

In fig. 2.5 is in een H, T -diagram voor CH_3NH_3 -aluin deze grenskromme getekend, terwijl daarbij ook een aantal isentropen getekend zijn. In de p -toestand zijn dat ook lijnen van constante magnetisatie, want $a = -c$ en de entropie voldoet in de Stirling benadering aan

$$\begin{aligned} S/R = \ln 2 - \frac{1}{4} [(1 + a) \ln(1 + a) + (1 - a) \ln(1 - a)] + \\ - \frac{1}{4} [(1 + c) \ln(1 + c) + (1 - c) \ln(1 - c)]. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Uit (2.22) volgt verder, dat de grenskromme de T -as snijdt bij $T_N = 27\beta^2 \epsilon/k$, waar $a = 0$. De kromme eindigt op de H -as bij $H_N = 3\sqrt{3}\beta\epsilon$, waar $a = 1$. Dus

$$\mu H_N/kT_N = 1/\sqrt{3}, \quad h = H/H_N \text{ en } 1/x = 3T/T_N \quad (2.22a)$$

De raaklijn aan de grenskromme loopt bij T_N en ook bij H_N verticaal. Dit blijkt wanneer men door differentiëren uit (2.22) afleidt, dat langs de grenskromme

$$dh/d(1/x) = 2/3a - bg \tanh a \quad (2.22b)$$

In de limiet voor $a \rightarrow 0$ en $a \rightarrow 1$ nadert dit respectievelijk tot $+\infty$ en $-\infty$. De grenskromme heeft een horizontale raaklijn voor $a = 0.725$. Substitueert men dit in (2.22), dan vindt men dat in het maximum van de grenskromme $H = 145 \text{ } \emptyset$ en $T = 0.010^\circ\text{K}$, als er geen plaatsruilwisselwerking is ($v = 0$). Als men aanneemt $v = -0.19$ is in het maximum $H = 110 \text{ } \emptyset$ en $T = 0.009^\circ\text{K}$.

De formules (2.18) tot (2.23) vormen een analogon van de formules, die Garrett²⁶⁾ afleidt. Deze heeft ook expliciete formules voor de thermodynamische potentiaal G afgeleid, die Miss O'Brien buiten beschouwing laat. In het geval van de chroomalunen met vier deelroosters en $\mu = 3\beta$ worden deze formules iets gecompliceerder, maar kunnen toch op dezelfde wijze worden afgeleid.

$$\text{We kunnen uitgaan van de relatie } G = - \int_0^T SdT - \int_0^H MdH. \quad (2.24)$$

In het paramagnetische geval is

$$G_p = -RT \ln 2 + RT_N g_p^H + G_0 \quad (2.25)$$

$$\text{met } g_p^H = -1/6 \int_0^h mdh = -1/6 a^2 + (1/6x) \cdot \ln(1 - a^2) \quad (2.25a)$$

volgens (2.19), want $m = a - c = 2a$.

In het antiferromagnetische geval is

$$G_a = -RT \ln 2 + RT_N g_a^0 + RT_N g_a^H + G_0 \quad (2.26)$$

$$\text{met } g_a^0 = - \int S/R \cdot d(1/x) = -\frac{1}{2} a^2 - a[\ln(1+a) + \ln(1-a)],$$

$$[\ln(1+a) - \ln(1-a)]^{-1} \quad (2.26a)$$

als voor S/R formule (2.23) genomen wordt en voor $1/x$ volgens (2.19) $3a \operatorname{bg} \tanh a$.

Voor het berekenen van g_a^H is het nodig $a + c = \xi$ te stellen, en dan volgt uit (2.20), dat

$$m^2 = \xi^2 - 4\xi \coth 3\xi x + 4 \quad (2.26b)$$

en uit (2.21) dat

$$h = 1/x \operatorname{bg} \tanh \frac{1}{2}(m - \xi) + \frac{1}{2}(3\xi + m)$$

Dan is de integratie $\int mdh$ uit te voeren:

$$\begin{aligned} g_a^H &= -\frac{1}{6} \int_{2a}^{a+c} m(dh/d\xi)d\xi = \\ &= -\frac{1}{6} \int [-1/\xi x + 2 \coth 3\xi x + 3\xi x \operatorname{cosech}^2 3\xi x - \xi] d\xi \\ &= \frac{1}{6} \left[\frac{1}{2} \xi^2 + \frac{1}{x} \ln \xi - \frac{1}{x} \ln \operatorname{sh} 3\xi x + \xi \coth 3\xi x \right]_{2a}^{a+c} \quad (2.26c) \end{aligned}$$

De integratieconstanten G_0 en G'_0 in (2.25) en (2.26) moeten gelijk zijn, omdat $G_p = G_a$ als $T = T_N$ en $H = 0$, d.w.z. als $a = 0$. In fig. 2.6 zijn G_p en G_a voor een aantal waarden van T als functie van H getekend. Daarbij zijn gereduceerde eenheden gebruikt, d.w.z. $g = G/RT_N$ is als functie van $h = H/H_N$ uitgezet, en is $G_0 = RT \ln 2$ gesteld. Het is in fig. 2.6 duidelijk te zien, wanneer een eerste orde overgang plaatsvindt tussen de a - en de p -toestand en in fig. 2.5 is aangegeven waar deze overgang plaats

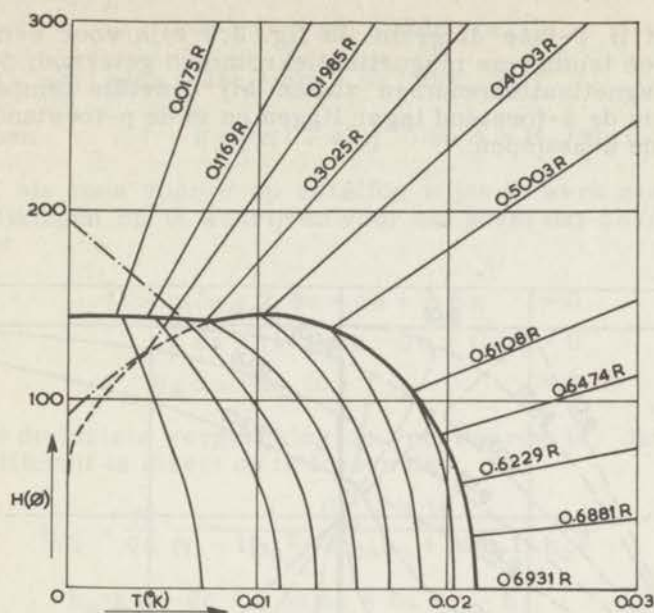


Fig. 2.5

H, T-fasediagram voor CH_3NH_3 -aluin, berekend volgens de theorie van Mary C. M. O'Brien met $v = 0$. De a- en p-toestanden zijn gescheiden door een overgang van de tweede orde, die overgaat in een van de eerste orde voor de laagste temperaturen (dikke lijn). Het niet-gerealiseerde deel van de tweede orde overgang is als een ---lijn getekend. In de figuur is een aantal isentropen getrokken, terwijl voor één daarvan ($S = 0.1985 \text{ R}$) de niet gerealiseerde gedeelten zijn getekend als - - - - lijn. H langs een kubische kristallas.

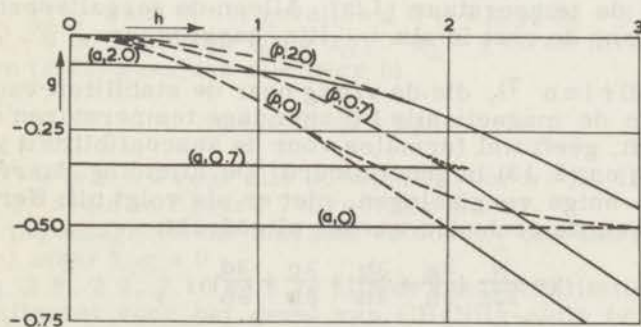


Fig. 2.6

Thermodynamische potentiaal als functie van een uitwendig veld in gereduceerde eenheden voor a- en p-toestand bij een aantal temperaturen beneden T_N ($1/x = 3$). Bij de krommen zijn aangegeven de toestand en de temperatuur ($1/x$). Alleen de gerealiseerde delen zijn getrokken, de rest is als ---lijn aangegeven.

vindt in het H, T-fase diagram. In fig. 2.7 zijn voor een aantal temperaturen isotherme magnetisatiekrommen getekend; de adiabatische magnetisatiekrommen zullen bij dezelfde temperatuur beginnend, in de a-toestand lager liggen en in de p-toestand evenwijdig aan de h-as lopen.

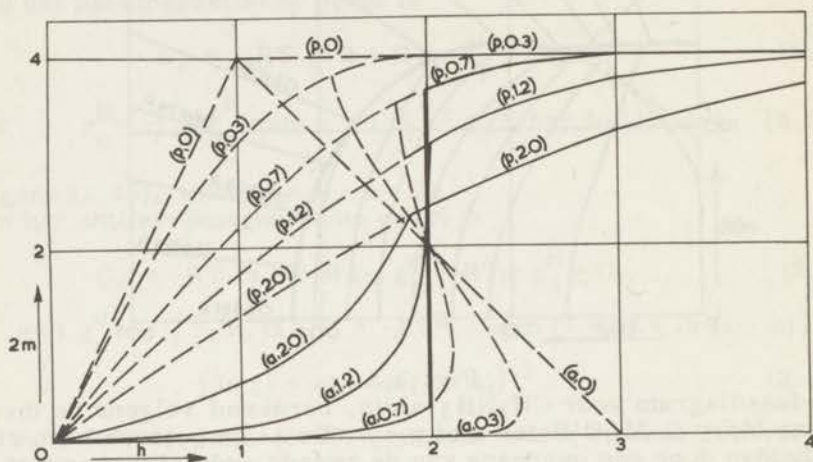


Fig. 2.7

Het magnetisch moment als functie van een uitwendig veld in gereduceerde eenheden voor a- en p-toestand bij een aantal temperaturen beneden T_N ($1/x = 3$). Bij de krommen zijn aangegeven de toestand en de temperatuur ($1/x$). Alleen de gerealiseerde delen zijn getrokken, de rest is als --- lijn aangegeven.

Miss O'Brien ⁷⁾, die de vraag naar de stabiliteit van de oplossingen en de magnetisatie bij zeer lage temperaturen niet behandeld heeft, geeft wel formules voor de susceptibiliteit χ , zoals die in (2.12) en (2.13) is gedefiniëerd. De afleiding daarvan, gezuiverd van enige vergissingen, ziet er als volgt uit: Eerst moet χ in gereduceerde eenheden worden uitgedrukt:

$$\chi = \frac{N}{12\varepsilon} \left(\frac{\partial a}{\partial h} + \frac{\partial b}{\partial h} + \frac{\partial c}{\partial h} + \frac{\partial d}{\partial h} \right) \quad (2.27)$$

of

$$\chi = \frac{N}{6\varepsilon} \left(\frac{\partial a}{\partial h} + \frac{\partial c}{\partial h} \right)$$

omdat $a = b$ en $c = d$ volgens (2.18). Om nu $\partial a/\partial h$ en $\partial c/\partial h$ te berekenen gaat men uit van de formules (2.17) en (2.18):

$$a = \tanh(3\beta H_a/kT) \text{ en } 3\beta H_a/kT = x(b + c + d + h)$$

$$\begin{aligned} \text{dus} \quad \delta a &= (1 - a^2) \delta (3\beta H_a/kT) = \\ &= (1 - a^2) [x(\delta a + 2\delta c + \delta h) + \delta x \cdot 3\beta H_a/xkT] \end{aligned} \quad (2.28)$$

$$\text{Stelt men} \quad \alpha = [x(1 - a^2)]^{-1} \text{ en } A = H_a/3\beta\mu x$$

dan is, als men voor c op dezelfde wijze te werk gaat, een stel vergelijkingen op te schrijven voor het geval dat $\delta h/h$ en S constant is

$$\begin{aligned} (1 - \alpha)\delta a + 2\delta c + \delta h + A\delta x &= 0 & (2.29) \\ 2\delta a + (1 - \gamma)\delta c - \delta h + C\delta x &= 0 \\ h_a\delta a + h_c\delta c &= 0 \end{aligned}$$

waar in de laatste vergelijking de voorwaarde is, dat S constant blijft. Hieruit is direct op te lossen dat

$$\chi_{//S} = \frac{N}{6\epsilon} \frac{(h_a + h_c)^2}{(\gamma - 1)h_a^2 + 4h_a h_c + (\alpha - 1)h_c^2} \quad (2.30)$$

$$\text{met} \quad h_a = a + 2c + h \text{ en } h_c = 2a + c - h.$$

Voor het geval dat $\delta h \perp h$ en S constant is, vindt men op dezelfde wijze:

$$\chi_{\perp S} = \frac{N}{6\epsilon} \left(\frac{1}{\alpha + 1} + \frac{1}{\gamma + 1} \right) \quad (2.31)$$

De isotherme susceptibiliteit is ook af te leiden uit (2.29) als de laatste vergelijking wordt vervangen door de voorwaarde $\delta x = 0$

$$\chi_{//T} = \frac{N}{6\epsilon} (\alpha + \gamma - 6) / (\alpha\gamma - \alpha - \gamma - 3) \quad (2.32)$$

en $\chi_{\perp T} = \chi_{\perp S}$, want in het geval $\delta h \perp h$ is altijd $\delta x = 0$.

Als $h = 0$ is natuurlijk $\chi_{//S} = \chi_{//T} = \chi_{\perp} = \chi$ en de formules (2.30), (2.31) en (2.32) gaan dan alle over in

$$\chi = N/3\epsilon (1 + \alpha) \quad (2.33)$$

Als $T = 0$ is $\chi = 0$ voor alle h , behalve voor $h = 2$. Dan is $\chi_{//} = \infty$ en $\chi_{\perp} = 0$, zoals in figuur 2.7 direct te zien is.

In de paramagnetische toestand voldoet χ_{\perp} ook aan (2.33), evenals $\chi_{//T}$, maar $\chi_{//S} = 0$.

In fig. 2.8, 2.9, 2.10 en 2.11 zijn de susceptibiliteiten als functie van H uitgezet voor het geval van CH_3NH_3 -aluin ($v = -0.19$, $\epsilon = 11 \times 10^{20} \text{ cm}^3$). Ter vermijding van misverstand moeten hierbij vier opmerkingen gemaakt worden. Ten eerste, dat α en γ geen constanten zijn, maar afhangen van T , H en de magnetische toestand volgens (2.28). Ten tweede ligt het $\pm \frac{1}{2}$ doublet zo dicht bij het $\pm 3/2$ doublet, dat het een constante bijdrage tot de susceptibiliteit geeft en door de verandering van het inwendige veld nog een kleine bijdrage evenredig met χ . De susceptibiliteiten χ , die

volgens de formules (2.30) tot en met (2.33) zijn berekend, moeten volgens Miss O'Brien nog als volgt gecorrigeerd worden:

$$\chi_{\text{totaal}} = \chi(1 + 6\beta^2 \epsilon/\delta) + (2N/3\epsilon)(6\beta^2 \epsilon/\delta) \quad (2.34)$$

Ten derde, moet nog iets gezegd worden over de invloed van de plaatsruilwisselwerking. De waarde van χ_{totaal} zal veranderen als er naast de magnetische wisselwerking ook plaatsruilwisselwerking (v) is. Een negatieve waarde van v zal de susceptibiliteit doen toenemen, omdat de formules (2.30) e. v. de factor $1/\epsilon$ bevatten en ϵ evenredig is aan een constante $+v$. T_N zal door negatieve waarden van v lager worden, omdat dan de antiferromagnetische ordening wordt tegengewerkt door de plaatsruilwisselwerking. Dit blijkt ook uit de formule, die Miss O'Brien als benadering geeft:

$$T_N = 1.7 \tau (0.78 + v) \quad (2.35)$$

Voor temperaturen, die weinig hoger zijn dan T_N , kan de en-

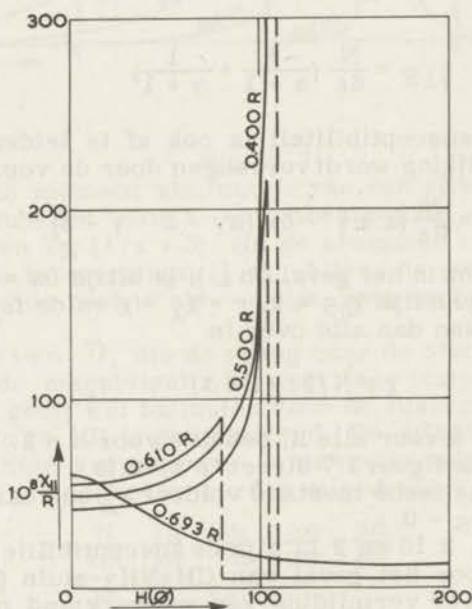


Fig. 2.8

Susceptibiliteit van CH_3NH_3 -aluin als functie van een longitudinaal veld gericht langs een kubische kristal as voor verscheidene entropieën volgens formule (2.30) met $\epsilon = 11 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

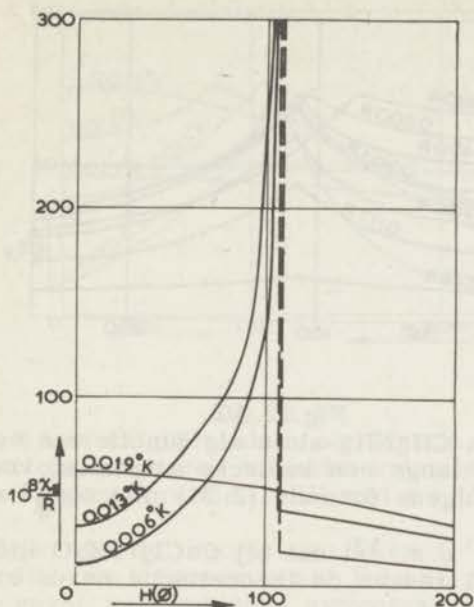


Fig. 2.9

Susceptibiliteit van CH_3NH_3 -aluin als functie van een longitudinaal veld, gericht langs een kubische kristal, voor een aantal temperaturen beneden $T_N = 0.019^\circ\text{K}$ volgens formule (2.32) met $\epsilon = 11 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

tropie berekend worden met formule (2.7a), die een benadering geeft voor $T \approx \tau$. In II par.1 is er al op gewezen, dat volgens (2.7a) de entropie zal afnemen als v van -0.5 tot $+0.5$ toeneemt. Door formule (2.35) in (2.7a) te substitueren kan men de entropie bij T_N berekenen voor verschillende waarden van v . Deze blijkt toe te nemen als v groter wordt. Voor $v = -0.5$ is de correctie-term $\Delta S/R$ van de entropie gelijk aan -0.15 , voor $v = -0.2$ is deze term -0.07 , voor $v = 0$ is $\Delta S/R = -0.05$ en voor $v = +0.5$ is $\Delta S/R = -0.03$. De geëxtrapoleerde waarde bij T_N van de soortelijke warmte $C = -2 \Delta S/R$ neemt dus af als v groter wordt. De gebruikte formules zijn echter in dit gebied slechts benaderingen, zodat de berekende waarden niet betrouwbaar zijn, maar waarschijnlijk mag er wel uit geconcludeerd worden, dat door een kleine negatieve waarde van v de entropie bij T_N verlaagd wordt.

Het is zeer de vraag of uit de formule voor T_N een waarde van v mag worden afgeleid zoals Miss O'Brien⁷⁾ doet. Deze formule berust namelijk op de moleculaire veld benadering en Kas-teleijn¹¹⁾ heeft aangetoond, dat de waarde van T_N , hiermee berekend, een factor 0.7 fout kan zijn. Experimenteel vinden

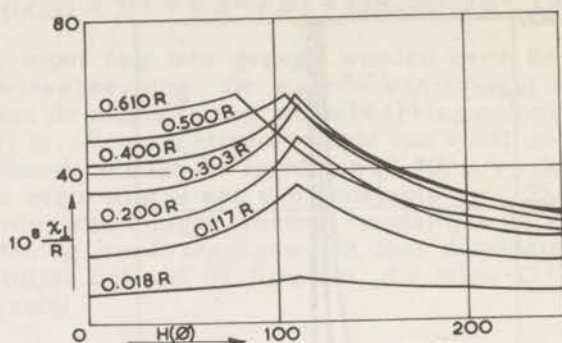


Fig. 2.10

Susceptibiliteit van CH_3NH_3 -aluin als functie van een transversaal veld, gericht langs een kubische kristalas, voor verscheidene entropieën volgens formule (2.31) met $\epsilon = 11 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

van der Marel c.s. 12) dat bij $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ inderdaad een belangrijk verschil tussen de theoretische en de experimentele waarde van T_N bestaat.

De moleculaire veld benadering geeft redelijke resultaten als de temperatuur veel hoger is dan T_N en ook als de effectieve velden, die op een dipool werken, groot zijn, zoals in de antiferromagnetische toestand en in de paramagnetische toestand met sterke uitwendige velden. In het overgangsgebied zullen op verschillende punten afwijkingen optreden. De voornaamste daarvan zijn: de ordening over korte afstand in de p-toestand, een vermindering van de susceptibiliteit zowel in de a- als in de p-toestand en een verlaging van de overgangstemperatuur T_N .

De correctie op de susceptibiliteit tengevolge van de afwijkingen van de moleculaire veld theorie is de vierde opmerking, die bij de formules (2.30) e.v. gemaakt moet worden. Alleen voor entropieën dicht bij $R \ln 2$, waar $T \approx T_N$ is, zullen de afwijkingen van betekenis zijn, voor lagere entropieën zullen de scherpe haken van de χ, H -krommen iets worden afgerond. Miss O'Brien neemt aan, dat voor $T \approx T_N$ formule (2.7a) $S/R = \ln 2 - b/T^2$ (een benadering voor $T > \tau$) geldt en leidt dan een correctie voor de adiabatische susceptibiliteit in de p-toestand af:

$$\chi_S = \chi_T C_M / C_H = \chi_T \cdot 2b / (T \chi_T H_{\text{eff}} + 2b).$$

Omdat H_{eff} het effectieve veld t.p.v. het ion is in de richting van het meetveld, blijft $\chi_{\perp S} = \chi_{\perp T}$ en verandert alleen $\chi_{\parallel S}$.

Bij deze uiteenzetting en uitbreiding van de theorie van Miss O'Brien zijn formules en grafieken behandeld, waarvan de bruikbaarheid voor onderzoeken van dit proefschrift moet blijken door een vergelijking met de experimentele gegevens. Deze vergelijking komt in hoofdstuk VI ter sprake. Van te voren

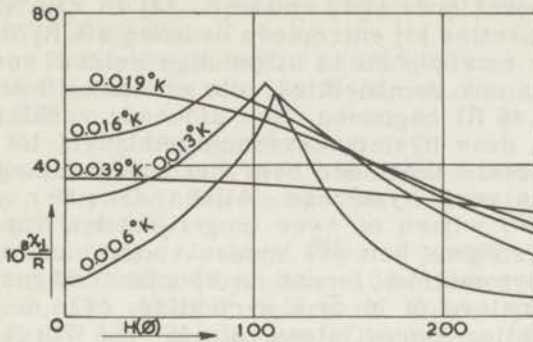


Fig. 2.11

Susceptibiliteit van CH_3NH_3 -aluin als functie van een transversaal veld, gericht langs een kubische kristal, voor een aantal temperaturen volgens formule (2.31) met $\epsilon = 11 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

is wel duidelijk, dat de theorie van Miss O'Brien veel voor heeft boven die van Mevrouw van Peski en Gorter²⁸⁾, die ook het geval van kubische symmetrie beschouwen, maar zonder rekening te houden met de speciale eigenschappen van de chromaluinen. In de tweede publicatie van Gorter en Mevrouw van Peski²⁹⁾ is wel is waar het kubische geval niet bestudeerd, maar is, zoals eerder gezegd, onder zekere voorwaarden de theorie van Miss O'Brien formeel als een speciaal geval van hun algemene theorie op te vatten. Uit de experimenten zal moeten blijken of bij de chromaluinen de b-toestand niet voorkomt, zoals Miss O'Brien verwacht. Komt hij wel voor – dus moet de theorie van Gorter en Mevrouw van Peski gebruikt worden – dan zou uit de experimenten de verhouding van A_x, y, z en D_x, y, z kunnen worden afgeleid.

De kans is echter gering, dat uit de experimenten inderdaad conclusies over de genoemde kwesties getrokken kunnen worden. In de eerste plaats zijn de kwalitatieve verschillen tussen de magnetisatiekrommen volgens de verschillende theorieën gering, vooral als $T \approx T_N$. Bovendien berusten de theorieën alle op de moleculaire veld benadering. Er is al eerder op gewezen, dat een exactere statistische theorie aantoont, dat er op verschillende punten afwijkingen zullen optreden van het al te simplistische beeld van de genoemde theorieën, vooral als $T \approx T_N$. Verder zullen verwringingen van de kristalstructuur en structuurovergangen zoals in I par. 4 beschreven, afwijkingen van de kubische symmetrie teweegbrengen. Tenslotte is in alle besproken theorieën aangenomen, dat het kristal uit één zg. „weissgebied“ bestaat. Waarschijnlijk is dit niet juist en in de volgende paragraaf zullen enkele consequenties daarvan nog ter sprake komen.

§ 3. Hysteresisverschijnselen in chroomaluinen

De hysteresisverschijnselen in chroomaluinen zijn uitvoerig onderzocht, vooral door Steenland ¹³⁾ in zijn proefschrift. Hij vond remanenties bij entropieën beneden $0.4 R$, die toenemen met afnemende entropie en in uitwendige velden snel afnemen. Kurti ³⁵⁾ mat ook remanenties, die echter bij een iets hogere entropie ($S = 0.46 R$) begonnen. Een afdoende verklaring van het voorkomen van deze hysteresisverschijnselen is tot nog toe niet gegeven. De meeste theorieën over het antiferromagnetisme laten geen ruimte voor hysteresis. Alleen Gorter en Mevrouw van Peski ²⁹⁾ wijzen op twee mogelijkheden van hysteresis. Hysteresis zou volgens hen ²⁸⁾ kunnen voorkomen in een kristal met kubische symmetrie, omdat de spontane magnetisaties van de twee deelroosters óf in de $\pm x$ -richting, óf in de $\pm y$ -richting óf in de $\pm z$ -richting kunnen staan als $H = 0$. Wordt nu een veld in de x -richting aangebracht, dan moeten de magnetisaties in de $\pm y$ - of $\pm z$ -richting staan. Dit zou tot hysteresis in zwakke velden kunnen leiden.

Een tweede mogelijkheid is het voorkomen van metastabiele toestanden in de buurt van de overgang van de eerste orde (zie fig. 2.4). Néel ³⁶⁾ heeft hierop gewezen. Gorter en Mevrouw van Peski ²⁹⁾ hebben een aanloop tot een mathematische behandeling daarvan gegeven.

Bovengenoemde hysteresisverschijnselen komen echter alleen voor in velden zwakker dan 25ϕ en de tweede mogelijkheid vervalt dus als verklaring daarvoor.

Tot zover werd vastgehouden aan de veronderstelling, dat het kristal inderdaad uit één weisgebied bestaat. Indien men echter met Néel ¹⁹⁾ aanneemt, dat dit niet juist is en de wanden tussen de gebieden ferromagnetisch zijn, ontstaat een nieuwe mogelijkheid voor hysteresis. De grootte van de remanenties is dan een maat voor het volumepercentage van het kristal, dat door de wanden wordt ingenomen. Daar zwakke velden deze wanden reeds zullen verzadigen, is het begrijpelijk, dat de remanenties in uitwendige velden snel afnemen, terwijl ook de variaties in de loop van de tijd en de verschillen tussen verscheidene preparaten hiermee verklaard kunnen worden. Een exacte behandeling van deze verschijnselen zal evenwel moeilijk gegeven kunnen worden.

Wel is er iets te zeggen over de bijdrage van de wanden tot de susceptibiliteit. Volgens Néel ³⁷⁾ zal door de magnetisatie van 180° -wanden hun bijdrage tot de susceptibiliteit afnemen bij toenemend veld. De wanden, die in willekeurige richtingen t.o.v. het uitwendige veld staan, zullen door reversibele verschuivingen een bijdrage leveren evenredig met H , omdat de maxwell-druk op deze wanden evenredig is met H^2 .

LITERATUUR

- 1) Van Vleck, J.H., *J. chem. Phys.* 7 (1939) 61; *Phys. Rev.* 57 (1940) 426.
- 2) Hudson, R.P., *Phys. Rev.* 88 (1952) 570.
- 3) Hebb, M.H. and Purcell, E.M., *J. chem. Phys.* 5 (1937) 338.
- 4) Broer, L.J.F., *Physica* 9 (1942) 547.
- 5) Bleaney, B., *Proc. roy. Soc., London A* 204 (1950) 203.
Bleaney, B., and Bowers, R., *Proc. phys. soc. A* 64 (1951) 1135.
- 6) Van Vleck, J.H., *J. chem. Phys.* 5 (1937) 320.
- 7) O'Brien, M.C.M., *Phys. Rev.* 104 (1956) 1573.
- 8) De Klerk, D., *Akad. Proefschrift, Leiden* (1948).
- 9) Lorentz, H.A., *The theory of electrons, Leipzig* (1909) 138, 306.
- 10) Onsager, L., *J. am. chem. Soc.* 58 (1936) 1486.
- 11) Kasteleyn, P.W., *Akad. Proefschrift, Leiden* (1956).
- 12) Van der Marel, L.C., Van den Broek, J., Wascher, J.D. and Gorter, C.J., *Commun. Leiden* No. 300d, *Physica* 21 (1955) 685.
- 13) Kurti, N., Lainé, P., Rollin, B.V., Simon, F., *C. R. Acad. Sci., Paris* 202 (1936) 1576.
- 14) Kurti, N., Lainé, P., Simon, F., *C. R. Acad. Sci., Paris* 204 (1937) 675.
- 15) Steenland, M.J., *Akad. Proefschrift, Leiden* (1952).
- 16) De Klerk, D. and Steenland, M.J., *Progress low Temp. Phys. I*, ed. Gorter, C.J., *Amsterdam* (1955) 273.
- 17) Hulthen, L. and Kramers, H.A., *Proc. Kon. Akad., Amsterdam* 39 (1936) 190.
- 18) Néel, L., *Ann. Phys.* (10) 18 (1932) 5; (11) 5 (1936) 232.
- 19) Néel, L., *Ann. Phys.* (12) 3 (1938) 137.
- 20) Bitter, F., *Phys. Rev.* 54 (1937) 79.
- 21) Van Vleck, J.H., *J. chem. Phys.* 9 (1941) 85.
- 22) Anderson, P.W., *Phys. Rev.* 79 (1950) 705.
- 23) Smart, J.S., *Phys. Rev.* 86 (1952) 968.
- 24) Nagamiya, T., *Progr. theor. Phys.* 6 (1951) 342.
- 25) Yosida, K., *Progr. theor. Phys.* 6 (1951) 691.
- 26) Garrett, C.G.B., *J. chem. Phys.* 19 (1951) 1154.
- 27) Gorter, C.J. and Haantjes, J., *Commun. Leiden Suppl.* No. 104b, *Physica* 18 (1952) 285.
- 28) Van Peski-Tinbergen, Tineke and Gorter, C.J., *Commun. Leiden, Suppl. No. 109a; Physica* 20 (1954) 592.
- 29) Gorter, C.J. and Van Peski-Tinbergen, Tineke, *Commun. Leiden Suppl. No. 110b; Physica* 22 (1956) 273.
- 30) Landau, L., *Phys. Z. Sow. Union* 4 (1933) 675.
- 31) Corliss, L., Elliott, N. and Hastings, J., *Phys. Rev.* 104 (1956) 924.

- 32) Ubbink, J., Proc. int. Conf. low Temp. Phys., Oxford (1951) 163; Akad. Proefschrift, Leiden (1953).
- 33) Poulis, N.J., Van den Handel, J., Ubbink, J., Poulis, J.A. and Gorter, C.J., Phys. Rev. 82 (1951) 552.
- 34) Shull, C.G. and Smart, J.S., Phys. Rev. 76 (1949) 1256. Shull, C.G., Strauser, W.A. and Wollan, E.O., Phys. Rev. 83 (1951) 333.
- 35) Kurti, N., J. Phys. Radium 12 (1951) 281.
- 36) Néel, L., Conseil Phys. Solvay, Brussel (1954).
- 37) Néel, L., Proc. Conf. theor. Phys., Tokyo (1953) 703.

Hoofdstuk III

Toestellen en methode van het onderzoek

§ 1. De toestel voor adiabatische demagnetisatie

De lage temperatuur die voor dit onderzoek nodig is, werd bereikt met de toestel, die in het Kamerlingh Onnes laboratorium al lang daartoe wordt gebruikt. Hij is reeds vele malen uitvoerig beschreven en wordt daarom hier slechts in korte trekken geschetst. Voor details raadplege men de proefschriften van De Klerk ¹⁾ en Steenland ²⁾.

Om een aanzienlijke entropieverlaging in het gehele preparaat te verkrijgen met behulp van adiabatische demagnetisatie moet men de beschikking hebben over een sterk magnetisch veld, dat homogeen is t. p. v. het preparaat, en een warmtebad van zo laag mogelijke temperatuur, zoals blijkt uit formule (1.3). Ter verkrijging van het veld is de „grote electromagneet“ ^{3,4)} gebruikt met de poolvlakken van 10 cm diameter en een poolafstand van ongeveer 7.5 cm. Bij het maximale energieverbruik van 96 kilowatt is de veldsterkte ongeveer $22.5 \times 10^3 \text{ O}$. In het centrum varieert de veldsterkte niet meer dan 0.5% over een gebied van 4 cm diameter. De preparaten hebben een kleinere diameter. De veldsterkte wordt voor iedere reeks metingen bepaald als functie van de stroom in de magneetspoelen door het omklappen van een spoeltje met bekend oppervlak op de plaats waar het preparaat zich tijdens het magnetiseren bevindt. De resulterende inductiestroom wordt met een galvanometer met lange slingertijd gemeten (Type Cambridge, $T_0 = 25 \text{ sec}$). Met behulp van een normaal-solenoid (zie § 2) wordt deze galvanometer daarna geijkt door het commuteren van een bekende stroom.

Als warmtebad wordt een kryostaat met vloeibaar helium gebruikt, die, zoals gebruikelijk, omgeven is door een dewarglas met vloeibare waterstof. Deze kryostaat is door middel van een messing buis van 60 cm lengte en 3 cm diameter en een koperen buis van 5.5 m lengte en 13 cm diameter, verbonden met een oliedampstraalpomp, een zogenaamde Boosterpomp. Deze heeft als voerpomp een kapselpomp met een pompsnelheid van $60 \text{ m}^3/\text{uur}$. De Boosterpomp zelf heeft bij een werkt temperatuur van 600°K en een voordruk van 0.2 cm Hg een pompsnelheid van $570 \text{ m}^3/\text{uur}$ (0.002 cm Hg). In de koperen buis, vlak bij de pomp, is de minimale druk, die met deze combinatie bereikt kan worden, 0.002 cm Hg. Aan het andere einde van de koperen buis is de minimale druk 0.005 cm Hg. Dit is in overeenstemming met het drukverval van 0.003 cm Hg, berekend met de wet van Poiseuille. Een te nauwe kraan in de messing buis veroorzaakt nog eens een drukverval van 0.002 cm Hg, terwijl over de buis zelf het drukverval 0.001 cm Hg is. De minimale druk in de kryostaat is dus 0.008 cm Hg. Het drukverval in de kryostaat met een diameter van 4.8 cm is meestal minder dan 0.001 cm Hg en de laagste temperatuur

van het heliumbad is dus ongeveer $0.96 \text{ }^{\circ}\text{K}$. Een verbetering van de verbinding tussen pomp en kryostaat is in voorbereiding, maar kon door bezwaren van technische aard nog niet worden uitgevoerd. Wel worden steeds stralingsschermen in de kryostaat aangebracht om de verdamping van het helium te reduceren (tot 15 l gas per uur bij normale druk en temperatuur) en zo in de bestaande opstelling de druk en bij gevolg de temperatuur te verlagen. Deze stralingsschermen kunnen van verzilverd glas, gepolijst nieuwzilver, stanniol en desnoods van stevig wit papier gemaakt worden. De laatste tijd worden zij niet alleen in het bovenste deel maar ook in het onderste deel van de kryostaat aangebracht.

In het warmtebad bevindt zich het preparaat (zie fig. 3.1). Het is meestal vastgeklemd in een glazen kom waaraan een dunwandige glazen buis is gezet. Met deze buis, het zogenaamde voetje, is het preparaat bevestigd in een glazen mantel, die na het magnetiseren van het preparaat en als de magnetisatiewarmte aan het bad is afgegeven, kan worden geëvacueerd om het contact met het bad te verbreken. Daartoe is deze mantel van boven door een buis met vele bochten, die straling van kamertemperatuur naar het preparaat verhinderen, verbonden met een vier-etappe kwikdiffusiepomp. Met deze pomp wordt een druk van ongeveer 10^{-6} cm Hg bereikt. Steenland ²⁾ heeft de montage van dit onderdeel zeer duidelijk beschreven, terwijl hij ook aantoont, dat het nodig is tot temperaturen lager dan $0.3 \text{ }^{\circ}\text{K}$ te demagnetiseren om zeker te zijn, dat door condensatie van gas op het preparaat de druk laag genoeg is om de warmtegeleiding door het resterende gas te verwaarlozen. Toch wordt voortdurend warmte toegevoerd aan het gedemagnetiseerde preparaat. Met bijzondere voorzorgen hebben Cooke en Hull ⁵⁾ deze „lekwarmte“ gereduceerd tot $0.02 \text{ erg sec}^{-1}$. Zij nemen aan, dat deze warmteoverdracht veroorzaakt wordt door heliumgas, dat aan de binnenkant van de mantel is geadsorbeerd. In de zojuist beschreven opstelling is de lekwarmte vele malen groter. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de warmtegeleiding van het glazen voetje, dat zich immers met één einde in het helium bevindt en met het andere einde het preparaat raakt. Uit de metingen van Cooke en Hull bleek al dat glas slecht isoleert. Recente, nog ongepubliceerde metingen van Miedema e. a. tonen aan, dat de warmtegeleiding van het glas en het warmtecontact tussen glas en preparaat slechts ongeveer evenredig met T afnemen tussen 1°K en 0.05°K . Het is mogelijk het warmtetransport langs deze weg aanzienlijk te verminderen door het glazen voetje in twee delen uit te voeren en tussen die delen een stuk geperst K-aluinoeder aan te brengen ⁶⁾. Meestal is dat niet nodig, wanneer zoals hier de preparaten een voldoende warmtecapaciteit hebben en de metingen niet langer dan 15 minuten duren. In Hoofdstuk V zal nog blijken, dat de aanwezigheid van het stukje K-aluin, dat bij de meting van magnetische eigenschappen al extra voorzorgen nodig maakt, bij de temperatuurmetingen storend werkt. Om die redenen is meestal van deze methode afgezien. Voor verhoudingsgewijs kleine preparaten, zoals in de laatste periode van de metingen gebruikt werden, wordt de lekwarmte op andere wijze verminderd. In de eerste plaats wordt

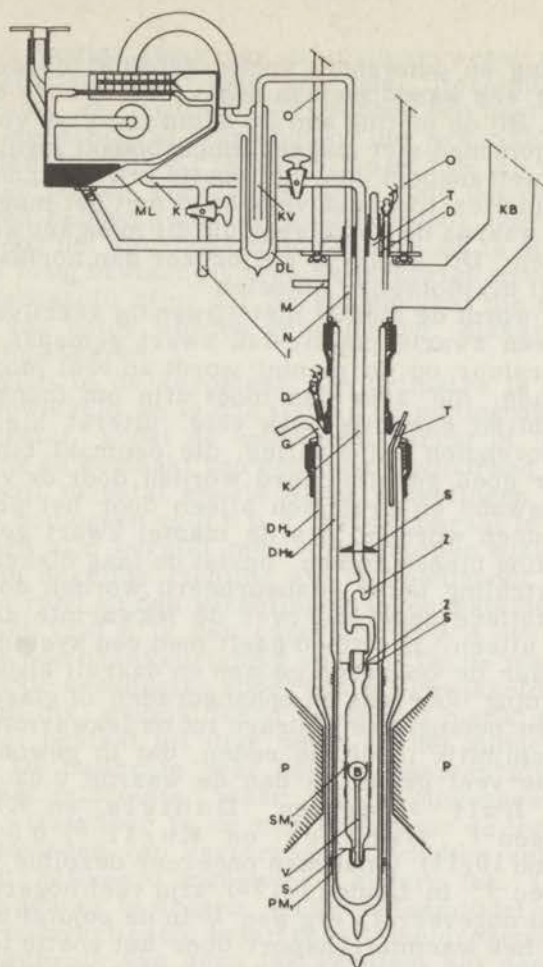


Fig. 3.1

De toestel:

B kristalbol

V „voetje“

S stralingsschermen

Z stralingsvallen

DH₂ dewarglas voor waterstof

DH_e dewarglas voor helium

DL dewarglas voor lucht

T' opening voor vultuit van
heliumliquefactor

O ophangstaven

KV koelval

KB koppelbuis naar pomp-
buis en Boosterpomp

PM₁ primaire spoel van M₁

SM₁ secundaire spoelen van M₁

P poolschoenen

T vultuit

D draaddoervoer

G verbinding met gashouder

M verbinding met manometers

K verbinding met macleod.

N verbinding met kwikdiffu-
siepomp

I inlaat voor heliumgas

ML kleine macleod manometer

een extra lang en dunwandig voetje gebruikt en wel ongeveer 10 cm lang met een wanddikte van ongeveer 7×10^{-3} cm in het dunste gedeelte. Bij de meting aan Rb-aluin is in het voetje een buisje van glas gemengd met magnesiumcarbonaat ingelast in de hoop zo het warmtetransport door het voetje te verminderen. Het glas werd in gesmolten toestand vermengd met het magnesiumcarbonaatpoeder, waarna de glasblazer uit dit mengsel weer een buisje wist te maken. Dit buisje is wel brozer dan normaal glas, maar het blijft heel bij plotseling afkoelen.

Bovendien wordt de mantel niet uitwendig verzilverd, maar met aquadag of een zwarte plastic-lak zwart gemaakt. Straling van kamertemperatuur op de mantel wordt zo veel mogelijk beperkt. Een zilverlaag, die zeer dun moet zijn om focaultstromen te vermijden, blijkt namelijk vaak vele, uiterst kleine gaatjes te vertonen. Bovendien zal straling, die eenmaal binnen de mantel is, bijzonder goed gereflecteerd worden door de van buiten verzilverde glaswand en practisch alleen door het preparaat geabsorbeerd kunnen worden. Als de mantel zwart gemaakt is, zal minder straling binnen komen, omdat de laag dikker en dichter is en zal die straling beter geabsorbeerd worden door de mantel.

De quantitative gegevens over de lekwarmte zijn schaars en lopen nogal uiteen. In Oxford heeft men een systematisch onderzoek 5, 7) naar de oorzaken gedaan en daaruit blijkt, dat behalve warmtegeleiding door gas en ophangdraden of glazen steunen ook trillingen een belangrijke bijdrage tot de lekwarmte kunnen leveren. Waarschijnlijk is dit de reden, dat in gewone opstellingen de lekwarmte veel groter is dan de waarde $0.02 \text{ erg sec}^{-1}$ die Cooke en Hull 5) opgeven. Daniels en Kurti 8) geven op 0.5 erg sec^{-1} , Gardner en Kurti 9) $0.5 \text{ à } 2 \text{ erg sec}^{-1}$. In Washington 10, 11) vindt men ongeveer dezelfde waarde nl. $0.3 \text{ à } 0.8 \text{ erg sec}^{-1}$. In Leiden 12, 13) zijn veel hogere waarden gemeten en wel ongeveer 15 erg sec^{-1} . In de zojuist beschreven opstelling zal het warmtetransport door het voetje iets groter zijn dan in het geval dat ophangdraden worden gebruikt zoals in Oxford. Trillingen zullen echter minder belangrijk zijn. Door een betere afscherming van straling blijkt de lekwarmte tot 2 erg sec^{-1} gereduceerd te kunnen worden 13), terwijl in de meting aan Rb-aluin, dat immers op een bijzonder voetje was gemonteerd, de lekwarmte toch iets groter was (5 erg sec^{-1}).

§ 2. De toestel voor de meting van magnetische grootheden

Magnetische momenten worden in het temperatuurgebied beneden 1°K bijna overal gemeten met de inductiemethode. In het Kamerlingh Onnes laboratorium wordt deze methode ook al sinds vele jaren toegepast. De constructie is in de loop van de tijd steeds verbeterd en aangepast aan de eisen van het experiment. Ook nu zijn weer enkele wijzigingen aangebracht, maar ze zijn van overwegend technische aard. Vooral verbetering van contacten en verzwaring van schakelaars bleek nodig te zijn. In principe is de meetopstelling dezelfde als die beschreven door Steenland in zijn proefschrift 2). Een volledige beschrijving

is hier dus overbodig. Daarvoor zij men verwezen naar het genoemde proefschrift, waar men ook veel literatuurreferenties vindt. De Klerk en Hudson 14) hebben een beschrijving gegeven van de opstelling in Washington, die praktisch identiek is aan die in Leiden, terwijl Erikson, Roberts en Dabbs 15) een op sommige punten verbeterde brug voor het meten van inductiespanningen hebben gemaakt, geschikt voor zeer nauwkeurige metingen. Voor het hier behandelde onderzoek is dit overbodig.

De gebruikte brug bestaat uit twee wederkerige inducties M_1 en M_2 , die zo geschakeld zijn, dat de spanningen, die in de secundaire spoelen van beide worden geïnduceerd, elkaar geheel of gedeeltelijk compenseren.

M_1 bevindt zich in de kryostaat. De primaire is buiten op de heliumdewar gewikkeld en is dus tijdens de meting omgeven door vloeibare waterstof, zodat de weerstand gering is. Hij is ongeveer 25 cm lang en gemaakt van één laag Povindraad van 0.2 mm diameter, terwijl meestal enkele extra wikkelingen hierop zijn gelegd om een homogeen veld t. p. v. het preparaat te verkrijgen. Goede resultaten zijn bereikt met twee groepen wikkelingen van 1 cm breedte in dezelfde richting als de hoofdspool op 1 cm afstand van diens rand en één wikkeling in tegengestelde richting in het midden. Het veld h is dan ongeveer $40 \text{ } \frac{\text{O}}{\text{A}}$ over een lengte van 16 cm met een nauwkeurigheid van 1%. Op de mantel van het preparaat wordt de secundaire spoel van M_1 gewikkeld van koperdraad, 0.05 mm dik, geëmailleerd en dubbel met zijde omsponnen. Deze spoel bestaat uit drie delen. In het middelste bevindt zich het zout. De buitenste twee bevatten samen bijna evenveel windingen als het middelste, maar zijn in tegengestelde richting gewikkeld. Daardoor is de correctie voor de lege spoel gering en zijn storingen van variërende uitwendige velden gering. De spoel wordt gefixeerd met een of andere lak. Celluloselak blijkt niet snel genoeg te drogen, en het oplosmiddel veroorzaakt grote wisselstroomverliezen; beter bevat sneldrogende messinglak. Zelfs bij gebruik van deze lak verdient het aanbeveling de spoel een aantal dagen aan de lucht te laten drogen.

M_2 is een geijkte variabele wederkerige inductie, die bestaat uit twee identieke spoelenstelsels. Deze spoelen zijn antiparallel opgesteld en zover mogelijk verwijderd van storende velden. De secundaire spoelen zijn van tienvoudig gevlochten draad gemaakt om het oppervlak van alle windingen uit elk tential zo gelijk mogelijk te houden. Een nadeel daarvan is, dat de capacatieve verliezen in de spoelen vrij groot zijn, vooral voor frequenties boven 500 Hertz, omdat de karakteristieke frequentie tamelijk laag is. Erikson e. a. 15) hebben dit door polystereen laagjes tussen de wikkelingen sterk verminderd. Hun brug is daardoor te gebruiken tot frequenties van 5×10^3 Hertz.

Deze meetbrug kan gebruikt worden voor ballistische metingen en voor wisselstroommetingen. Men kan zeer snel van de ene op de andere methode overschakelen (zie fig. 3.2). Voor de eerste wordt een gelijkstroom door de primaire spoelen snel gecommuteerd en de inductiestroom in M_1 door die in M_2 slechts gedeeltelijk gecompenseerd. Het niet gecompenseerde deel wordt gemeten met een ballistische galvanometer. Hiervoor wordt ge-

bruik gemaakt van een Zernicke c (Zc)-galvanometer of een Moll O (MO)-galvanometer. De Zc-galvanometer heeft een slingertijd T_0 van 7 sec. en kan visueel met kijker en schaal worden afgelezen als de uitslagen kleiner zijn dan 15 cm. De MO-galvanometer heeft een slingertijd T_0 van 1.3 sec en de uitslagen daarvan moeten fotografisch geregistreerd worden. Figuur 3.3 geeft daarvan een voorbeeld. Hiervoor is een valcamera gebruikt, die welwillend door het fysiologisch laboratorium ter beschikking werd gesteld. De filmstrook is 30 cm lang en 8 cm breed en loopt in ongeveer 15 minuten langs een spleet, waarop de uitslagen van de galvanometer worden afgebeeld. De films worden achteraf tienmaal vergroot geprojecteerd op een wit bord en uitgemeten met een lineaal. De nauwkeurigheid wordt daarbij bepaald door de scherpte van de afbeelding, maar vooral door slingeringen van de nulstand ten gevolge van allerlei storingen. De fout die daar het gevolg van is, is 0.015 cm op de film en dus ongeveer 1% in de susceptibiliteit.

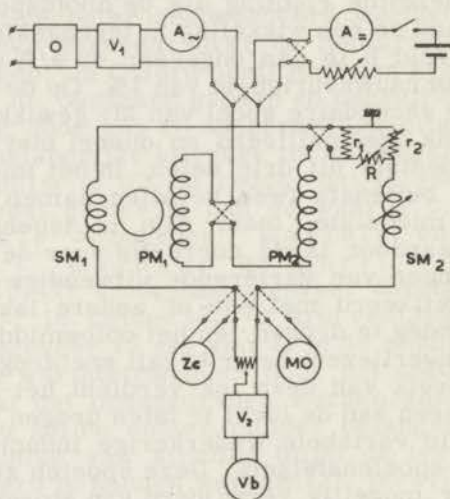


Fig. 3.2

Het schakelschema van de meetbrug:

O	R-C-generator	Zc	Zernicke c galvano- meter
V ₁ , V ₂	versterkers		$T_0 = 7$ sec.
A	ampèremeter	MO	Moll Original galvano- meter. $T_0 = 1.3$ sec.
PM ₁ , PM ₂	primaire spoelen van M ₁ en M ₂	Vb	Vibratiegalvanometer
SM ₁ , SM ₂	secundaire spoelen van M ₁ en M ₂		

Als T_0 van dezelfde orde is als een relaxatietijd in het preparaat, kunnen dubbele uitslagen voorkomen, zoals in het rechterdeel van figuur 3.3 te zien zijn. Hoewel de galvanometers steeds kritisch gedempt zijn, vertonen zij eerst een uitslag in de ene

richting in een tijd veel korter dan $T_0/2\pi$ en daarna langzamer een uitslag in de andere richting. Het effect is hinderlijker naar mate M_1 en M_2 minder verschillen. Het is te verminderen, als T_0 niet te kort is, door het verschil tussen M_1 en M_2 groter te maken.

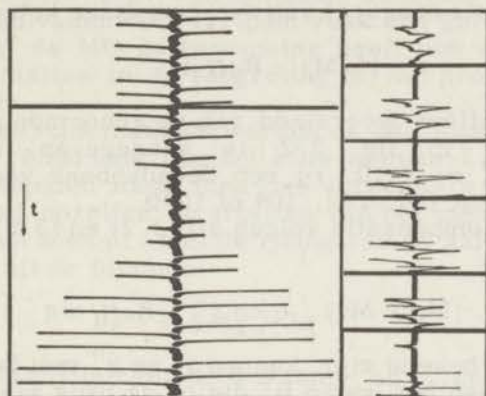


Fig. 3.3

Voorbeeld van de fotografische registratie van galvanometer uitslagen. Links een normaal geval, rechts een voorbeeld met relaxatieeffecten en dubbele uitslagen. De horizontale lijnen zijn flitsen van een signaallamp.

Voor de ballistische meetmethode wordt bij een verandering van het aantal secundaire windingen van M_2 de weerstand in de keten gelijk gehouden, omdat daardoor de gevoeligheid van de galvanometer bepaald wordt. Bij uitschakelen van een groep secundaire windingen wordt automatisch een bifilair gewikkeld draadklosje met dezelfde weerstand ingeschakeld. Voor de wisselstroommeetmethode zijn aparte secundaire windingen in M_2 beschikbaar, omdat daarvoor de genoemde compensatie-weerstanden bezwaarlijk zijn. Aan M_2 zijn bij deze methode een extra wederkerige inductie en een variometer toegevoegd om hem continu regelbaar te maken. De vibratiegalvanometer¹⁶⁾, die als spanningsmeter in de secundaire keten is opgenomen, wordt namelijk als nulinstrument gebruikt. Meestal zijn de geïnduceerde spanningen in de secundaire spoelen van M_1 en M_2 niet in fase. Daarom moet tussen de primaire en de secundaire keten nog een potentiometerschakeling worden aangebracht, zoals in figuur 3.2 is aangegeven, om de spanning in M_1 volledig te kunnen compenseren. De faseverschillen zijn, behalve van capacatieve verliezen in de spoelen, een gevolg van het faseverschil tussen het meetveld h en het magnetisch moment m van het zout. M. a. w. de susceptibiliteit $\chi = (\partial m / \partial h) S$ is in die gevallen een complexe grootte

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad (3.1)$$

De spanning in de secundaire spoel van M_1 is dus

$$[i\omega M_0 + i\omega q(\chi' - i\chi'')]I \quad (3.2)$$

als ω de cirkelfrequentie van de wisselstroom

I de stroomsterkte in de primaire spoel

M_0 de bijdrage van de lege wederkerige inductie en

q de effectiviteit van de secundaire spoel is.

De spanning in het brugdeel van de secundaire keten is:

$$[i\omega M_2 - R_{eff}]I \quad (3.3)$$

R_{eff} is de effectieve weerstand van de genoemde potentiometer-schakeling, die in fig. 3.2 is aangegeven, en gelijk aan $r_1 r_2 / (r_1 + r_2 + R)$. $r_1 = 1\Omega$, r_2 een decadenbank van 111.1 Ω en R een weerstand van 10^2 , 10^3 , 10^4 of $10^5\Omega$.

Voor volledige compensatie volgen uit (3.2) en (3.3) de voorwaarden:

$$\chi' = -(M_0 + M_2) / q \text{ en } \chi'' = R_{eff} / \omega q \quad (3.4)$$

Als M_0 en q bekend zijn, kunnen χ' en χ'' met behulp van (3.4) uit de waarden van M_2 , r_2 en R , die op de brug worden afgelezen, berekend worden. M_0 en q worden bepaald door een aantal metingen tussen 4 en 10°K. In dat temperatuurgebied volgen de chromalijnen de wet van Curie-Weiss, terwijl hun curieconstante C uit andere metingen bekend is. Het gebruik van bollen maakt correcties voor de vorm van het preparaat en de onderlinge wisselwerking van de ionen overbodig volgens I 3. Dan geldt:

$$\chi = C / T = -(M_0 + M_2) / q \quad (3.5)$$

Door een grafiek van M_2 als functie van $1/T$ te maken kunnen M_0 en q eenvoudig bepaald worden.

De waarden van T worden berekend uit de dampspanning van het helium met behulp van de tabel van Van Dijk en Durieux¹⁷⁾, omdat het preparaat de temperatuur van het bad heeft zolang in de mantel voldoende gas aanwezig is. De dampspanning wordt gemeten met een kwikmanometer met spiegelaflezing voor de drukken boven 5 cm Hg en met een oliemanometer ook met spiegelaflezing voor de drukken tussen 5 en 0.5 cm Hg. Omdat de dampspanning van de olie niet te verwaarlozen is, wordt aan één been van de manometers voortdurend gepompt tijdens de meting. Dit systeem, dat al door De Klerk en Hudson¹⁴⁾ is beschreven, bespaart het tijdrovende gebruik van een kathetometer, zodat één man de druk van het bad kan regelen en de manometers aflezen. De nauwkeurigheid van de aflezing is ruim voldoende voor het doel. Voor drukken in de buurt van 1 mm wordt een kleine macleodmanometer gebruikt, die aan de kap van de kryostaat is bevestigd (zie fig. 3.1).

Bij metingen aan hetzelfde preparaat op verscheidene dagen blijken kleine verschillen in M_0 voor te komen, maar slechts bij uitzondering. Soms worden ook zeer kleine verschillen in M_0 ge-

vonden als naast de wisselstroommethode, gewoonlijk gebruikt ter wille van een grotere nauwkeurigheid, ook de ballistische methode wordt toegepast bij deze calibratie van de brug. Waarschijnlijk zijn dit soort verschillen een gevolg van niet goed gedroogde lak in de spoelen.

De ballistische galvanometer wordt een aantal keren gedurende een meetdag geijkt door de spanningsstoot bij commuteren van een bekende stroom door een bekende wederkerige inductie te meten. De Zc-galvanometer vertoont vaak een gering verloop gedurende de dag, de MO-galvanometer heeft ook variaties, maar daarbij zijn variaties in de vergroting bij het projecteren van de films inbegrepen.

Met de ballistische methode worden de ballistische susceptibiliteit χ en het remanente magnetische moment Σ_e gemeten. Om het laatste te bepalen meet men het verschil in uitslag van de galvanometer bij opzetten en afzetten van het meetveld h . Uit dit verschil berekent men nl. met de ijking van de galvanometer ΔM_2 en dan volgt Σ_e uit de formule:

$$\Sigma_e = h \cdot \Delta M_2 / 2q \quad (3.6)$$

Met de wisselstroommethode worden χ' en χ'' gemeten.

Een vergelijking van de twee methoden is door Steenland ²⁾ gegeven.

§ 3. Het aanbrenge van uitwendige velden

Na de demagnetisatie wordt de kryostaat uit de grote magneet gedraaid, omdat in het ijzer en koper van de magneet teveel foucaultstromen ontstaan bij het meten en een klein remanent veld de meting ernstig zou beïnvloeden. Bovendien is er tussen de poolschoenen weinig ruimte voor toestellen om de kryostaat heen. Als de kryostaat enkele decimeters buiten de magneet hangt, is de invloed van foucaultstromen verdwenen. De remanentie van de grote magneet moet met een kleine tegenstroom onderdrukt worden. Verandert de te meten grootte echter veel in uitwendige velden dan moeten het aardveld en eventuele andere restvelden t. p. v. het preparaat gecompenseerd worden. Hiertoe wordt de kryostaat op enkele meters afstand van de magneet gehangen, waar een stelsel van drie onderling loodrechte helmholtzspoelen om de kryostaat geplaatst kan worden. Dit spoelenstelsel is op vierkante houten ramen gewikkeld terwille van een stevige constructie. De zijden van deze ramen zijn 48, 53 en 58 cm en hun onderlinge afstanden respectievelijk 28, 32.5 en 37 cm. De ramen zijn aan elkaar en op een plank bevestigd. Het hele stelsel loopt met vier messing rollen tussen twee messing buizen, die vertikaal op de grond staan. In iedere buis hangt een gewicht aan een leren riem, die over een wiel loopt en het spoelenstelsel draagt. Met hulpgewichten worden de gewichten iets zwaarder ge-

maakt dan het stelsel, zodat dit door wrijving nog net niet beweegt en, als het door omhoogschuiven om de kryostaat is gebracht, stevig tegen een pal rust.

Op de plank onder het spoelenstelsel kunnen verder kleine spoelmagneten geplaatst worden om metingen in uitwendige velden tot 500 \AA te verrichten. Hiervoor is één spoel beschikbaar, die een veld geeft in de richting van de as van de kryostaat en dus in dezelfde richting als het meetveld h van M_1 . Dit longitudinale veld wordt aangegeven door het symbool $H_{//}$. Een andere spoel geeft een transversaal veld H_{\perp} in een richting loodrecht op h . Deze richting kan continu veranderd worden, omdat de spoel op een draaitafel met gradenverdeling is geplaatst. De sterkte van deze velden wordt opgegeven zonder correctie voor de demagnetiserende factor.

§ 4. Energietoevoer aan het preparaat

Voor temperatuurbepalingen met de calorimetrische methode, zoals die in hoofdstuk V besproken worden, is het nodig een bekende hoeveelheid warmte aan het preparaat toe te voegen. De geringe warmtegeleiding in het preparaat en de slechte warmtecontacten beneden 0.05°K (zie hoofdstuk I) maken het nodig de warmte homogeen toe te voeren. Stookspiraalen e. d. zijn dus in het algemeen niet te gebruiken. Een zeer fraaie, vooral in Leiden¹⁵⁾ gebruikte, methode van warmtetoever leveren de wisselstroomverliezen, die in § 2 genoemd zijn. Deze methode zal in het vervolg aangeduid worden als de χ'' -methode. De energie absorptie per seconde uit het magnetische veld door het zout is:

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{a.c.} = - \int h \cdot dm = \frac{1}{2} h_0^2 \omega \chi'' \quad (3.7)$$

als $h = h_0 \cos \omega t$ en $m = h_0 (\chi' \cos \omega t - \chi'' \sin \omega t)$

Men kan dus gedurende enige tijd met de wisselstroommethode χ'' meten en berekent dan

$$Q_{a.c.} = \frac{1}{2} h_0 \omega \int \chi'' dt \quad (3.8)$$

Een nadeel van deze wijze van warmtetoever is, dat χ'' meestal snel verandert met de temperatuur en voor een preciese meting van χ'' de temperatuur dus weinig moet veranderen. M. a. w. $\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{a.c.}$ moet klein gehouden worden door h_0 en ω klein te kiezen. Daartegenover staat, dat de gevoeligheid van de meetbrug afneemt als h_0 kleiner wordt en de keuze van ω door de eigenschappen van de brug beperkt is volgens § 2.

Een voordeel van de χ'' -methode is, dat de meeste warmte aan de koudste delen van het preparaat wordt toegevoerd, zodat kleine inhomogeniteiten in het preparaat worden opgeheven.

Een ander middel om warmte homogeen toe te voeren is de absorptie van γ -straling van een radioactieve stof. In Oxford is deze methode, in het vervolg γ -methode genoemd, al lang in ge-

bruik¹⁹⁾, maar de laatste jaren is hij ook in Leiden toegepast (zie hoofdstuk V). Hier wordt ^{60}Co als bron gebruikt. In een messing ring met een diameter van 7 cm zijn 96 nieuwzilveren buisjes gesoldeerd. In de buisjes kunnen 4 cm lange staafjes ^{60}Co geplaatst worden, die ter beschikking zijn gesteld door de Radiologische kliniek van het Academisch Ziekenhuis. De sterkte van de γ -straling kan gevarieerd worden door het aantal staafjes te variëren, waarbij de staafjes steeds gelijkmatig verdeeld worden over de ring om het preparaat gelijkmatig te bestralen. Er werden 96 of 48 staafjes gebruikt en de energie door het preparaat geabsorbeerd $(dQ/dt)\gamma$ was respectievelijk ongeveer $55 \text{ erg mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ en $27 \text{ erg mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Dit wordt bepaald door metingen in het temperatuurgebied boven 0.1°K , waar de relatie tussen χ , S en T voldoende bekend is. Hier wordt χ gemeten voor en na een stookperiode. De verandering van χ wordt omgerekend in een entropieverandering en uit de kelvinrelatie volgt dan:

$$(dQ/dt)\gamma = T \cdot dS/dt. \quad (3.9)$$

Ook kan men de verandering van χ per tijdseenheid meten met en zonder bestraling en daaruit dS/dt berekenen.

De messingring met de staafjes ^{60}Co is omgeven door een loden cylinder, zodat men ondanks de sterkte van 250 mC zonder gevaar enkele uren kan verblijven op een meter afstand van de bron. Het geheel kan op het spoelenstelsel, dat in § 3 besproken werd, geplaatst worden en daarmee snel omhoog bewogen worden om de kryostaat. Voor sommige metingen is de bron in het spoelenstelsel tussen twee solenoiden geschoven, zodat het preparaat bestraald wordt, terwijl het zich in een longitudinaal veld bevindt. Dit is iets tijdrovender.

Voordelen van de γ -methode zijn evident. De hoeveelheid toegevoerde warmte per sec is waarschijnlijk niet afhankelijk van de temperatuur en tienmaal groter dan bij de χ'' -methode, zodat de stookperiodes korter kunnen zijn en bijgevolg de correcties voor de lekwarmte kleiner. Platzman²⁰⁾ heeft als bezwaar tegen de γ -methode aangevoerd, dat wellicht niet alle geabsorbeerde energie direct in warmte wordt omgezet en omzettingen in het preparaat kunnen plaatsvinden. Het is bovendien de vraag of de warmte ook aan het spinsysteem wordt toegevoerd. Simon en Kurti²¹⁾ hebben hiertegen betoogd, dat, door de calibratie bij 0.2°K alleen relaxaties bij de omzetting in warmte van de orde van de stookperiode fouten kunnen veroorzaken. Dit zou naloop-effecten moeten geven en die hebben zij nooit waargenomen.

Een ander bezwaar van de γ -methode is, dat voor grote preparaten het centrum aanzienlijk minder straling ontvangt dan het oppervlak. Dit kan worden berekend uit de absorptiecoëfficiënt van de aluinen voor de γ -straling, die door ^{60}Co wordt uitgezonden. Hoewel de exacte berekening te moeilijk is, levert een schatting een verschil van ongeveer 25% voor bollen met een diameter van 35 mm. In overeenstemming hiermee levert de calibratie bij een bol van 12 mm diameter een 30% hogere waarde op dan bij een bol van 35 mm.

§ 5. Electricische polarisatie van het preparaat

Bij een deel van de experimenten is het preparaat afgekoeld, terwijl het zich in een sterk elektrisch veld bevond.

Om een elektrisch veld ter plaatse van het preparaat aan te kunnen brengen, zijn twee platina plaatjes van 2 bij 1 cm ter hoogte van het preparaat tegen de binnenwand van de mantel gelast. De onderlinge afstand van de elektroden is 2.5 cm. Aan de rand van deze elektroden zijn dunne platina draden gelast, die bij de vernauwing van de mantel aan de bovenkant naar buiten zijn gevoerd (zie fig. 3.1). Zo blijft de buitenkant van de mantel in de omgeving van het preparaat glad genoeg om er de secundaire spoel op te kunnen leggen. De elektroden kunnen niet buiten de secundaire spoel geplaatst worden, omdat deze als faradaykooi werkt. Buiten de mantel zijn dunne koperen draden aan de platina draden gesoldeerd, die door de kap van de kryostaat zijn gevoerd. Om de draden is plastic kous geschoven en daaromheen glazen capillairen, terwijl de twee draden zo ver mogelijk van elkaar en van metalen delen van de toestel verwijderd zijn. Met deze wijze van isolatie kan zonder bezwaar een spanning van 12000 V tussen de elektroden worden aangebracht. Deze spanning wordt verkregen van een hoogspanningsgenerator, die bestaat uit een transformator en vier in serie geschakelde seleniumcellen. De uitgangsspanning kan gevarieerd worden door de ingangsspanning te variëren met behulp van een variac. Over een grote lekweerstand wordt de hoogspanning op de elektroden gebracht, terwijl de spanning zowel van de generator als tussen de elektroden met electrostatische voltmeters wordt gemeten. Op deze wijze kan het vóórkomen van een lekstroom eenvoudig geconstateerd worden als een verschil tussen de gemeten spanningen. Bij afkoelen tot 77°K blijft de lekstroom verwaarloosbaar klein. Er treedt echter een aanzienlijke lekstroom op nadat de toestel een keer gebruikt is. Het lijkt waarschijnlijk, dat een aanslag aan de binnenwand van de mantel het lek veroorzaakt. Dit kan condenseren van sporen kwikdamp uit de diffusiepomp of van sporen olie uit de heliumgashouder zijn. In de mantelruimte bevindt zich namelijk heliumgas met een druk van 78 cm Hg om gasontlading te vermijden. De isolatie kan weer verbeterd worden door de binnenwand van de mantel te reinigen. Tijdens de afkoeling tot 20°K blijkt de isolatie eerst iets beter en dan snel slechter te worden. Hierdoor was het niet mogelijk tijdens de afkoeling de hoogste beschikbare spanning te gebruiken.

LITERATUUR

- 1) De Klerk, D., Akad. Proefschrift, Leiden (1948) Hoofdst. II.
- 2) Steenland, M.J., Akad. Proefschrift, Leiden (1948) Hoofdst. II.
- 3) Häder, G., Siemens Zeitschrift 8 (1930) 3.
- 4) De Haas, W.J., Physica, Ned. T. Nat. 12 (1932) 113.
- 5) Cooke, A.H. and Hull, R.A., Proc. roy. Soc. Londen A 181 (1942) 83.
- 6) Poppema, O.J., Steenland, M.J., Beun, J.A. and Gorter, C.J., Commun. No. 298b; Physica 21 (1955) 117.
- 7) Darby, J., Hatton, J., Rollin, B.V., Seymour, E.F.W. and Silebee, H.B., Proc. phys. Soc. A 64 (1951) 861.
- 8) Daniëls, J.M. and Kurti, N., Proc. roy. Soc., Londen A 221 (1954) 241.
- 9) Gardner, W.E. and Kurti, N., Proc. roy. Soc., Londen A 223 (1954) 542.
- 10) Hudson, R.P. and McLane, C.K., Phys. Rev. 95 (1954) 932.
- 11) Ambler, E. and Hudson, R.P., Phys. Rev. 96 (1954) 909.
- 12) Beun, J.A., Steenland, M.J., De Klerk, D. and Gorter, C.J., Commun. No. 301a; Physica 21 (1955) 767.
- 13) Beun, J.A., Miedema, A.R. and Steenland, M.J., Commun. No. 305d; Physica 23 (1957) 1.
- 14) De Klerk, D. and Hudson, R.P., J. Research N.B.S. Washington, D.C., 53 (1954) 173.
- 15) Erickson, R.A., Roberts, L.D. and Dabbs, J.W.T., Rev. of Sc. Instr. 25 (1954) 1178.
- 16) Casimir, H.B.G., De Haas, W.J., De Klerk, D., Commun. 262a; Physica 6 (1939) 241.
- 17) Van Dijk, H. en Durieux, M., Commun. Conf. Phys. basses Temp., Paris (1955); Progress low Temp. Phys. II (1957) 431.
- 18) Casimir, H.B.G., De Haas, W.J., De Klerk, D., Commun. 256b; Physica 6 (1939) 255.
- 19) Bleaney, B., Proc. roy. Soc. A 204 (1951) 216.
- 20) Platzman, R.L., Phil. Mag. 44 (1953) 497.
- 21) Kurti, N. and Simon, F.E., Phil. Mag. 44 (1953) 501.

Hoofdstuk IV

Resultaten van de onderzoeken van de magnetische eigenschappen

§ 1. Overzicht van de verrichte metingen

Aan drie chroomalunin, te weten Chroommethylammoniumalun, Chroomkaliumalun en Chroomrubidiumalun, zijn een aantal magnetische grootheden onderzocht:

- a. De susceptibiliteiten χ , χ' en χ'' en de remanentie Σ_e zonder uitwendige velden;
- b. De susceptibiliteit χ_{\perp} en de remanentie Σ_e in transversale velden. (Met Σ_e wordt hier bedoeld de grootheid, die door formule (3.6) gedefinieerd is, maar die gemeten wordt terwijl een constant transversaal veld op de stof werkt). Een enkele maal zijn ook χ' en χ'' gemeten in transversale velden;
- c. De susceptibiliteit χ_{\parallel} in longitudinale velden.

In de volgende paragrafen worden de resultaten voor elk zout afzonderlijk besproken.

§ 2. Chroommethylammoniumalun

$\text{CrCH}_3\text{NH}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ heeft een moleculair gewicht van 492.4 gram en een dichtheid ρ van 1.66 gram/cm³ (293°K). Voor τ , de karakteristieke temperatuur van de magnetische wisselwerking, vindt men daarmee 0.0188°K. Van dit alun zijn twee preparaten onderzocht, éénkristallen, die ter beschikking zijn gesteld door het National Bureau of Standards, Washington D. C. De diameters van de bollen zijn respectievelijk 26 en 24 mm. Ze zijn opgesteld met één kubische as, die [0.0.1] genoemd wordt, verticaal en dus evenwijdig aan het meetveld h , en één van de andere kubische assen, [1.0.0], in de richting van het veld van de grote magneet. Deze oriëntatie is door Dr Ir P. M. de Wolff van de Technisch fysieke dienst in Delft achteraf gecontroleerd met een röntgenografisch onderzoek. De afwijkingen blijken kleiner te zijn dan 2 graden. Bij dit onderzoek is ook gebleken, dat het verlies van kristalwater slechts een dun oppervlaktelaagje heeft aangetast en de bol geen barsten of kloven heeft gekregen dieper dan enkele tiende millimeters. Dit is nog bevestigd bij het afslijpen van de tweede bol van een diameter van 24 mm tot één van 18 mm. Dit afslijpen is uit de hand gedaan op een stuk polijstpapier, omdat de ervaring heeft geleerd, dat eenmaal afgekoelde preparaten bij het slijpen in een slijpkom breken. Voor nieuwe kristallen is wel steeds een slijpkom gebruikt, omdat met deze werkwijze een veel zuiverder bolvorm is te verkrijgen.

De magnetische eigenschappen van CH_3NH_3 -alun beneden 1°K zijn het eerst onderzocht door De Klerk en Hudson ¹⁾ in

Washington. Zij hebben een bol met kleine kristallen gebruikt. Hun werk is voortgezet door Hudson en McLane ²⁾ met twee bollen van een éénkristal. Eén van die bollen is later opnieuw onderzocht door Ambler en Hudson ³⁾, die ook nog de spin-spin relaxatie aan een bol van geperst poeder onderzochten ⁴⁾; Gardner en Kurti ⁵⁾ deden in Oxford metingen aan een ellipsoïde van geperst poeder. Van de Leidse metingen is een deel op de Low Temperature Conference in Houston ⁶⁾ en op de Conférence de Physique des basses Températures in Parijs ⁷⁾ meegedeeld en een deel in Physica ⁸⁾ gepubliceerd.

a. Geen uitwendige velden. Uit een reeks demagnetisaties is het verband van de susceptibiliteit χ en de entropie S afgeleid. In fig. 4.1 zijn de resultaten weergegeven. De susceptibiliteit wordt na iedere demagnetisatie gemeten als functie van de tijd en door extrapolatie naar het tijdstip van demagnetisatie wordt de waarde van χ bij de berekende S gevonden. S wordt berekend uit de sterkte van het veld H_i van de grote magneet en de temperatuur T_i van het bad met de formule (1.3). Deze waarde moet worden gecorrigeerd voor de roosterentropie. Voor de soortelijke warmte, die hiermee samenhangt, geeft Kapadnis ⁹⁾ $C/R = 4.70 \times 10^{-4} T_i^3$. Behalve deze correctie moet nog gecorrigeerd worden voor de bijdrage van de elektrische en magnetische wisselwerking. Deze correctie geeft een term $-\frac{1}{2}(2.40 \tau^2 + 0.25 \xi^2)/T_i^2$. Hierin is $\tau = 0.0188^\circ\text{K}$ de karakteristieke temperatuur, die in formule (2.3) is ingevoerd.

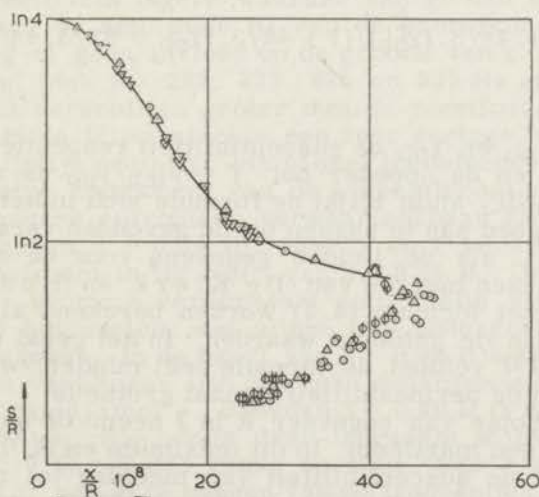


Fig. 4.1

De susceptibiliteit als functie van de entropie bij CH_3NH_3 -aluin:

Δ wisselstroommethode, preparaat 1, $\nu = 225$ Hz.

\circ ballistische methode, preparaat 1, $T_0 = 1.3$ sec, $h = 1.10 \phi$

∇ wisselstroommethode, preparaat 2, $\nu = 225$ Hz.

ϕ ballistische methode, preparaat 2, $T_0 = 1.3$ sec, $h = 1.10 \phi$

Uit een vergelijking van het bovenste deel van fig. 4.1 met de theoretische krommen afgeleid uit de formules (2.7), (2.8) en (2.11) voor S en χ volgt, dat de krommen voor $\delta/k = 0.275^\circ\text{K}$ het best met de waarnemingen overeenstemmen. Deze overeenstemming blijkt te bestaan in het temperatuurgebied van 1°K tot 0.1°K , d.w.z. in het entropiegebied van $1.39 R$ tot $0.91 R$. De Klerk en Hudson ¹⁾ vinden dezelfde waarde voor de splitsingsparameter, terwijl Hudson en McLane ²⁾ $\delta/k = 0.270^\circ\text{K}$ en $\delta/k = 0.267^\circ\text{K}$ opgeven voor hun twee bollen. Ook Gardner en Kurti ⁵⁾ vinden $\delta/k = 0.27^\circ\text{K}$. Metingen van de soortelijke warmte geven volgens Kapadnis ⁹⁾ $\delta/k = 0.273^\circ\text{K}$. Uit metingen van de paramagnetische resonantie leidt Bleaney ¹⁰⁾ af, dat $\delta/k = 0.245^\circ\text{K}$, maar bij een vollediger onderzoek vindt Baker ¹¹⁾ voor δ/k de waarde 0.256°K . De veronderstelling, dat het resterende verschil met de andere metingen aan plaatsruilwisselwerking kan worden toegeschreven, wordt door Baker en Bleaney ¹²⁾ verworpen, omdat uit de lijnbreedte blijkt, dat deze wisselwerking zeer gering is.

In het gehele entropiegebied is de susceptibiliteit van een „poeder”bol, die door De Klerk en Hudson ¹⁾ is gemeten, iets groter dan die van een massieve bol. De verschillen worden groter als de susceptibiliteit toeneemt. Dergelijke verschillen voor „poedervormige” en massieve preparaten zijn voor diëlectrische constanten ook gevonden en Böttcher ¹³⁾ heeft er een formule voor gegeven. Zijn afleiding is gebaseerd op het model van Onsager voor het oriënterende locale veld in een diëlectricum. Dezelfde formule kan in het geval van magnetische metingen worden toegepast als de diëlectrische constante wordt vervangen door de magnetische permeabiliteit:

$$\chi_{mb} = (3\chi_{pb} + 4\pi/3 \cdot f\chi_{pb}^2) / (1 + 4\pi/3 \cdot f\chi_{pb} + 8\pi/3 \cdot 4\pi/3 \cdot (f - f^2)\chi_{pb}^2) \quad (4.1)$$

Hierin zijn χ_{mb} en χ_{pb} de susceptibiliteit respectievelijk van de massieve bol en de „poeder”bol. $f = \rho_{mb}/\rho_{pb}$ is de vulfactor. Voor het CH_3NH_3 -aluin blijkt de formule zich in het hele temperatuurgebied goed aan te passen bij de gevonden verschillen in de susceptibiliteit, als de Leidse gegevens voor de massieve bol worden vergeleken met die van De Klerk en Hudson ¹⁾. De waarden die met formule (4.1) worden berekend zijn gemiddeld 1.3% groter dan de gemeten waarden. In het geval van ijzerammoniumaluin ¹⁴⁾ voldoet de formule veel minder, waarschijnlijk omdat daarvan de permeabiliteit 5 maal groter is.

Bij een entropie van ongeveer $R \ln 2$ neemt de susceptibiliteit sterk toe tot een maximum. In dit maximum en bij lagere entropieën varieert de susceptibiliteit van meetdag tot meetdag aanzienlijk. Hudson onderstelt dat deze variatie te wijten is aan verschillen in de snelheid, waarmee het preparaat wordt afgekoeld van kamertemperatuur tot 20°K . In verband met de structuurovergangen, die in I § 4 zijn besproken, lijkt het wel waarschijnlijk, dat dit invloed zal hebben. Baker ¹¹⁾ vermeldt dat twee opeenvolgende gelijke afkoelingen reeds verschillen in structuur

geven. Metingen zoals die van Hudson e. a., waarbij het preparaat voortdurend koud gehouden wordt, geven minder spreiding in de resultaten dan de Leidse. Met onze opstelling is het niet mogelijk het preparaat zo lang koud te houden.

Een andere verklaring voor deze spreiding is het vóórkomen van irreversibele processen, die zoals uit hysteresisverschijnselen blijkt, juist beneden het maximum in kleine uitwendige velden ($< 25 \text{ } \emptyset$) een rol spelen. Dit zou ook de spreiding verklaren, die juist in de susceptibiliteit in kleine uitwendige velden voorkomt bij verscheidene gelijke demagnetisaties, terwijl tussentijds de temperatuur niet boven 1°K is geweest. Omdat de spreiding niet in het gehele entropiegebied, maar alleen beneden het maximum van χ voorkomt, verdient deze verklaring de voorkeur. Bij het preparaat van Hudson zijn wellicht de irreversibele processen minder belangrijk geweest en daarom heeft hij minder spreiding.

Ondanks deze variaties is er een duidelijk verschil te zien tussen de susceptibiliteit χ van de eerste en die van de tweede bol. Bij beide vertoont hij een maximum als $S = 0.50 \text{ R}$, maar bij de eerste is het hoger. Bij deze bol wordt χ ook alleen in de buurt van het maximum beïnvloed door de sterkte van het meetveld. Als h toeneemt van $1.10 \text{ } \emptyset$ tot $22 \text{ } \emptyset$ neemt χ hoogstens 10% af. Bij de tweede bol is dit effect bij een iets lagere entropie gevonden en neemt χ hoogstens 7% af (zie fig. 4.2).

Verschillen tussen χ en χ' treden, zoals meestal, alleen bij entropieën beneden die van het maximum van χ' op. In dit gebied is er een grote spreiding in de resultaten, maar men kan toch wel zien, dat $\chi' < \chi$. Het maximum van χ' blijkt bij $S = 0.54 \text{ R}$ te liggen. χ' is daar $44 \times 10^{-8} \text{ R} = 36.6 \text{ gauss oersted}^{-1}\text{mol}^{-1}$. De tweede bol geeft iets lagere waarden van χ' dan de eerste. De frequentie ν en de amplitude h_0 van de gebruikte wisselstroom blijken weinig of geen invloed op de grootte van χ' te hebben. Er is afwisselend met $\nu = 225, 325, 425$ en 525 Hz gemeten, maar dit geeft geen verschillen groter dan de meetfout (0.2 à 0.3%). Ook de amplitude blijkt slechts een zeer geringe invloed te hebben; waarschijnlijk neemt χ' iets af met toenemende h_0 .

De imaginaire component van de wisselstroom susceptibiliteit χ'' , die bij hogere entropieën verwaarloosbaar klein is, neemt sterk toe beneden $S = 0.54 \text{ R}$, waar χ en χ' verschillen. χ'' bereikt een maximum in de buurt van $S = 0.48 \text{ R}$. De grote helling van de χ'' , S -kromme veroorzaakt zo'n snelle verandering van χ'' gedurende het meten, dat alleen een ondergrens van χ'' kan worden aangegeven. In de buurt van $S = 0.48 \text{ R}$ kunnen de werkelijke waarden veel hoger zijn dan deze ondergrens $0.2 \times 10^{-8} \text{ R} = 0.17 \text{ gauss oersted}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Beneden $S = 0.40 \text{ R}$ is χ'' iets gemakkelijker te meten. Hij neemt daar langzaam af met de entropie tot $0.04 \times 10^{-8} \text{ R} = 0.033 \text{ gauss oersted}^{-1}\text{mol}^{-1}$ bij $S = 0.20 \text{ R}$. Verder blijkt χ'' nog af te hangen van de frequentie: χ'' wordt groter met toenemende frequentie en wel ongeveer lineair in het onderzochte frequentiegebied ($225 - 525 \text{ Hz}$). Naarmate de entropie daalt wordt de invloed van de frequentie groter. Deze invloed van de frequentie wijst op korte relaxatietijden in dit gebied. Dit is in overeenstemming met het ontbreken van relaxatieverschijnselen

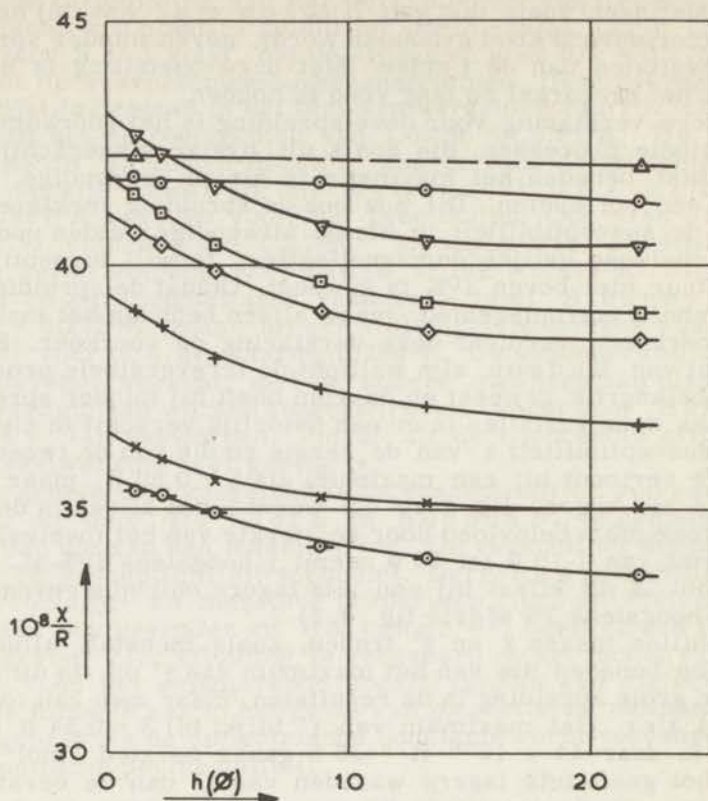


Fig. 4.2

De susceptibiliteit als functie van de meetveldsterkte voor lage entropieën; CH_3NH_3 -aluin preparaat 2.

S/R : \circ 0.563, Δ 0.549, ∇ 0.478, \square 0.457,

S/R : \diamond 0.442, $+$ 0.427, \times 0.385, \oplus 0.351.

in de ballistische metingen. Alleen bij het maximum van χ zijn de dubbele uitslagen waargenomen, die in II § 2 besproken zijn.

De remanentie Σ_e is gemeten met de Z_c -galvanometer als functie van de entropie en de meetveldsterkte. De Σ_e - S -krommen in fig. 4.3 vertonen een maximum, dat naar lagere entropieën verschuift als h toeneemt. Door extrapolatie is gevonden dat $\Sigma_e = 0$ boven $S = 0.54 R$.

Hudson en McLane ²⁾ geven hogere waarden van χ met minder spreiding. Zij vinden een dubbel maximum in zwakke meetvelden. In fig. 4.1 is de spreiding op dat punt te groot om tot het al of niet bestaan van zo'n dubbel maximum te besluiten. Het eerste maximum bij $S = 0.53 R$ is bij hun eerste bol $\chi = 49.0 \times 10^{-8} R$ en bij de tweede $\chi = 51.6 \times 10^{-8} R$. Later vinden Ambler en Hudson ³⁾ bij deze tweede bol een 5% lagere

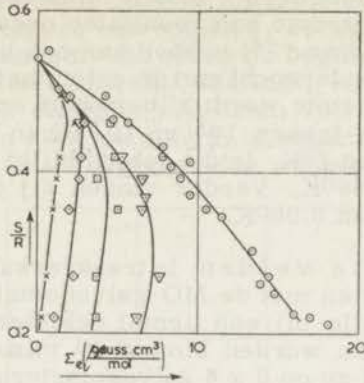


Fig. 4.3

Remanenties als functie van de entropie voor verscheidene meetvelden. $T_0 = 7$ sec, CH_3NH_3 -aluin preparaat 1.

h_0 : \times 1.10 ϕ , \diamond 2.20 ϕ , \square 4.39 ϕ , ∇ 8.78 ϕ , \circ 21.95 ϕ .

waarde, terwijl een recente meting weer een hogere waarde, namelijk 55×10^{-8} R, geeft. Het tweede maximum, dat bij een iets lagere entropie ligt, verandert als de sterkte van het meetveld verandert. De metingen in Washington geven ook grotere waarden van χ' . Deze vertoont weer een dubbel maximum en wel $\chi' = 47.6 \times 10^{-8}$ R bij $S = 0.54$ R en bij $S = 0.52$ R voor de eerste en $\chi' = 51.8 \times 10^{-8}$ R bij dezelfde entropieën voor de tweede bol. De amplitude h_0 van het meetveld is gevariëerd van 0.30 tot 1.70 ϕ , maar de susceptibiliteit is constant binnen de meetfout.

De Klerk en Hudson ¹⁾ vinden bij hun metingen aan een „poeder“ één maximum $\chi' = 48.4 \times 10^{-8}$ R bij $S = 0.53$ R.

De ballistische metingen van Gardner en Kurti ⁵⁾ met $h = 5 \phi$ (aan een „poeder“ ellipsoïde) geven een constante susceptibiliteit $\chi = 44.0 \times 10^{-8}$ R van $S = 0.50$ R tot $S = 0.36$ R. (Bij lagere entropieën hebben zij niet gemeten). Dit wijkt wel sterk af van alle overige resultaten, die een sterke afname van χ te zien geven in dit entropiegebied. Misschien moet deze afwijking worden toegeschreven aan de sterkte van het meetveld. Gardner en Kurti vermelden ook metingen van de remanentie en hysteresis lussen, maar geven daarover geen bijzonderheden. De resultaten van Hudson en McLane ²⁾ stemmen op dit punt goed overeen met de Leidse. Zij vinden $\Sigma_e = 0$ bij $S = 0.53$ R.

Er is één opvallend verschil tussen hun resultaten en de Leidse: de invloed van de frequentie op χ'' vinden zij niet. Zij gebruikten $\nu = 150$ en 210 Hz met $h_0 = 0.30, 0.47, 0.66$ en 1.70ϕ . Dit wijst op relaxatietijden lang t.o.v. van $(2\pi\nu)^{-1}$, die bij de ballistische metingen werden waargenomen in de vorm van een kruipende instelling van de kritisch gedempte galvanometer. De conclusie lijkt onvermijdelijk, dat er een groot verschil in relaxatietijden bestaat tussen preparaten van dezelfde herkomst.

Minder verrassend is het verschil in de waarden van χ'' die in Leiden gevonden zijn en in Washington. Hudson en McLane

vinden in het maximum bij $S = 0.53 R$ minstens $\chi'' = 0.6 \times 10^{-8} R$, terwijl bij lagere entropie hun resultaten onder de Leidse liggen.

Ambler en Hudson ⁴⁾ hebben aan een bol van geperst poeder relaxatietijden onderzocht met de calorimetrische methode: uit de geabsorbeerde warmte wordt χ'' berekend en daaruit τ_S . Zij gebruikten frequenties tussen 10^5 en 10^7 Hz in het temperatuurgebied tussen $0.06^\circ K$ en $1^\circ K$. In dit gebied blijkt dat $\chi \sim \nu$ is bij $1^\circ K$ en $\chi \sim \nu^{0.83}$ bij $0.06^\circ K$. Verder vinden zij een sterk toenemen van χ'' in de buurt van $0.06^\circ K$.

b. Transversale velden. Intransversale velden is de susceptibiliteit χ_{\perp} gemeten met de MO-galvanometer, omdat daarmee na één demagnetisatie bij een tiental veldsterkten met twee herhalingen gemeten kan worden binnen 10 minuten. Ieder punt in fig. 4.4 e. v. berust zo op 3×4 galvanometeruitslagen, omdat bij iedere veldsterkte de primaire stroom viermaal gecommuteerd wordt. In fig. 4.4 is de susceptibiliteit als functie van de entropie gegeven voor een aantal sterkten van het transversale veld, dat gericht is langs een kubische as $[1.0.0]$. Fig. 4.5 geeft dezelfde waarnemingen waarbij χ_{\perp} is uitgezet als functie van H_{\perp} voor een aantal entropieën. In deze figuren valt vooral op dat boven $S =$

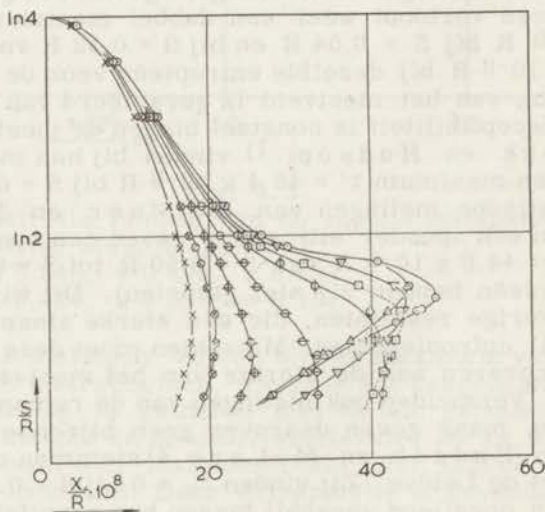


Fig. 4.4

De susceptibiliteit als functie van de entropie voor een aantal transversale velden. CH_3NH_3 -aluin preparaat 1.

$S > 0.79 R$: wisselstroommethode, $\nu = 225$ Hz ($\ln 2 = 0.69 R$)

$S < 0.79 R$: ballistische methode, $T_0 = 1.3$ sec, $h = 1.10 \phi$

\circ	0ϕ	\square	130ϕ	\oplus	340ϕ
\triangle	20ϕ	ϕ	170ϕ	\otimes	430ϕ
∇	80ϕ	\ominus	260ϕ	\times	540ϕ

0.54 R de susceptibiliteit steeds afneemt als het veld sterker wordt, terwijl voor lagere entropieën χ_{\perp} eerst iets afneemt, daarna tamelijk snel toeneemt tot boven de beginwaarde bij ongeveer 150 \emptyset en eerst dan sterk afneemt. Metingen met de wisselstroommethode geven bijna dezelfde krommen voor χ'_{\perp} als functie van H_{\perp} . χ'' vertoont een steil maximum in velden, waar χ'_{\perp} maximaal is. Daar is χ'' minstens 2 x groter dan wanneer $H_{\perp} = 0$.

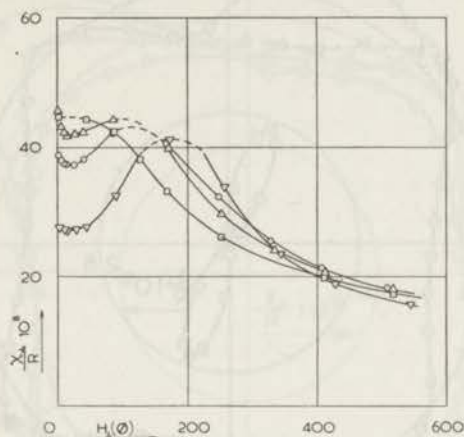


Fig. 4.5

De susceptibiliteit als functie van het transversale veld in de richting van de $[1.0.0]$ -as voor verscheidene entropieën.

Ballistische methode, $T_0 = 1.3$ sec, $h = 1.10 \emptyset$, CH_3NH_3 -aluin preparaat 1.

S/R: \square 0.537, \triangle 0.455, \circ 0.336, ∇ 0.200.

De remanentie zoals in § 1 gedefiniëerd neemt snel af als een veld wordt opgezet. Voor $S = 0.36$ R b.v. heeft hij nog slechts 10% van de beginwaarde in een veld van ongeveer 7 \emptyset als $h = 1.10 \emptyset$, van 8 \emptyset als $h = 4.39 \emptyset$ en van 10 \emptyset als $h = 8.78 \emptyset$. De remanenties zijn dus praktisch verdwenen als χ_{\perp} zijn minimum gepasseerd is.

Wanneer het transversale veld niet langs de $[1.0.0]$ -, maar langs een andere as gericht is, behouden de χ_{\perp}, H_{\perp} -krommen wel ongeveer dezelfde vorm, maar is voor lage entropieën de waarde van χ_{\perp} anders. Een richtingsverandering van een constant transversaal veld in stappen van 10° levert de krommen van fig. 4.6, 4.7 en 4.8. In deze figuren is χ_{\perp} uitgezet tegen de richting van H_{\perp} in poolcoördinaten. Deze „draaidiagrammen” vertonen slechts een tweetallige symmetrie. Wanneer iedere kromme in twee delen gesplitst wordt – één met viertallige en één met tweetallige symmetrie – blijken de zijden van de eerste ongeveer evenwijdig aan de kubische assen te zijn. De afwijking kan aan een fout in de opstelling van de bol toegeschreven worden. De „surplus”kromme heeft spiegelsymmetrie t.o.v. twee onderling loodrechte assen. De oriëntatie van deze assen is echter niet constant. Het afkoelingseffect, dat al eerder genoemd is in deze paragraaf, speelt ook hier een rol. De krommen kunnen uitstekend

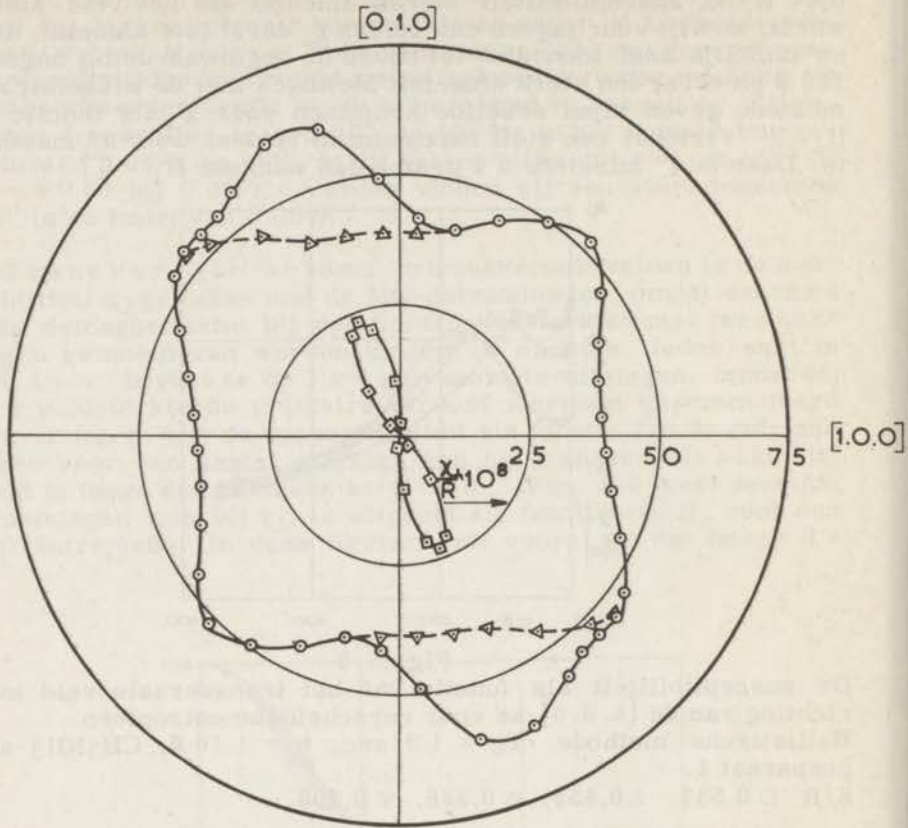


Fig. 4.6

Draaidiagram van de susceptibiliteit in een transversaal veld van 170 Oe voor $S = 0.20 R$. CH_3NH_3 -aluin preparaat 2.

- gemiddelde van 3 metingen,
- Δ kromme met viertallige symmetrie,
- surplus-kromme.

gereproduceerd worden zolang het preparaat koud blijft. Na een volgende afkoeling treden er verschillen op, die bij benadering kunnen worden beschreven als verschillen in de oriëntatie en vorm van de surplus-kromme. Deze kromme wordt niet beïnvloed door de richting van het veld van de grote magneet tijdens de demagnetisatie. Deze richting is van $+25^\circ$ tot -25° t. o. v. de normale stand $[1.0.0]$ gevarieerd zonder dat de kromme veranderde.

Het voorkomen van de surplus-kromme moet dus waarschijnlijk toegeschreven worden aan de structuurovergang bij ongeveer 160°K , die door Baker ¹¹⁾ is gevonden (vergelijk I §4). Baker vermeldt immers variaties in deze overgang. De proeven van Pepinsky en Jona ¹⁵⁾, die de ferroëlectriciteit van CH_3NH_3 -aluin aantonen, suggereren de mogelijkheid, dat een

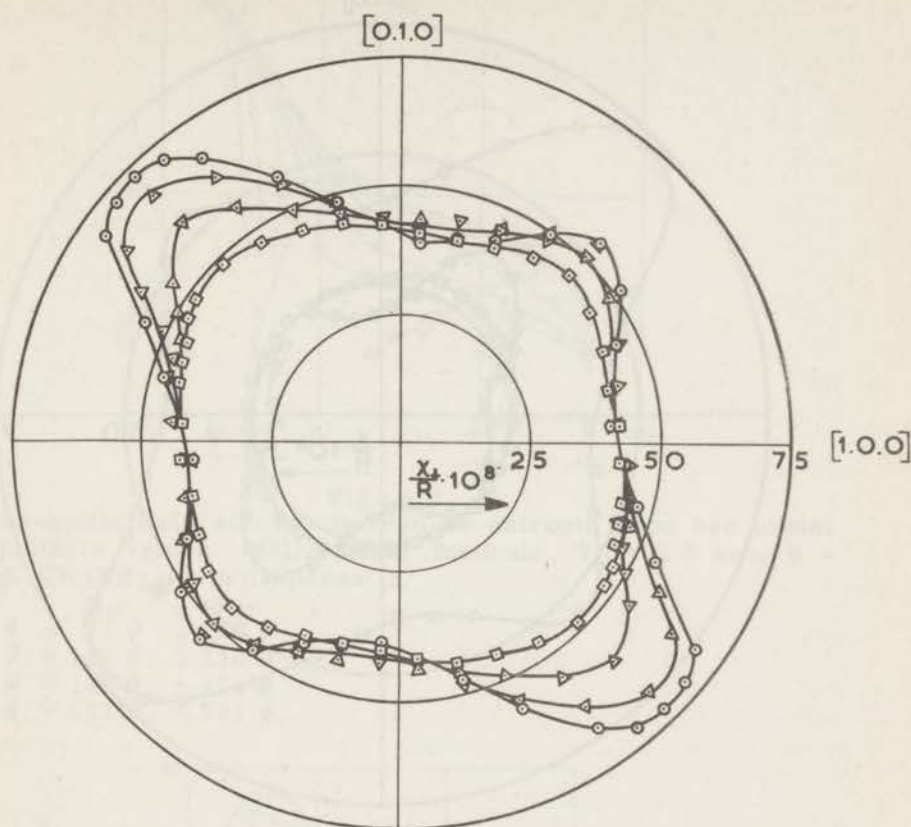


Fig. 4.7

Draaidiagram van de susceptibiliteit in een transversaal veld van 170 \AA voor een aantal entropieën, CH_3NH_3 -aluin preparaat 2. S/R : \circ 0.20, \triangle 0.26, ∇ 0.33, \square 0.44.

sterk electrisch veld in de voorkeursrichting de symmetrie van de krommen zal beïnvloeden. Deze mogelijkheid is onderzocht in een serie experimenten, die onder d besproken worden.

De draaidiagrammen zijn gemeten bij een aantal entropieën en verscheidene veldsterkten. Hoe lager de entropie is, des te sterker is de anisotropie voor een bepaalde veldsterkte (fig. 4.7). Definiëert men de anisotropie met de formule

$$(\chi_{\max} - \chi_{\min})/\bar{\chi} \quad (4.2)$$

en laat men de surplus-kromme buiten beschouwing, dan neemt hij voor $H_{\perp} = 170 \text{ \AA}$ toe van 9% bij $S = 0.44 R$ tot 31% bij $S = 0.20 R$. Bij $S = 0.70 R$ werd in een veld van 130 \AA geen anisotropie gevonden. In een veld van 42 \AA is de anisotropie zeer klein, zelfs bij $S = 0.20 R$, namelijk 1%. In velden van 85 tot 425 \AA zijn de krom-

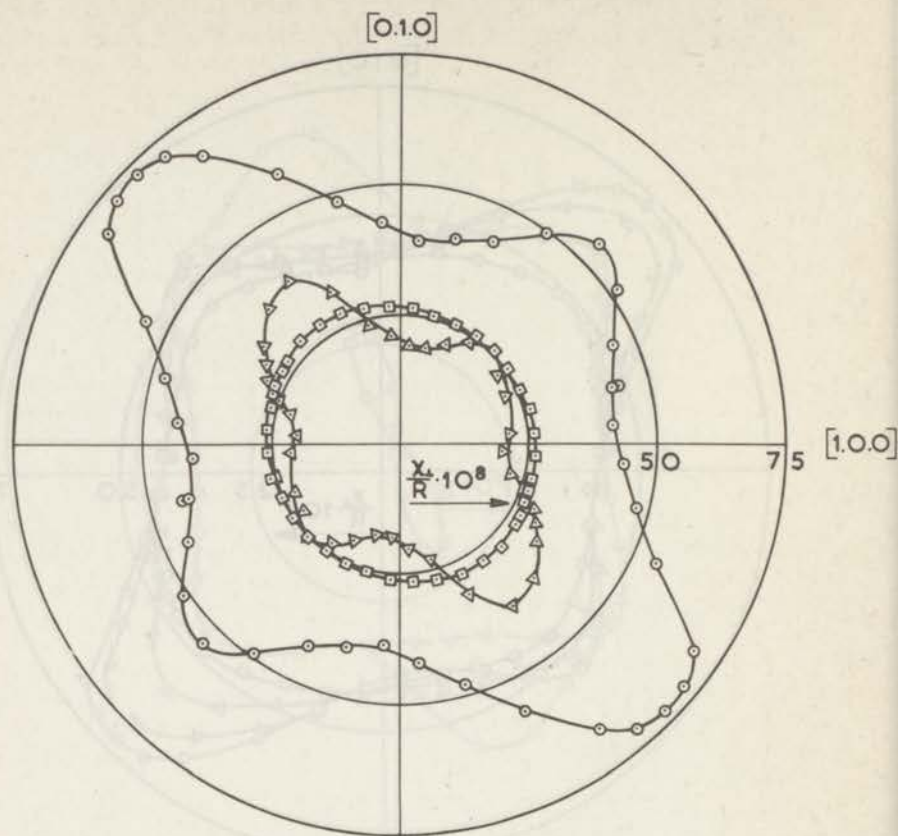


Fig. 4.8

Draaidiagram van de susceptibiliteit in een aantal transversale velden voor $S = 0.20 R$, CH_3NH_3 -aluin preparaat 2.

H_{\perp} : \square 42.5% ϕ \circ 170 ϕ , \triangle 425 ϕ .

men bij benadering gelijkvormig, maar het surplus wordt relatief groter.

c. Longitudinale velden. Alleen uit metingen in longitudinale velden kan de magnetisatie M worden bepaald. Voor deze anisotrope stoffen kan hij niet uit χ_{\perp} berekend worden. De resultaten van deze metingen zijn weergegeven in de figuren 4.9, 4.10 en 4.11. Boven $S = 0.54 R$ neemt χ_{\parallel} monotoon af als het veld sterker wordt. Daarbeneden neemt χ_{\parallel} eerst iets af en daarna sterk toe. De aanvankelijke daling wordt nog geringer als de entropie kleiner wordt. Het maximum in de χ_{\parallel} , H_{\parallel} -krommen van fig. 4.10 bij entropieën beneden $S = 0.54 R$ is nog meer geprononceerd dan dat in fig. 4.5. Vooral de snelle verandering van χ_{\parallel} in een veld van ongeveer 60 ϕ en in een veld van ongeveer 210 ϕ is opvallend. Hoe lager de entropie is, des te steiler zijn de krommen en des te scherper de daarmee samenhangende knikken in de

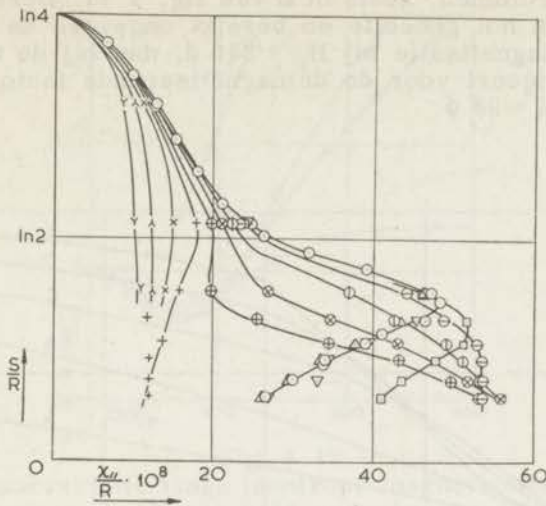


Fig. 4.9

De susceptibiliteit als functie van de entropie voor een aantal longitudinale velden. Ballistische methode, $T_0 = 1.3$ sec, $h = 1.10 \phi$, CH_3NH_3 -aluin preparaat 1.

$H_{ } \phi$	$H_{ } \phi$	$H_{ } \phi$
○ 0 ϕ	⊕ 71 ϕ	+ 230 ϕ
△ 9 ϕ	⊖ 106 ϕ	× 318 ϕ
▽ 27 ϕ	⊗ 141 ϕ	λ 424 ϕ
⊠ 53 ϕ	⊕ 177 ϕ	γ 531 ϕ

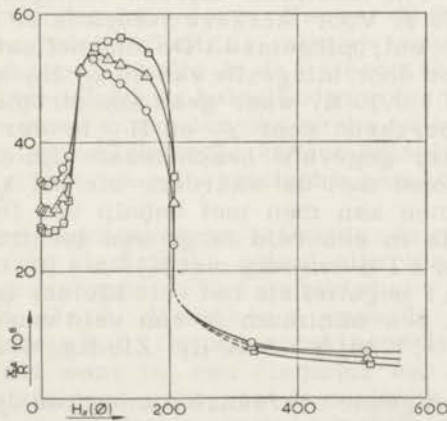


Fig. 4.10

De susceptibiliteit als functie van het longitudinale veld voor verscheidene entropieën. Ballistische methode, $T_0 = 1.3$ sec, $h = 1.10 \phi$, CH_3NH_3 -aluin preparaat 1.

S/R: ○ 0.318, △ 0.253, □ 0.200.

magnetisatiekrommen, zoals in E van fig. 4.11. Deze kromme E begint met een hol gedeelte en bereikt ongeveer de helft van de verzadigingsmagnetisatie bij $H_{//} = 210 \text{ } \emptyset$, dus bij de tweede knik. Als men corrigeert voor de demagnetiserende factor vindt men deze knik bij $H = 98 \text{ } \emptyset$.

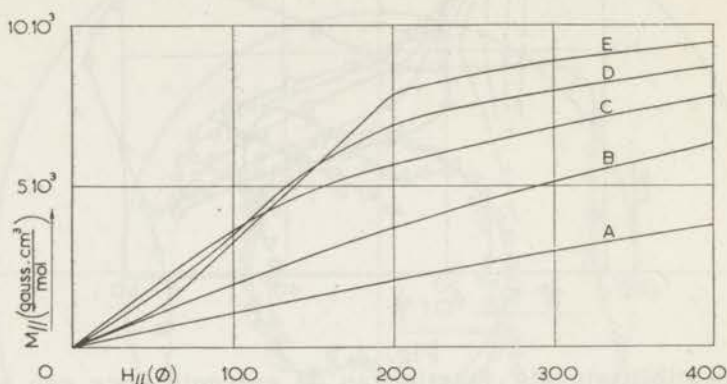


Fig. 4.11

De magnetisatie in gauss/mol als functie van het longitudinale veld voor verscheidene entropieën bij CH_3NH_3 -aluin.

S/R: A 1.111, B 0.738, C 0.529,
D 0.372, E 0.200.

Wanneer men M tegen S uitzet vertonen de krommen voor constante veldsterkte een maximum bij een entropie van ongeveer $0.49 R$ als $H_{//} < 130 \text{ } \emptyset$. Voor sterkere velden is er geen maximum in het onderzochte entropiegebied. De magnetisaties zijn in het algemeen verkregen door integratie van de $\chi_{//}, H_{//}$ -krommen. Voor entropieën boven $S = 0.70 R$, waar geen anisotropieën zijn gevonden in χ_{\perp} , is M berekend door χ_{\perp} en H_{\perp} te vermenigvuldigen, omdat daarvan meer gegevens beschikbaar zijn en de resultaten goed overeenstemmen met de waarden, die uit $\chi_{//}$ zijn afgeleid. Uit de M, S krommen kan men met behulp van formule (1.2) de temperatuurvariatie in een veld langs een isentroop uitrekenen. Boven $S = 0.50 R$ is ΔT evenredig met $H_{//}^2$ als $H_{//} < 300 \text{ } \emptyset$, beneden deze entropie is ΔT negatief als het veld kleiner is dan ongeveer $200 \text{ } \emptyset$. ΔT bereikt een minimum in een veld van ongeveer $130 \text{ } \emptyset$ (b. v. $\Delta T = -4 \times 10^{-3} \text{ } \emptyset \text{K}$ bij $S = 0.40 R$). Zie fig. 4.12.

Er is een bevredigende overeenstemming van de krommen van fig. 4.5 met dergelijke krommen van Hudson en McLane 2). De afname van χ'_{\perp} in zwakke velden is in hun krommen minder duidelijk en het maximum van χ'_{\perp} is hoger. Deze verschillen kunnen niet worden toegeschreven aan verschillen tussen χ_{\perp} en χ'_{\perp} , omdat daartussen niet zo'n verschil gevonden is, maar moeten waarschijnlijk weer op de verschillen van preparaat en wijze van afkoelen geschoven worden. Ook de $\chi_{//}, H_{//}$ -krommen, die door Ambler en Hudson 3) zijn gepubliceerd, vertonen kleine

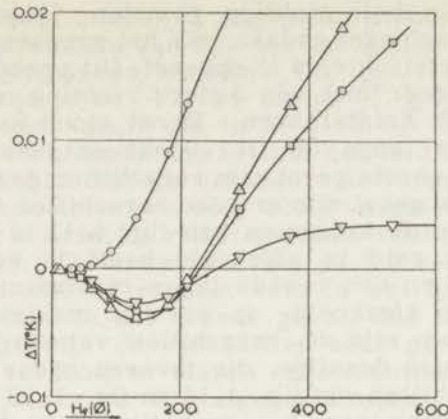


Fig. 4.12

De temperatuurvariatie langs isentrope magnetisatiekrommen als functie van het longitudinale veld voor een aantal entropieën bij CH_3NH_3 -aluin.

S/R: ○ 0.500, △ 0.400, ◻ 0.300, ▽ 0.200.

verschillen met die van fig. 4.10, vooral in de vorm van het maximum. Zij vinden een dubbel maximum beneden $S = 0.45$ R.

d. Electriche velden. Blijkens de mededeling van Pepinsky en Jona ¹⁵⁾ is CH_3NH_3 -aluin ferroëlectrisch in het temperatuurgebied boven 77°K . Een electriche veld kan daar een aanzienlijke polarisatie teweegbrengen, die door afkoelen tot beneden 77°K kan worden ingevroren. Hoewel de theorie van de ferroëlectriciteit nog niet volledig is, zijn er toch wel aanwijzingen, dat de electriche polarisatie in de wateroctaëders van het aluin zetelt. Deze wateroctaëders beïnvloeden volgens II § 1 de oriëntatie van de Cr-ionen en zouden dus op die wijze ook de magnetische wisselwerking van die ionen kunnen beïnvloeden. Het is hier echter niet de plaats voor theoretische beschouwingen over dit punt.

In de hieronder beschreven experimenten is getracht na te gaan of een ingevroren electriche polarisatie invloed heeft op de magnetische eigenschappen. Een quantitative analyse is daarbij niet nagestreefd. Dr B. Matthias opperde de suggestie, dat deze invloed bestaan kan. De onderzoekingen zijn verricht aan de tweede bol, nadat deze tot een diameter van 18 mm was verkleind. Met dit kleinere preparaat is namelijk een grotere veldsterkte te bereiken, omdat de elektroden dichter bijeen staan.

Tijdens het afkoelen van het preparaat van kamertemperatuur tot 20°K , dat ongeveer 20 minuten duurt, is een electriche veld aangebracht ter plaatse van het preparaat. Hiervoor is de toestel gebruikt, die in III § 5 is beschreven. Als het preparaat geheel afgekoeld is, wordt het veld afgezet en op de gewone wijze gedemagnetiseerd, nadat de kryostaat met helium gevuld is. Hierna wordt de susceptibiliteit in longitudinale velden en die in een

dwarsveld met variabele richting gemeten. Dezelfde metingen worden vooraf of achteraf gedaan, als het preparaat is afgekoeld zonder dat een elektrisch veld is opgezet. Dit procédé is driemaal toegepast, iedere keer met een andere richting van het elektrische veld t. o. v. de kristalassen. Eerst stond het veld langs de $[1.0.0]$ -as, daarna langs de $[1.1.0]$ -as en tenslotte langs de $[1.\bar{1}.0]$ -as. In het eerste geval zijn verschillen gevonden in $\chi_{//}$ en in χ_{\perp} . In het tweede geval zijn er geen verschillen en in het derde geval weer wel. In de krommen van fig. 4.13 is dit duidelijk te zien. Als er met veld is afgekoeld heeft $\chi_{//}$ een vrij scherp maximum bij $80 \text{ } \phi$ en een tweede lager maximum bij $160 \text{ } \phi$. Als er zonder veld is afgekoeld, is er één maximum bij $130 \text{ } \phi$. Buiten het maximum zijn de verschillen verwaarloosbaar. Die in kleine velden zijn dezelfde, die tevoren onder a ter sprake kwamen. De verschillen van fig. 4.13 en fig. 4.10 moeten stellig worden toegeschreven aan het verkleinen van het preparaat, waarbij de bolvorm enigszins verloren ging, en aan het opnieuw monteren, waarbij het preparaat warm wordt en enig kristalwater

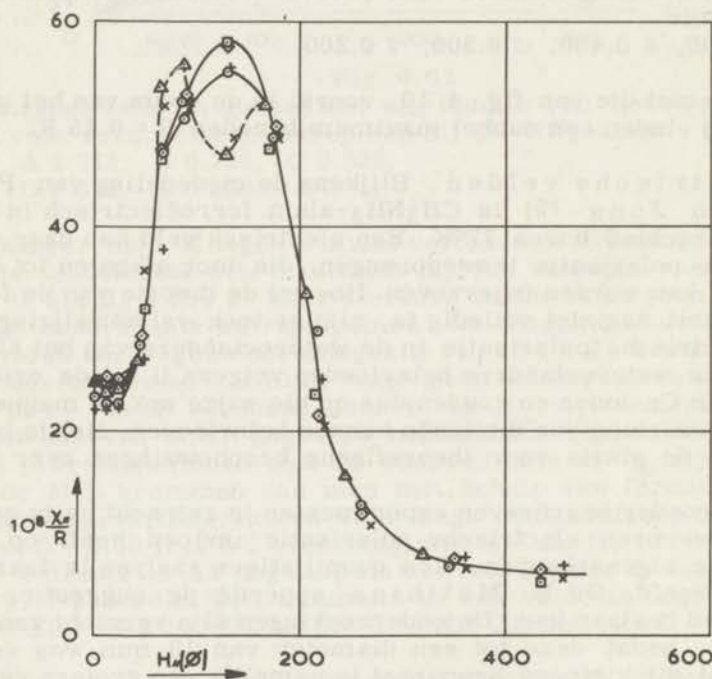


Fig. 4.13

De susceptibiliteit als functie van het longitudinale veld voor $S = 0.20 R$. Ballistische methode, $T_0 = 1.3 \text{ sec}$, $h = 1.10 \text{ } \phi$, CH_3NH_3 -aluin preparaat 2 (verkleind).

afgekoeld zonder

- o 17 Januari,
- o 7 Februari,
- + 12 Maart,

en met elektrisch veld

- Δ 25 Januari in $[1.0.0]$ -richting
- \diamond 12 Februari in $[1.1.0]$ -richting
- \times 12 Maart in $[1.\bar{1}.0]$ -richting.

verliest. Dit heeft uiteraard nog meer invloed op de draaidiagrammen. De krommen van fig. 4.14 mogen dan ook niet met die van fig. 4.8 vergeleken worden. Uit fig. 4.14 blijkt, dat voor 170 \AA de maxima in de $[1.1.0]$ - en de $[\bar{1}.\bar{1}.0]$ -richting slechts weinig veranderen, maar die in de $[1.\bar{1}.0]$ - en $[\bar{1}.1.0]$ -richting met ongeveer 11% afnemen als er met het veld in de $[1.0.0]$ -richting wordt afgekoeld. Tevens verandert de vorm van dit maximum enigszins. Als de krommen voor 420 \AA vergeleken worden, blijkt dat de afname in dezelfde richting plaats vindt, maar iets groter is, namelijk 14%. De krommen voor 42.5 \AA vertonen weinig anisotropie en de invloed van het veld is wel in dezelfde richting maar zeer gering. In het tweede geval, dus met het veld in de $[1.\bar{1}.0]$ -richting, zijn de verschillen zeer gering en zeker niet groter dan de verschillen tussen twee identieke afkoelingen, die onder b besproken zijn. Als afgekoeld wordt met het veld in de $[1.\bar{1}.0]$ -richting heeft dit weer wel invloed op χ_{\perp} (170 \AA). Behalve in de $[\bar{1}.1.0]$ - en $[\bar{1}.\bar{1}.0]$ -richting is χ_{\perp} overal kleiner geworden. Dit zou echter ook voor een deel aan een klein verschil in entropie geweten kunnen worden. Over het geheel zijn de draaidiagrammen van afkoeling tot afkoeling te verschillend en is de be-

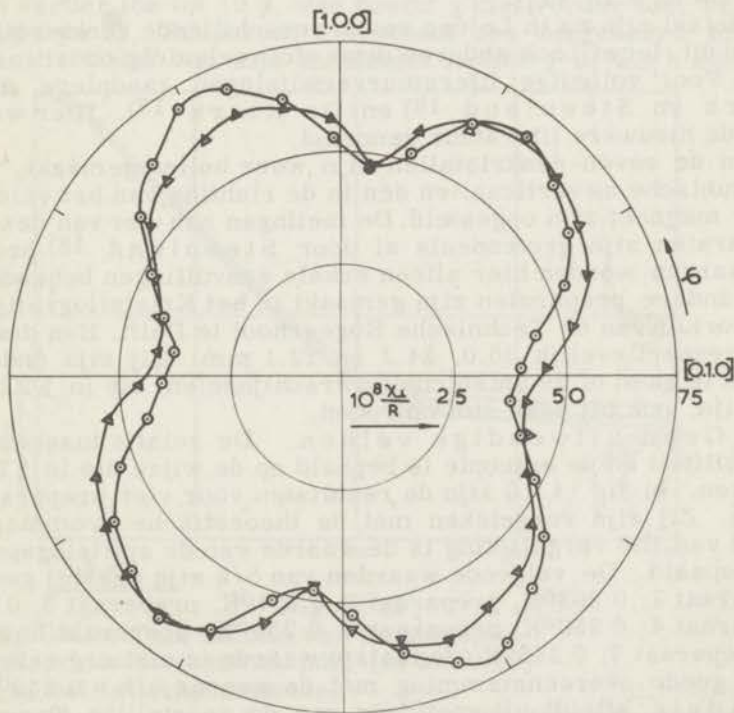


Fig. 4.14

Draaidiagram van de susceptibiliteit in een transversaal veld van 170 \AA voor $S = 0.20 R$. CH_3NH_3 -aluin preparaat 2 (verkleind).

○ afgekoeld met elektrisch veld in $[1.0.0]$ -richting

△ afgekoeld zonder elektrisch veld.

invloeding door het elektrisch veld toch te klein om met zekerheid tot zo'n invloed te mogen besluiten. De $\chi_{//}, H_{//}$ -krommen geven veel meer steun aan die veronderstelling.

Zeer merkwaardig is de gelijkenis van de $\chi_{//}, H_{//}$ -krommen na afkoelen in het elektrische veld in fig. 4.13 met de $\chi_{//}, H_{//}$ -krommen bij $S = 0.32 R$, die Ambler en Hudson ³⁾ hebben gepubliceerd. De kleine verschillen kunnen een gevolg zijn van het verschil in entropie. Deze gelijkenis kan er op wijzen, dat door het elektrisch veld één van de mogelijke structuurovergangen de voorkeur krijgt. Bij de metingen in Washington, waarbij het preparaat niet tussentijds warm wordt, voltrok zich de structuurovergang wellicht toevallig ook op deze wijze.

§ 3. Chroomkaliumaluin

Cr.K(SO₄)₂.12H₂O heeft een moleculair gewicht van 499.4 gram en een dichtheid $\rho = 1.83$ gram/cm³ (293°K). Voor de karakteristieke temperatuur τ vindt men daarmee 0.0204°K. De soortelijke warmte van het rooster is volgens Kapadnis ⁹⁾ $C/R = 4.94 \times 10^{-4} T_1^3$.

Intotaal zijn nu in Leiden zeven verschillende éénkristallen onderzocht, terwijl ook anderen deze stof veelvuldig onderzocht hebben. Voor volledige literatuurverwijzingen raadplege men De Klerk en Steenland ¹⁶⁾ en De Klerk ¹⁷⁾. Hier wordt alleen de nieuwere literatuur genoemd.

Van de zeven éénkristallen zijn weer bollen gemaakt, die met één kubische as verticaal en één in de richting van het veld van de grote magneet zijn opgesteld. De metingen aan vier van deze zeven preparaten zijn grotendeels al door Steenland ¹⁸⁾ besproken en daarvan worden hier alleen enkele aanvullingen behandeld. De drie andere preparaten zijn gemaakt in het Kristallografisch Laboratorium van de Technische Hogeschool te Delft. Hun diameters zijn respectievelijk 35.0, 34.3 en 12.1 mm. Zij zijn onderzocht om na te gaan of de anisotropie verschijnselen, die in § 2 besproken zijn, ook bij deze stof optreden.

a. Geen uitwendige velden. De relatie tussen de susceptibiliteit en de entropie is bepaald op de wijze die in § 2 is besproken. In fig. 4.15 zijn de resultaten voor vier preparaten gegeven. Zij zijn vergeleken met de theoretische krommen en op grond van die vergelijking is de waarde van de splitsingsparameter bepaald. De volgende waarden van δ/k zijn daarbij gevonden: preparaat 1: 0.263°K, preparaat 2: 0.251°K, preparaat 3: 0.240°K, preparaat 4: 0.250°K, preparaat 5: 0.255°K, preparaat 6: 0.260°K en preparaat 7: 0.245°K (de laatste waarde is niet erg zeker). Dit is in goede overeenstemming met de waarde $\delta/k = 0.247$ °K, die Kapadnis afleidt uit metingen van de soortelijke warmte. De aansluitingen van experimentele en theoretische krommen zijn slechts bevredigend voor entropieën boven 1.2 R. De gevonden verschillen zijn waarschijnlijk wel reëel, maar toch niet bijzonder essentieel. Zij kunnen verband houden met het voorkomen van de twee splitsingen, $\delta/k = 0.22$ °K en $\delta/k = 0.388$ °K, die Bleaney ¹⁰⁾ uit metingen van de paramagnetische resonantie afleidt.

Ook de structuurovergang tussen kamertemperatuur en 20°K kan deze verschillen veroorzaken. Deze overgang vertoont immers bij deze stof een sterke hysteresis volgens I §4 en zal dus door de snelheid van afkoelen aanzienlijk beïnvloed kunnen worden. Dit zou tevens een verklaring zijn voor de grotere verschillen, die bij lage entropieën optreden (zie fig. 4.15). Tussen $S = 0.5 R$ en $S = 0.4 R$ zijn de metingen zeer moeilijk door de kleine soortelijke warmte in dit gebied. De verschillen, die in dit gebied optreden, zijn dus niet erg betrouwbaar. Beneden $S = 0.40 R$, waar de susceptibiliteit een maximum heeft, is echter ook een grote spreiding gevonden. Bovendien blijken de resultaten hier af te hangen van de slingertijd T_0 van de galvanometer en de sterkte van het meetveld h . Het verschil tussen de krommen a en b van fig. 4.15 is b.v. gedeeltelijk toe te schrijven aan het verschil in T_0 van de gebruikte galvanometers, respectievelijk 7 sec en 1.3 sec. Dit is volgens III §2 het gevolg van relaxaties. Het verschil tussen c en d is eigenlijk te groot bij de laagste entropie om het alleen door het verschil in h te verklaren. Aan preparaat 5 en 6 is deze invloed van het meetveld iets uitvoeriger onderzocht. Voor preparaat 5 neemt χ toe met h zoals ook voor 4 het geval is. Bij $S = 0.20 R$ neemt χ met 10% toe als h van 0.8ϕ tot 3.3ϕ toeneemt. Neemt h verder toe tot 10ϕ , dan neemt χ niet verder toe, eerder neemt hij iets af. Preparaat 6 vertoont een omgekeerd effect. Vooral in de buurt van zijn maximum neemt χ af als h sterker

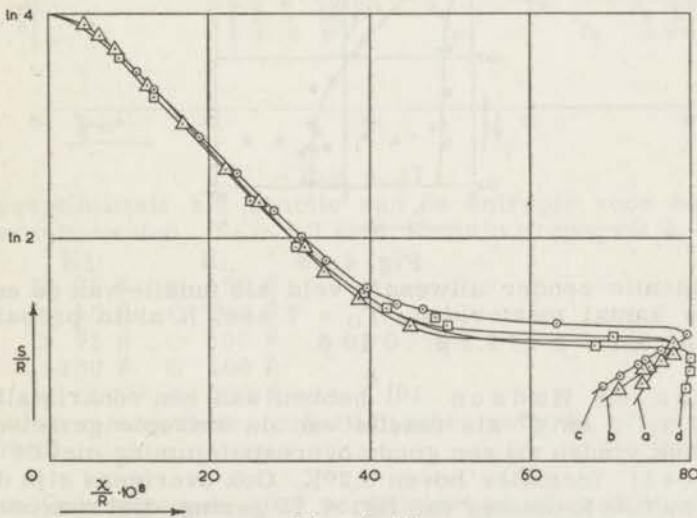


Fig. 4.15

De susceptibiliteit als functie van de entropie.

$S > 0.40 R$: wisselstroommethode, ($\ln 2 = 0.69$)

$S < 0.40 R$: ballistische methode,

kromme a: $T_0 = 7$ sec, $h = 1.08 \phi$, gemiddelde van preparaat 1 en 2

b: $T_0 = 0.2$ sec, $h = 1.08 \phi$, preparaat 3

c: $T_0 = 1.3$ sec, $h = 0.33 \phi$, preparaat 4, Juli 1951

d: $T_0 = 1.3$ sec, $h = 1.08 \phi$, preparaat 4, Januari 1953.

wordt. Bij $S = 0.36 R$ is de afname t. o. v. χ (1.0ϕ) 1% als $h = 4.1 \phi$, 12% als $h = 8.2 \phi$ en 21% als $h = 12.3 \phi$. Bij $S = 0.41 R$ is de grootste afname 10% en bij $S = 0.27 R$ is deze 12%. Tengevolge van dit effect is de χ, S -kromme voor $h = 12 \phi$ totaal verschillend van die voor $h = 1 \phi$, met name verdwijnt het maximum. Dit verklaart het tot zover raadselachtige verschijnsel, dat voor $h = 12 \phi$ de verandering van χ met de tijd zoveel groter is dan voor $h = 1 \phi$ na een demagnetisatie tot b. v. $S = 0.20 R$. De quantitative overeenstemming is niet bijzonder goed, maar dit kan een gevolg zijn van de onzekerheid in de χ, S -krommen en van inhomogene opwarming.

Zoals bij vroegere metingen ook al gevonden was, neemt χ'' tussen $S = 0.40 R$ en $S = 0.35 R$ toe met een factor 10 en blijft hij bij verdere entropieverlaging ongeveer constant $2.5 \times 10^{-8} R$. Hoogstens neemt hij iets af.

De remanenties van preparaat 5 verschillen met die van andere preparaten. Er is een grote spreiding in de Σ_e, S -kromme van fig. 4.16 en bovendien wordt Σ_e ongeveer constant bij de laagste entropieën.

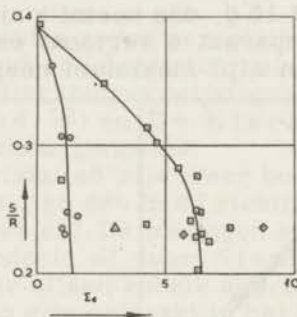


Fig. 4.16

De remanentie zonder uitwendig veld als functie van de entropie voor een aantal meetvelden. $T_0 = 7$ sec, K-aluïn preparaat 5. h : \circ 0.8ϕ , \triangle 1.7ϕ , \square 3.3ϕ , \diamond 10ϕ .

Ambler en Hudson 19) hebben aan een éénkristalbol ook nog eens χ , χ' en χ'' als functie van de entropie gemeten. Met $\delta/k = 0.25^\circ K$ vinden zij een goede overeenstemming met de Hebb en Purcell formules boven $0.2^\circ K$. Ook overigens zijn de verschillen met de krommen van fig. 4.15 gering. Het maximum van χ ($h = 3.4 \phi$) is vlak en lijkt uit twee pieken te bestaan. De laagste ligt bij $S = 0.31 R$ en $\chi = 79.3 \times 10^{-8} R$. Het maximum van χ' ligt bij $S = 0.40 R$ en $\chi' = 75.6 \times 10^{-8} R$ voor $\nu = 210$ Hz. In tegenstelling met de Leidse metingen vinden zij in χ'' geen maximum, ook vinden zij geen invloed van relaxatietijden in hun ballistische metingen. Verder vinden zij ook hier weer een afkoelingseffect: na een tweede keer afkoelen van kamertemperatuur is het verband van χ en S veranderd.

Daniels en Kurti 20) verrichtten metingen aan een „poeder“ ellipsoïde van 54 bij 9 mm. Voor entropieën boven $S = 0.45 R$

is er een goede overeenstemming met de Leidse metingen, maar het maximum van de susceptibiliteit is in hun resultaten veel lager ($\chi = 65.7 \times 10^{-8} \text{ R}$, $S = 0.35 \text{ R}$).

b. Transversale velden. Metingen van de susceptibiliteit in dwarsvelden zijn verricht aan preparaat 4, 5 en 6. Het eerste is alleen met het veld H_{\perp} langs een kubische as gemeten en wel met de wisselstroommethode bij entropieën boven $S = 0.37 \text{ R}$ en met de ballistische methode bij lagere entropieën. De resultaten zijn in fig. 4.17 gegeven. Het opvallendst is daarin de sterke afname van χ_{\perp} in betrekkelijk zwakke velden bij lage entropieën.

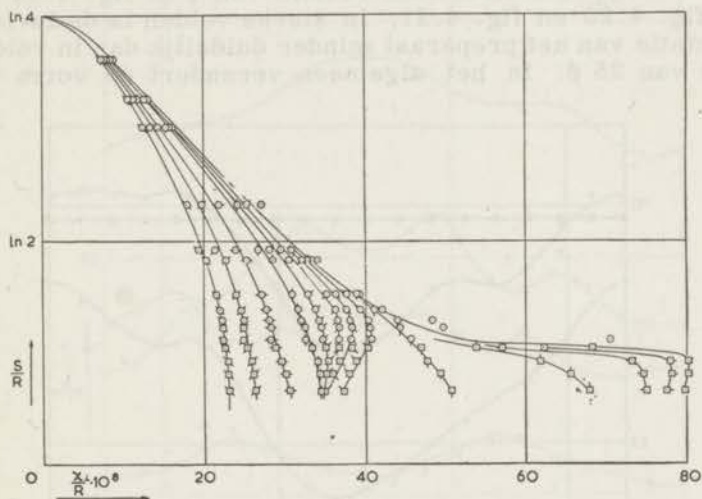


Fig. 4.17

De susceptibiliteit als functie van de entropie voor een aantal transversale velden. $T_0 = 1.3 \text{ sec}$, K-aluin preparaat 4.

H_{\perp}	H_{\perp}	H_{\perp}
□ 0 \emptyset	□ 25 \emptyset	□ 150 \emptyset
□ 4 \emptyset	□ 50 \emptyset	□ 200 \emptyset
□ 8 \emptyset	□ 75 \emptyset	□ 300 \emptyset
□ 14 \emptyset	□ 100 \emptyset	□ 400 \emptyset
		□ 500 \emptyset

○ wisselstroommethode, □ ballistische methode, $T_0 = 1.3 \text{ sec}$, $h = 1.08 \emptyset$.

Een veld van ongeveer 50 \emptyset vermindert de susceptibiliteit tot de helft van de beginwaarde. De verdere afname in sterkere velden is gering, vooral voor de laagste entropie. Eerst bij 300 \emptyset neemt χ_{\perp} weer meer af. Het maximum in de χ_{\perp} ; S-krommen verschuift naar lagere entropieën in een dwarsveld, maar voor 30 \emptyset is er een ander maximum ongeveer bij $S = 0.40 \text{ R}$, dat in sterkere velden ook naar lagere entropieën verschuift.

Bij preparaat 5 is de variatie van χ_{\perp} met de richting van H_{\perp} onderzocht voor een aantal veldsterkten. Deze variatie blijkt veel kleiner te zijn dan bij CH_3NH_3 -aluin. Daarom geven grafieken in poolcoördinaten hier geen duidelijk beeld en moeten rechthoekige

coördinaten worden gebruikt. Fig. 4.18 geeft de resultaten voor preparaat 5. Bij preparaat 6 is dit onderzoek nog uitgebreid door ook de stand van het preparaat te veranderen. De draaidiagrammen zijn hierbij niet alleen gemeten in een vlak, dat (0.0.1)-vlak genoemd wordt, maar ook in het (0.1.0)- en (1.0.0)-vlak. In de figuren 4.19, 4.20 en 4.21 is duidelijk te zien, dat de oriëntatie van het kristal veel uitmaakt. De krommen, die bij dezelfde veldsterkte behoren, vertonen grote verschillen voor de drie standen van het kristal, vooral in zwakke velden (H_{\perp} ongeveer 25ϕ). Het maximum in fig. 4.19 en 4.21 is in fig. 4.20 vervangen door een minimum en χ_{\perp} verandert als functie van φ in fig. 4.19 minder dan in fig. 4.20 en fig. 4.21. In sterke velden is de invloed van de oriëntatie van het preparaat minder duidelijk dan in velden van de orde van 25ϕ . In het algemeen verandert de vorm van de

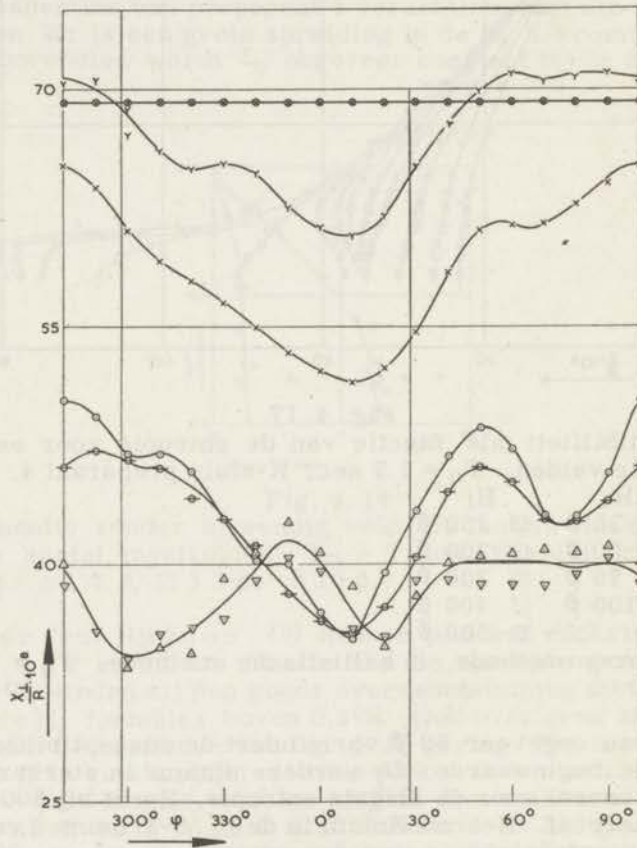


Fig. 4.18

Draaidiagram van de susceptibiliteit in een aantal transversale velden voor $S = 0.20 R$. Ballistische methode, $T_0 = 1.3 \text{ sec}$, $h = 1.08 \phi$, K-aluin preparaat 5.

H_{\perp} : \otimes 5.1ϕ , γ 21.2ϕ , \times 29.7ϕ , \circ 63.7ϕ ,
 \ominus 127.4ϕ , \triangle 254.8ϕ , ∇ 254.8ϕ .

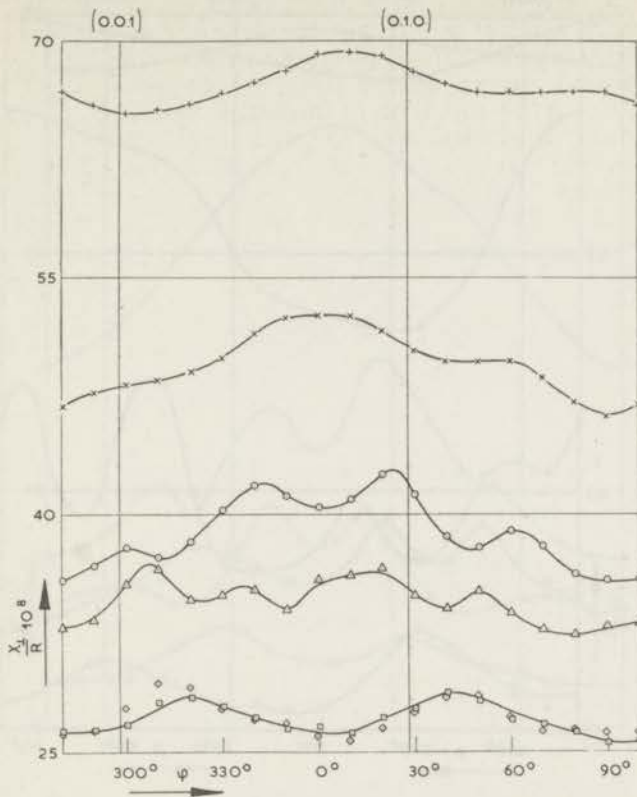


Fig. 4.19

Draaidiagram van de susceptibiliteit in een aantal transversale velden in het (1.0.0)-vlak voor $S = 0.20 R$. Ballistische methode, $T_0 = 1.3 \text{ sec}$, $h = 1.08 \phi$, K-aluin preparaat 6.

H_{\perp} : $+12.7 \phi$, $\times 25.5 \phi$, $\circ 53.1 \phi$, $\triangle 254.8 \phi$, $\square 424.7 \phi$, $\diamond 424.7 \phi$.

krommen veel met de veldsterkte. In zwakke velden is er een tweetallige symmetrie. In sterke velden vindt men vier maxima over 360° . Deze maxima liggen echter niet op gelijke afstand en de minima vallen niet precies samen met de kubische assen. Dit kan een gevolg zijn van afwijkingen van de kubische kristalstructuur, die in I § 4 is besproken, maar er moet ook rekening worden gehouden met de onnauwkeurigheid van de assenbepaling aan het preparaat. Voor de tussenliggende veldsterkten vertonen de krommen een groot aantal maxima en minima. Verandering van de veldsterkte in dit gebied heeft weinig invloed. Noch de absolute waarde van χ_{\perp} , noch de algemene vorm van de krommen verandert veel als H_{\perp} van 50ϕ tot 200ϕ toeneemt. Vooral in dit gebied blijken echter verschillen van preparaat tot preparaat op te treden. Dit is te zien door fig. 4.18 en fig. 4.20 te vergelijken. De enige meting van deze soort aan preparaat 7 vertoont ook enige verschillen met die aan de andere preparaten. De verschillen

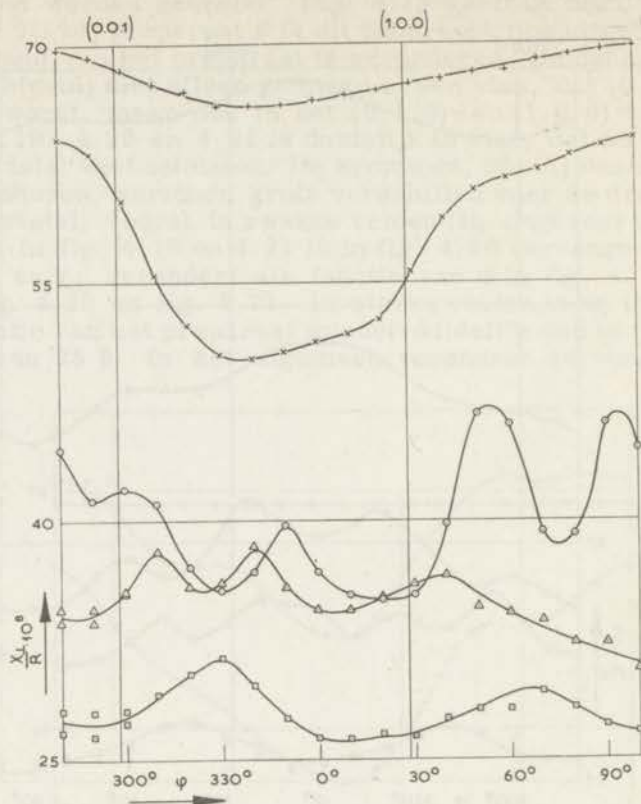


Fig. 4.20

Draaidiagram van de susceptibiliteit in een aantal transversale velden in het (0.1.0)-vlak voor $S = 0.20 R$. Ballistische methode, $T_0 = 1.3 \text{ sec}$, $h = 1.08 \phi$, K-aluin preparaat 6. H_{\perp} : $+ 12.7 \phi$, $\times 25.5 \phi$, $\circ 76.5 \phi$, $\triangle 254.8 \phi$, $\square 403.5 \phi$.

in de details van de krommen mogen daarom waarschijnlijk aan fysische onzuiverheden in de kristallen toegeschreven worden. Wanneer men de grafieken in hun geheel overziet, krijgt men de indruk, dat het gedrag in de tussenliggende veldsterkten als een overgang tussen de tweetallige en de viertallige symmetrie beschouwd moet worden.

Voor $H_{\perp} = 25 \phi$ en $H_{\perp} = 425 \phi$ is de invloed van de entropie onderzocht. De anisotropie neemt geleidelijk af bij hoger wordende entropie. Bij $S = 0.48 R$ is geen anisotropie meer waargenomen voor $H_{\perp} = 25 \phi$, maar voor $H_{\perp} = 425 \phi$ bestaat daar nog wel een anisotropie van ongeveer 5%.

c. Longitudinale velden. De susceptibiliteit in longitudinale velden is gemeten bij preparaat 5 en 6. Bij het laatste is voor de drie oriëntaties van het kristal, die onder b genoemd zijn, de $\chi_{//}, H_{//}$ -kromme bepaald bij $S = 0.20 R$. In fig. 4.22 is te zien,

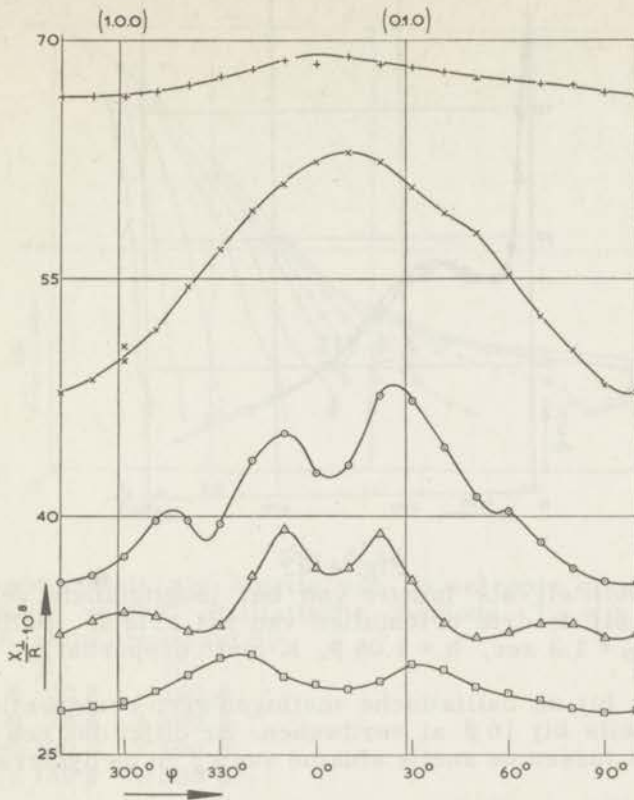


Fig. 4.21

Draaidiagram van de susceptibiliteit in een aantal transversale velden in het (0.0.1)-vlak voor $S = 0.20 R$. Ballistische methode, $T_0 = 1.3 \text{ sec}$, $h = 1.08 \phi$, K-aluin preparaat 6. H_{\perp} : \times 12.7 ϕ , \circ 25.5 ϕ , \triangle 70.5 ϕ , \triangle 254.8 ϕ , \square 382.2 ϕ .

dat er slechts kleine verschillen tussen de drie krommen bestaan, die een gevolg van kleine verschillen in entropie kunnen zijn.

Bij preparaat 5 is het verband van $\chi_{//}$ en $H_{//}$ in het hele entropiegebied onderzocht. Bij hoge entropieën neemt $\chi_{//}$ monotoon af met toenemende veldsterkte. Bij entropieën beneden $S = 0.50 R$ beginnen de $\chi_{//}$, $H_{//}$ -krommen met een sterke afname tot $H_{//} = 40 \phi$, die groter is naarmate de entropie lager is. Deze afname lijkt veel op die van χ_{\perp} in fig. 4.17. Wanneer de entropie lager is dan $S = 0.35 R$ vertonen de krommen een min of meer horizontaal stuk van $H_{//} = 40 \phi$ tot $H_{//} = 150 \phi$ en in nog sterkere velden een daling, maar meer geleidelijk dan in het eerste deel. Bij de laagste entropie gaat het horizontale stuk over in een flauw maximum.

In de zwakke velden, waarin $\chi_{//}$ en χ_{\perp} zoveel kleiner worden, verdwijnt ook de meetveldgevoeligheid. Als $H_{//}$ groter is dan 40ϕ heeft de sterkte van het meetveld geen invloed meer op de grootte van $\chi_{//}$. Dan wordt ook bij wisselstroommetingen geen $\chi_{//}$ meer

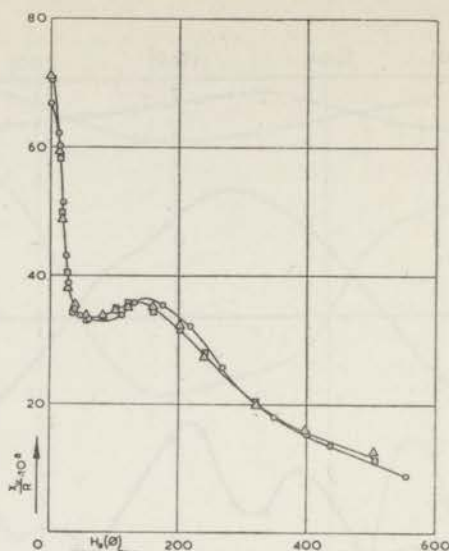


Fig. 4.22

De susceptibiliteit als functie van het longitudinale veld voor $S = 0.20 R$ bij de drie oriëntaties van het kristal. Ballistische methode, $T_0 = 1.3 \text{ sec}$, $h = 1.08 \phi$, K-aluin preparaat 6.

gevonden en bij de ballistische metingen geen remanentie. Deze laatste is zelfs bij 10ϕ al verdwenen. Er blijkt dus een samenhang te zijn tussen de snelle afname van $\chi_{//}$ en de hysteresisverschijnselen.

Uit de grafieken van $\chi_{//}$ tegen $H_{//}$ zijn voor een aantal veldsterkten de waarden van $\chi_{//}$ afgelezen om de grafiek in fig. 4.23 te kunnen maken, waar $\chi_{//}$ als functie van S is uitgezet. De krommen voor kleine waarden van $H_{//}$ zijn onzeker door de snelle afname van $\chi_{//}$ in dit gebied en zijn daarom met streeplijnen aangegeven. De vreemde vorm van de krommen voor $H_{//} = 50, 75$ en 100ϕ , die twee maxima vertonen, moet toch wel reëel zijn.

De magnetisatie M , die door integratie van $\chi_{//}$ wordt verkregen, vertoont geen knikken als functie van $H_{//}$ zoals in fig. 4.11 te zien zijn. In fig. 4.24 ziet men slechts een snelle toename in het begin gevolgd door een recht stuk bij de laagste entropie. In een veld van 305ϕ is de magnetisatie bij entropieën beneden $S = 0.28 R$ ongeveer de helft van de verzadigingsmagnetisatie. Wordt een correctie voor het demagnetiserende veld aangebracht, dan blijkt bij deze magnetisatie $H = 177 \phi$ te zijn. Als functie van de entropie vertoont de magnetisatie een maximum in de buurt van $S = 0.3 R$.

Nu M als functie van H en S bekend is, kunnen met behulp van formule (1.2) weer de temperatuurvariëaties langs isentropen worden berekend. Voor de entropieën boven $0.60 R$, waar geen anisotropie van betekenis is gevonden, kan M ook uit χ_{\perp} berekend worden, voor lagere entropieën kan alleen $\chi_{//}$ gebruikt worden. Toch blijken de zo berekende temperatuurvariëaties ΔT in dat

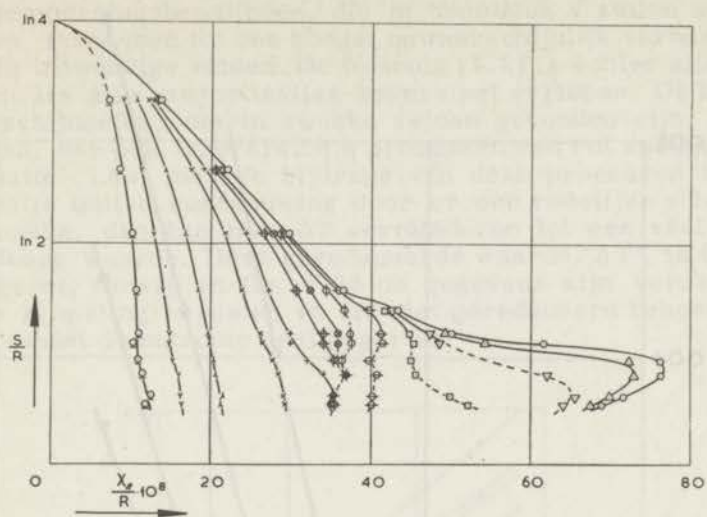


Fig. 4.23

De susceptibiliteit als functie van de entropie voor een aantal longitudinale velden. Ballistische methode, $T_0 = 1.3$ sec, $h = 1.08 \phi$, K-aluin preparaat 5.

$H//$	$H//$	$H//$
○ 0 ϕ	⊕ 50 ϕ	× 200 ϕ
△ 4 ϕ	⊗ 75 ϕ	λ 300 ϕ
▽ 8 ϕ	⊕ 100 ϕ	γ 400 ϕ
□ 14 ϕ	+ 150 ϕ	⊙ 500 ϕ
⊖ 25 ϕ		

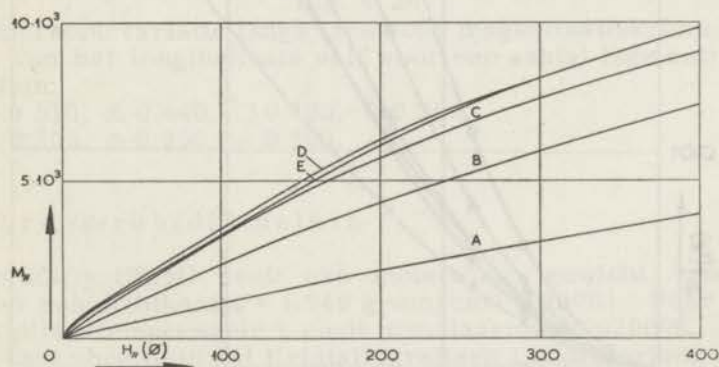


Fig. 4.24

De magnetisatie in gauss/mol als functie van het longitudinale veld voor verscheidene entropieën bij K-aluin.

S/R: A 1.140, B 0.723, C 0.409, D 0.281, E 0.215.

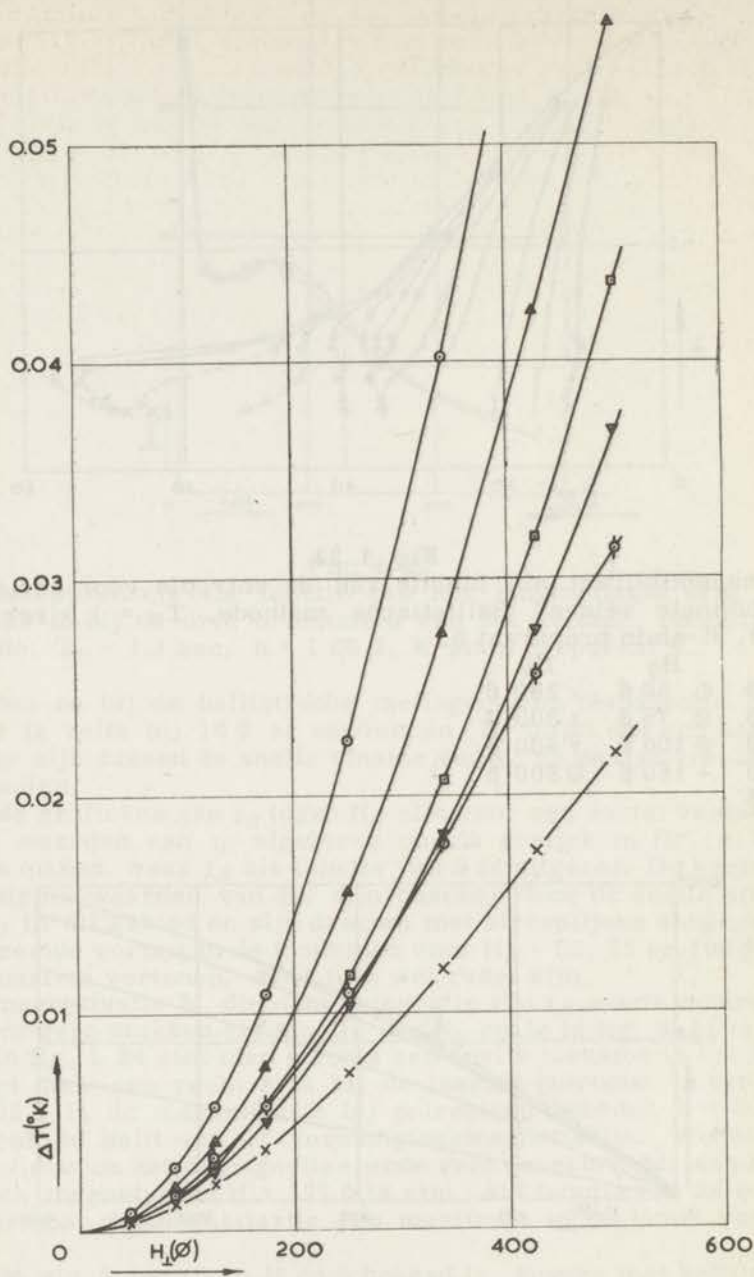


Fig. 4.25

De temperatuurvariatie langs isentrope magnetisatiekrommen als functie van het transversale veld voor een aantal hoge entropieën bij K-aluïn.

S/R : \circ 1.35, Δ 1.32, \square 1.28, ∇ 1.17, \diamond 0.90, \times 0.59.

laatste gebied tamelijk groot te zijn. Als ze worden gecombineerd met de temperatuurbepalingen, die in hoofdstuk V zullen worden besproken, komt men tot een hoogst onwaarschijnlijk verband van S en T in uitwendige velden. De formule (1.2) is echter alleen te gebruiken als alle magnetisaties reversibel verlopen. De hysteresisverschijnselen, die in zwakke velden gevonden zijn, tonen echter aan, dat ook irreversibele processen een rol spelen in de magnetisatie. Laat men de bijdrage van deze processen tot de magnetisatie buiten beschouwing door er een redelijke schatting van te maken, dan kan men ΔT verminderen tot een veel beter aanvaardbare waarde. Deze gereduceerde waarde, $\Delta T'$, is in fig. 4.26 uitgezet, terwijl in fig. 4.25 de gegevens zijn verzameld, die op de χ_{\perp} meting berusten en die niet gereduceerd behoeven te worden, omdat de entropie veel hoger is.

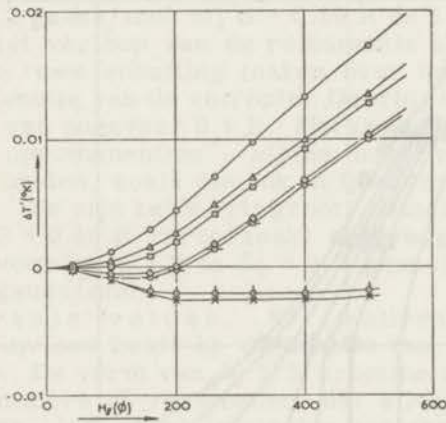


Fig. 4.26

De temperatuurvariatie langs isentrope magnetisatiekrommen als functie van het longitudinale veld voor een aantal lage entropieën bij K-aluin.

S/R: ○ 0.510, △ 0.440, □ 0.400, ◇ 0.350,
⊙ 0.300, ⊕ 0.250, × 0.200.

§ 4. Chromrubidiumaluin

$\text{CrRb}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ heeft een moleculair gewicht van 545.8 gram en een dichtheid $\rho = 1.946 \text{ gram/cm}^3$ (293°K). Voor de karakteristieke temperatuur τ vindt men daarmee 0.0200°K.

Met veel zorg is in het Kristallografisch Laboratorium te Groningen door Dr W. G. Perdok een éénkristal gemaakt, waaruit een bol met een diameter van 13.2 mm kon worden geslepen. De kleine hoeveelheid stof, die beschikbaar is, maakt dat de nauwkeurigheid van de resultaten iets minder is dan die bij de eerder besproken aluinen. Ernstig is dit echter niet, omdat de metingen meer verricht zijn om een vergelijking met de andere aluinen te hebben, dan omdat de stof zelf zo belangrijk is. Allerlei details

zijn daarom bij Rb-aluin nog niet nader onderzocht. Verdere metingen met een groter preparaat zijn in voorbereiding.

a. Geen uitwendige velden. De relatie tussen de susceptibiliteit en de entropie is weer bepaald op de wijze, die in § 2 is besproken. In fig. 4.27 zijn de resultaten gegeven. Uit vergelijking met de theoretische krommen volgt bij Rb-aluin een waarde van ongeveer 0.21°K voor de splitsingsparameter δ/k . De metingen met paramagnetische resonantie van Bagguley en Griffiths ²¹⁾ en van Bleaney ²²⁾ geven, zoals in hoofdstuk I al gezegd is, een waarde van δ/k , die daalt met de temperatuur tot 90°K en dan constant blijft bij 0.155°K (zie tabel II). Het verschil met de bovengenoemde waarde is nogal groot, maar in elk geval in dezelfde richting als bij de andere aluinen, waar de pa-

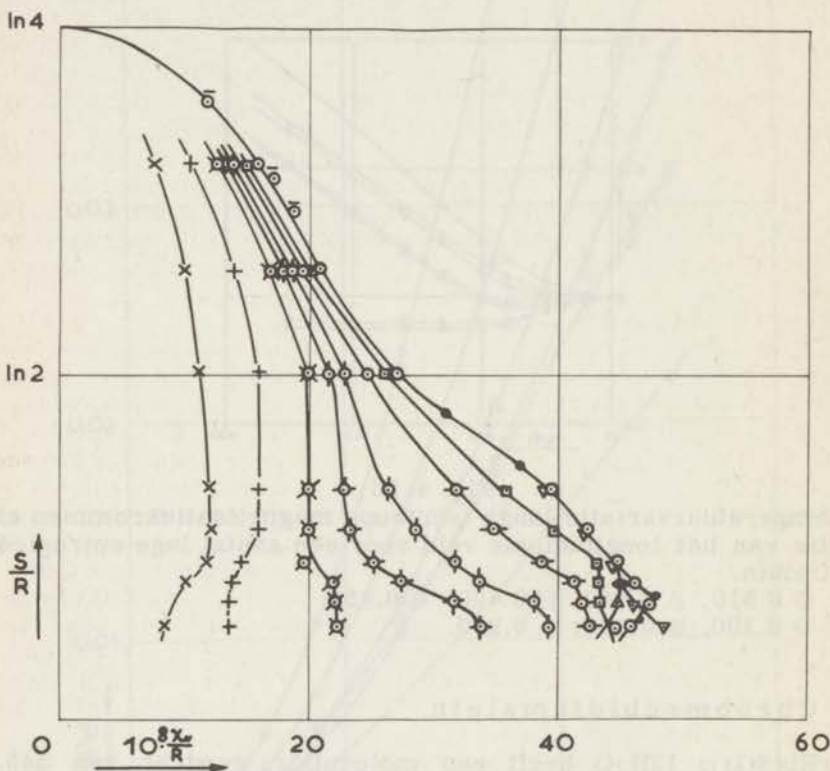


Fig. 4.27

De susceptibiliteit als functie van de entropie zonder uitwendige velden en voor een aantal longitudinale velden bij Rb-aluin.

- wisselstroommethode, $\nu = 225 \text{ Hz}$, $h = 3.3 \phi$
 - ⊙ wisselstroommethode, $\nu = 225 \text{ Hz}$, $h = 0.3 \phi$
 - ballistische methode, $T_0 = 7 \text{ sec}$, $h = 1.6 \phi$
 - ballistische methode, $T_0 = 1.3 \text{ sec}$, $h = 1.6 \phi$:
- $H_{//}$: ○ 0ϕ , △ 10ϕ , ▽ 25ϕ , □ 75ϕ , ⊕ 120ϕ ,
 ◇ 170ϕ , ⊕ 200ϕ , × 240ϕ , + 340ϕ , × 500ϕ .

ramagnetische resonantie ook steeds lagere waarden geeft. Het meest opvallende in de χ, S -kromme is wel, dat de susceptibiliteit eerst bij $S = 0.25 R$ een maximum heeft. Door deze lage entropie van het maximum kunnen de metingen slechts tot weinig voorbij dit maximum worden uitgevoerd; d. w. z. dat het gebied, waar interessante magnetische eigenschappen optreden voor het grootste deel niet toegankelijk is met de gebruikte toestel.

Voor zover uit de enkele metingen op dit punt te zien is, is in het lage entropiegebied χ' ongeveer 5% kleiner dan χ voor de frequenties 225 en 525 Hz. Er is een geringe invloed van de frequentie op χ' : χ' is voor 525 Hz iets kleiner dan voor 225 Hz. χ'' neemt snel toe in de buurt van het maximum van χ' en heeft bij ongeveer dezelfde entropie ook zelf een maximum. De afname van χ'' voorbij dit maximum is echter gering. Voor $S = 0.19 R$ is $\chi'' = 0.15 \times 10^{-8} R$ als $\nu = 225$ Hz en $h_0 = 0.48 \phi$ is.

De remanentie Σ_e is bij twee entropieën gemeten. Als $h = 1.7 \phi$ is Σ_e ongeveer 2.2 gauss/mol bij $S = 0.19 R$ en 1.4 gauss/mol bij $S = 0.25 R$. Uit het verloop van de remanentie als functie van de tijd kan men een ruwe schatting maken over het verloop van de remanentie als functie van de entropie. Daarbij blijkt, dat $\Sigma_e = 0$ bij een entropie van ongeveer 0.4 R. Merkwaardig is dat bij iets hogere entropie „promanenties“, kleine negatieve waarden van Σ_e , lijken op te treden, zoals die ook in ijzerammoniumaluin 14) zijn aangetroffen. Ze zijn zelfs vrij groot, namelijk ongeveer 0.4 gauss/mol. Bij $S = 0.19 R$ veroorzaakt een vergroting van h een toename van Σ_e : voor $h = 1.7 \phi$ is $\Sigma_e = 2.2$ gauss/mol en voor $h = 6.6 \phi$ is $\Sigma_e = 3.7$ gauss/mol.

b. Transversale velden. Er is alleen nagegaan of de richting van H_{\perp} invloed heeft op de waarde van χ_{\perp} bij de laagst bereikte entropie. De vorm van de χ, S -kromme zonder uitwendige velden doet immers al vermoeden, dat alleen daar iets verwacht mag worden. Inderdaad is slechts een geringe anisotropie gevonden. In een veld van 20ϕ blijft χ_{\perp} zelfs constant binnen de meetfout. In een veld van 425ϕ werd een kleine anisotropie gevonden. De kromme van fig. 4.28 laat zien, dat deze anisotropie een tweetallige symmetrie heeft. Er is een duidelijk maximum van χ_{\perp} in de richting van de $[1.0.0]$ -as en een minimum in die van de $[0.1.0]$ -as. Daartussen liggen echter nog twee maxima, die net boven de meetfout uitkomen. Men kan de χ_{\perp}, φ -kromme dus opvatten als superpositie van twee krommen: één met tweetallige symmetrie ongeveer t.o.v. de $[1.0.0]$ -as en één met viertallige symmetrie.

c. Longitudinale velden. Aan de metingen in longitudinale velden is meer zorg besteed dan aan die in dwarsvelden. Bij een aantal entropieën is $\chi_{//}$ als functie van $H_{//}$ gemeten. In fig. 4.29 is een deel van de gevonden krommen getekend. Voor entropieën boven $S = 0.35 R$ neemt $\chi_{//}$ gelijkmatig af als $H_{//}$ groter wordt. Beneden die entropie vertoont $\chi_{//}$ een geringe, maar steile afname in zwakke velden ($H_{//} < 10 \phi$). Na deze afname vertonen de krommen een kleine piek, die groter wordt bij lagere entropieën, en daarna een ongeveer horizontaal gedeelte. In de buurt van $H_{//} = 200 \phi$ volgt dan een vrij abrupte daling tot beneden de krommen

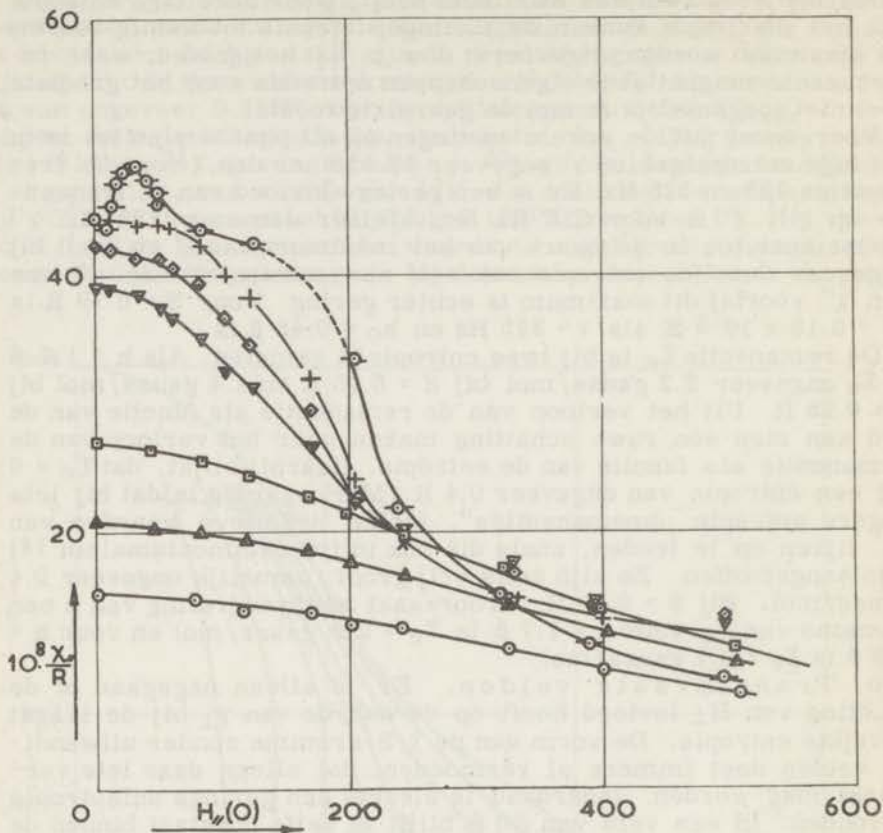


Fig. 4.28

Draaidiagram van de susceptibiliteit in een transversaal veld van 425ϕ voor $S = 0.19 R$. Ballistische methode, $T_0 = 1.3 \text{ sec}$, $h = 1.6 \phi$, Rb-aluin.

voor een hogere entropie. In nog sterkere velden neemt $\chi_{//}$ slechts weinig meer af.

Uit de $\chi_{//}, H_{//}$ -krommen zijn de waarden van $\chi_{//}$ bij een aantal waarden van $H_{//}$ afgelezen en uitgezet als functie van de entropie. De krommen zijn in fig. 4.27 weergegeven. Het maximum in de χ, S -kromme voor $H_{//} = 0$ blijkt snel te verdwijnen in uitwendige velden. Waarschijnlijk is er dus een flinke invloed van het meetveld op χ . Voor $H_{//} = 25 \phi$ is het maximum niet meer aanwezig en de bijbehorende kromme snijdt die voor $H_{//} = 0$. Voor grotere veldsterkten lopen de krommen evenwel weer meer verticaal bij de laagste entropieën. In de velden sterker dan 240ϕ vertonen de krommen weer een maximum, maar bij een hogere entropie namelijk $0.38 R$.

Door integratie van $\chi_{//}$ kan weer M berekend worden en daaruit

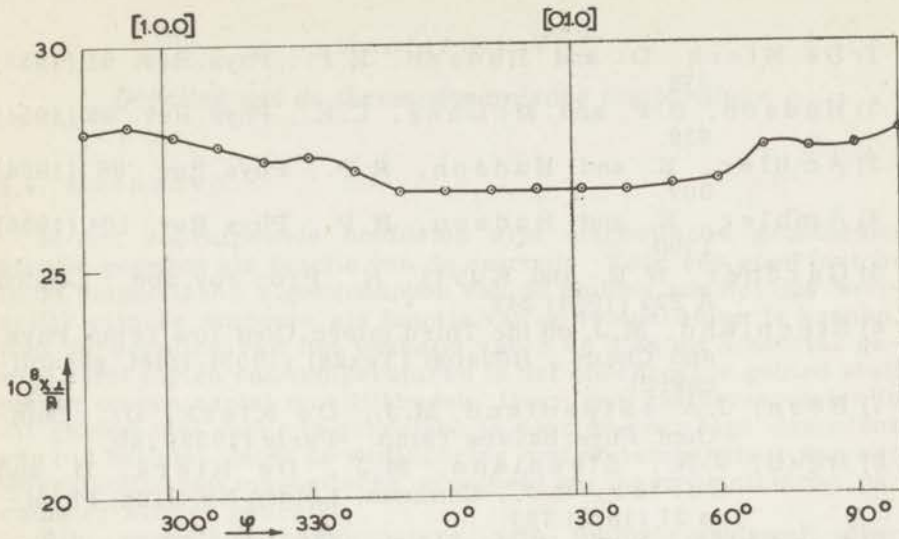


Fig. 4.29

De susceptibiliteit als functie van het longitudinale veld voor een aantal entropieën. Ballistische methode, $T_0 = 1.3$ sec, $h = 1.6 \phi$, Rb-aluïn.

S/R: \circ 1.117, Δ 0.903, \square 0.697, \square 0.464,
 \diamond 0.382, $+$ 0.318, \ominus 0.190,

ΔT volgens formule (1.2). De resultaten zullen echter weinig nieuws opleveren en daarom is deze bewerkelijke berekening achterwege gelaten.

LITERATUUR

- 1) De Klerk, D. and Hudson, R.P., *Phys. Rev.* 91 (1953) 278.
- 2) Hudson, R.P. and McLane, C.K., *Phys. Rev.* 95 (1954) 932.
- 3) Ambler, E. and Hudson, R.P., *Phys. Rev.* 96 (1954) 907.
- 4) Ambler, E. and Hudson, R.P., *Phys. Rev.* 104 (1956) 1500.
- 5) Gardner, W.E. and Kurti, N., *Proc. roy. Soc., London A* 223 (1954) 542.
- 6) Steenland, M.J. on the Third intern. Conf. low Temp. Phys. and Chem., Houston (Texas) (1953) (niet gepubliceerd).
- 7) Beun, J.A., Steenland, M.J., De Klerk, D., *Com- Conf. Phys. basses Temp., Paris* (1955) 189.
- 8) Beun, J.A., Steenland, M.J., De Klerk, D. and Gorter, C.J., *Commun. Leiden No. 310a; Physica* 21 (1955) 767.
- 9) Kapadnis, D.G., *Commun. No. 303a; Physica* 22 (1956) 159.
- 10) Bleaney, B., *Proc. roy. Soc., London A* 204 (1950) 203.
- 11) Baker, J.M., *Proc. phys. Soc. B* 69 (1956) 633.
- 12) Baker, J.M., and Bleaney, B., *Commun. Conf. basses Temp., Paris* (1955) 233.
- 13) Böttcher, C.J.F., *Rec. Trav. chim.* 64 (1945) 47.
- 14) Steenland, M.J., De Klerk, D., Potters, M.L. and Gorter, C.J., *Commun. Leiden No. 284b; Physica* 17 (1951) 149.
- 15) Pepinsky, R. and Jona, F., *Phys. Rev.* 105 (1957) 394.
- 16) De Klerk, D. and Steenland, M.J., *Progress low temp. physics*, ed. Gorter C.J., Amsterdam (1955) 273.
- 17) De Klerk, D., *Handbuch der Physik*, ed. S. Flügge, Marburg (1956).
- 18) Steenland, M.J., *Akademisch Proefschrift, Leiden* (1952).
- 19) Ambler, E., and Hudson, R.P., *Phys. Rev.* 95 (1954) 1143.
- 20) Daniels, J.M. and Kurti, N., *Proc. roy. Soc., London A* 221 (1954) 243.
- 21) Bagguley, D.M.S. and Griffiths, J.H.E., *Proc. roy. Soc.* 204 (1951) 188.
- 22) Bleaney, B., *Proc. roy. Soc.* 204 (1951) 203.

Hoofdstuk V

Bepaling van de thermodynamische temperatuur

§ 1. Methoden

In het voorafgaande hoofdstuk zijn magnetische grootheden steeds gegeven als functie van de entropie. Voor een goed inzicht in de magnetische eigenschappen van de aluinen zou het dus wenselijk zijn de entropie als functie van de temperatuur te kennen. Aan de bepaling van het verband van S en T is dit hoofdstuk gewijd. Het meten van temperaturen in het onderzochte gebied stuit echter op een aantal moeilijkheden. Daar een gasthermometer in dit gebied niet meer te gebruiken is door de zeer lage dampdruk van het helium, moet de verandering met de temperatuur van een weerstand of een magnetische grootheid als thermometrische parameter worden gebruikt.

Als weerstandsthermometers zijn fosforbronsdraad door Allen en Shire ¹⁾ en door van Dijk e. a. ²⁾, en koolthermometers door Giaque ³⁾ e. a. gebruikt. Het grootste bezwaar van dit type thermometers is, dat het warmtecontact tussen weerstand en preparaat steeds slechter wordt als de temperatuur daalt; Allen en Shire vinden slechts boven 0.05°K een goed thermisch evenwicht, terwijl Giaque e. a. tot 0.2 à 0.13°K voldoende warmtecontact vinden. Behalve het probleem van het thermisch evenwicht, leveren ook de calibratie en de reproduceerbaarheid van de weerstanden bezwaren op. Voor koolweerstand is het laatste vaak zeer slecht zoals bleek bij de meting van de warmtegeleiding van tin (Hoofdstuk I § 3). De calibratie berust meestal op een extrapolatie van metingen tussen 4°K en 1°K . Giaque, Stout en Clark ⁴⁾ en later Howling, Darnell en Mendoza ⁵⁾ gebruikten echter een calorimetrische methode, waarbij de calibratie geen rol speelt. Zij bepalen eerst het verband van de weerstand en de entropie en daarna de weerstandsverandering bij toevoeren van een bekende hoeveelheid warmte ΔQ . De weerstandsverandering kan dan in een entropieverandering ΔS worden omgerekend. De temperatuur volgt uit de kelvinrelatie:

$$T = \Delta Q / \Delta S \quad (5.1)$$

De warmte ΔQ wordt toegevoerd door de thermometer als stooklichaam te gebruiken of door een inductiespoel, die beide aan de buitenkant van het preparaat zijn aangebracht. Giaque plakte de weerstand aan de buitenkant vast. Howling brengt in het preparaat koperen vinnen aan, die door een koperen staaf verbonden zijn met de weerstand. In de buurt van 0.1°K , waar de soortelijke warmte sterk toeneemt en het warmtecontact slecht wordt, worden beide methoden echter onbetrouwbaar. Giaque komt slechts tot 0.25°K met gadoliniumphosphomo-

lybdaat, terwijl Howling met ijzerammoniumaluin 0.05°K als laagst gemeten temperatuur opgeeft. De insteltijd is daarbij echter 14 minuten, zodat de resultaten zeer dubieus zijn. De methode van Howling heeft verder nog het bezwaar, dat de stoffen alleen in poedervorm gemeten kunnen worden. Op het nadeel van metingen aan poeders is in Hoofdstuk I al gewezen.

Hetzelfde bezwaar kleeft aan de elegante methode van Cooke, Meyer en Wolf ⁶⁾. Deze gebruiken ceriummagnesiumnitraat als thermometer. Uit éénkristallen van dit zout, dat een sterk anisotrope susceptibiliteit heeft, worden twee halve bollen geslepen met een diameter van 16 mm. Deze worden elk met apiëzonvet vastgezet in een halve bolschil, 1 mm dik, van geperst poeder van de te onderzoeken stof. Daarna worden ze op elkaar geplakt met perspex. Dit geheel wordt zó opgehangen in een spoelenstelsel, dat de assen van maximum en minimum susceptibiliteit, respectievelijk χ_1 en χ_2 genoemd, evenwijdig zijn aan het veld van twee van die spoelen. Deze fungeren als primaire spoelen van een wederkerige inductiebrug. Een derde spoel, diagonaalsgewijs opgesteld t.o.v. de beide andere, fungeert als secundaire spoel voor beide. Door nu de twee primaire spoelen om de beurt te gebruiken meet men, als χ_p de susceptibiliteit van de onderzochte stof in poedervorm is, $\chi_1 + \chi_p$ en χ_p , omdat χ_2 te verwaarlozen is. Uit de metingen van Daniels en Robinson ⁷⁾ blijkt, dat $\chi_1 = C/T$ tot 0.01°K , en zo is op deze wijze direct een verband van χ_p en T verkregen. Door de zeer kleine soortelijke warmte van het ceriumzout en de geringere dikte van de poederschil zal het temperatuurevenwicht snel ingesteld zijn, ondanks slechte contacten. Cooke en zijn medewerkers kunnen boven 0.12°K de zeer korte insteltijd niet meten, maar tussen 0.06°K en 0.12°K is hij toch al 5 minuten. Ernstiger zijn de correcties, die aangebracht moeten worden voor de demagnetiserende factoren en de onderlinge wisselwerking van de twee halve bollen en de poederschillen.

In de zojuist besproken methode wordt de susceptibiliteit al als thermometrische parameter gebruikt. Voor metingen aan éénkristallen is de susceptibiliteit van de stof zelf vaak een bruikbare parameter, waarbij de problemen van het warmtecontact wegvallen. Volgens hoofdstuk II § 1 zal echter voor de chroomalunen het lineaire verband van χ en $1/T$ niet tot ver beneden 1°K geëxtrapoleerd mogen worden. De afwijkingen van dit lineaire verband zijn theoretisch te behandelen, zoals in hoofdstuk II uitvoerig beschreven is. De theorie levert χ en S als functies van T . Het verband van χ en S onderling kan daaruit afgeleid worden en vergeleken met het experimenteel gevonden verband zoals in hoofdstuk IV gedaan is. Voorzover er overeenstemming is op dit punt, veronderstelt men, dat ook het S, T -verband goed is.

Garrett ⁸⁾ heeft een methode aangegeven om uit isentrope magnetisatiekrommen de temperatuur af te leiden. Deze methode is elders ⁹⁾ uitvoerig besproken en wordt daarom hier slechts aangeduid. Aannemend dat de magnetisatie voldoet aan de formule

$$M = \chi(T) H + \psi(T) H^3 \quad (5.2)$$

leidt Garrett formules af, waarmee uit $(\partial M / \partial H)_S$ de grootheid

$dT/d\chi$ berekend kan worden als functie van χ . Door integratie kan daaruit T berekend worden.

Wanneer men formule (1.2) toepast, kan men uit isentrope magnetisatiekrommen die zijn gemeten tot de veldsterkte H_j , die gebruikt is voor de demagnetisatie, in principe het temperatuurverschil tussen het bad en het preparaat na demagnetisatie berekenen. Aan deze methode, die door Giaque, Clark en McDougall¹⁰⁾ gebruikt is, en later in iets gewijzigde vorm door Herlin en Jennings¹¹⁾, kleeft hetzelfde bezwaar als aan die van Garrett⁸⁾. Beide vereisen namelijk het bepalen van afgeleiden van experimentele krommen en het integreren van die afgeleiden. De precisie, die daarin bereikt kan worden, is bij adiabatische demagnetisatieexperimenten gering en bijgevolg is de temperatuurbepaling onnauwkeurig.

Tot dusver leverden calorimetrische methoden, waarbij magnetische grootheden van de stof zelf als parameter dienen, de beste resultaten. Zoals boven al gezegd maakt men hierbij gebruik van formule (5.1). Evenals bij de weerstanden moet eerst het verband bepaald worden van de entropie en de magnetische grootte M . De bekende hoeveelheid warmte wordt toegevoerd met de χ'' - of de Σ_e -methode, die in hoofdstuk III § 4 besproken zijn. Er zijn nu twee mogelijkheden:

- M wordt gemeten voor en na een stookperiode, die zo kort is dat de temperatuurverandering klein is t. o. v. T ;
- De verandering van M per tijdseenheid wordt bepaald gedurende een stookperiode, die wordt voortgezet tot het preparaat een inhomogene temperatuurverdeling heeft.

De keuze van de magnetische grootte is vrij ruim: de susceptibiliteiten χ , χ' , χ'' en $\chi_{//}$ en de remanentie Σ_e kunnen gebruikt worden. De eerste drie hebben echter een maximum als functie van de entropie en zijn meestal niet nauwkeurig te meten bij entropieën, die iets boven die van het maximum liggen. Σ_e vertoont voor sommige aluinen niet zo'n maximum, maar is niet erg betrouwbaar. Dit blijkt wel uit het feit, dat de lekwarmte meestal niet bepaald kan worden met deze parameter. Bovendien zal een kleine verandering van de demagnetiserende factor door inhomogeen warm worden van het preparaat op Σ_e een grote invloed hebben. De susceptibiliteit in een zwak longitudinaal veld heeft geen maximum als men een goede keuze voor de veldsterkte doet. Uit fig. 4.23 blijkt dat $\chi_{//}$ (13 ϕ) een vrij geschikte parameter is, omdat hij bij kleine entropieverandering sterk varieert, vooral bij lage entropieën. Het meten in een uitwendig veld heeft bovendien het voordeel, dat de hysteresisverschijnselen minder invloed kunnen hebben.

Methoden van de soort, die juist besproken is, zijn reeds lang in Leiden, Oxford en Washington gebruikt, maar de resultaten vertonen een grote spreiding. Daarom zal in de volgende paragraaf een nieuw onderzoek van deze soort behandeld worden. Een van de ernstigste moeilijkheden bij deze methode blijkt de betrouwbaarheid en de meetnauwkeurigheid van de parameter te zijn, vooral bij de lage entropieën. Deze moeilijkheid treedt niet op bij een andere methode, die vooral in Oxford veel gebruikt is.

Bij deze Q -methode wordt de totale hoeveelheid warmte Q be-

paald, die nodig is om de entropie te verhogen van een beginwaarde tot een waarde S_1 , waarbij een geschikte parameter — meestal χ of χ' — voorhanden is en de warmtegeleiding zo goed is, dat de temperatuurverdeling in het preparaat homogeen is (vergelijk I § 2). Door een groot aantal demagnetisaties tot een reeks verschillende entropieën S en een daarop volgende energietoevoer tot één bepaalde entropie S_1 , kan Q als functie van S bepaald worden. De afgeleide van deze functie is de temperatuur. Q wordt bepaald door de tijd te meten, die verloopt tot S_1 bereikt is. Hierbij wordt aangenomen dat Q constant is. Q is echter de som van de warmte toegevoerd met de γ -methode en de lek-warmte. Het is dus niet geheel zeker, dat Q constant is. Bovendien is de tijdmeting moeilijk precies genoeg uit te voeren. De entropieverandering per tijdseenheid is namelijk voor de gebruikte energietoevoer dQ/dt zo klein, dat het tijdstip, waarop S_1 bereikt wordt, moeilijk te bepalen is. Een vergroting van dQ/dt zou bij de lage entropie moeilijkheden geven, omdat dan de tijd nodig voor het plaatsen van de radioactieve bron vergelijkbaar wordt met die nodig voor een meetbare entropieverhoging.

Uit deze bespreking van de methoden blijkt al, dat de temperatuur slechts met een geringe nauwkeurigheid bepaald kan worden. Een bespreking van de resultaten zal leren hoe gering deze nauwkeurigheid is.

§ 2. De resultaten

Alleen de metingen aan éénkristallen van de in hoofdstuk IV behandelde chromaluinen zullen in deze paragraaf besproken worden, terwijl de aandacht vooral op de temperatuurbepalingen beneden 0.2°K gericht wordt. Boven die temperatuur bestaat namelijk tussen de resultaten van alle onderzoekers een goede overeenstemming¹²⁾. In dit gebied blijkt ook het theoretisch verband tussen χ en S experimenteel bevestigd te worden. In hoofdstuk IV is voor ieder zout aangegeven tot welke entropie overeenstemming is gevonden. In fig. 5.3 is te zien in hoeverre voor K-aluin de formule voor S als functie van T overeenstemt met de experimenten. De methoden van Giauque¹⁰⁾ e. a. en van Garrett⁸⁾ leveren door hun geringe precisie niet veel nieuws op zoals elders⁹⁾ is aangetoond.

Beneden 0.1°K bestaan voor K-aluin grote verschillen tussen de resultaten van verschillende onderzoekers, die allen de calorimetrische methode van type a met een magnetische grootheid als parameter gebruiken. De Klerk, Steenland en Gorter^{13) 14)} vinden temperaturen van 0.003°K in de buurt van $S = 0.30 R$. Zij hebben de χ'' -stookmethode en χ' , χ'' en Σ_e als parameter gebruikt en vinden een redelijke overeenstemming tussen de resultaten, die met elk van deze parameters zijn verkregen. Daniels en Kurti¹⁵⁾ geven daarentegen veel hogere temperaturen op. In de buurt van $S = 0.30 R$ is volgens hen $T = 0.011^\circ\text{K}$. Ook bij hogere entropieën wijken hun resultaten van de Leidse af. Zij gebruiken de γ -stookmethode en χ als parameter, terwijl beneden het maximum van χ met de Q -methode is gewerkt.

Tenslotte berekenen Ambler en Hudson¹⁶⁾ met de χ'' -stookmethode en χ als parameter, dat in de buurt van $S = 0.42 R$ de temperatuur $0.019^\circ K$ is. Dit is hoger dan alle andere opgegeven waarden.

Deze onbevredigende stand van zaken is de aanleiding geweest tot enkele nieuwe pogingen om de temperatuur te bepalen. In de eerste plaats zijn de χ'' - en de γ -stookmethode beide bij hetzelfde preparaat en met dezelfde parameter gebruikt. Eerst is de remanentie Σ_e bij twee waarden van h als parameter gebruikt, maar in fig. 4.16 is te zien, dat de geringe verandering van Σ_e over een aanzienlijk entropiegebied en de spreiding van de punten een betrouwbare meting onmogelijk maken. De resultaten vertonen dientengevolge ook een grote spreiding, maar wijzen toch meer op temperaturen van $0.01^\circ K$ dan van $0.003^\circ K$ bij de lage entropieën. De temperatuurbeplating met de γ -methode levert nog iets hogere waarden op dan die met de χ'' -methode.

Als tweede parameter is χ gebruikt. Hiermee worden waarden, die iets beneden $0.01^\circ K$ liggen, gevonden, maar de spreiding van de resultaten is zo mogelijk nog groter dan bij de Σ_e -parameter.

Tenslotte zijn metingen verricht, waarbij de susceptibiliteit in een zwak longitudinaal veld $\chi_{//}$ ($13 \text{ } \emptyset$) als parameter is gebruikt. Fig. 5.1 geeft aan hoe $\chi_{//}$ ($13 \text{ } \emptyset$) varieert als functie van de entropie. Behalve bij $S = 0.38 R$ is deze variatie volgens fig. 4.23 overal groter dan voor andere veldsterkten bij lage entropieën. De temperatuurverandering door z'n zwak veld is overal te verwaarlozen zoals blijkt uit fig. 4.26. De knik bij $S = 0.38 R$ in de kromme van fig. 5.1 is natuurlijk een bezwaar.

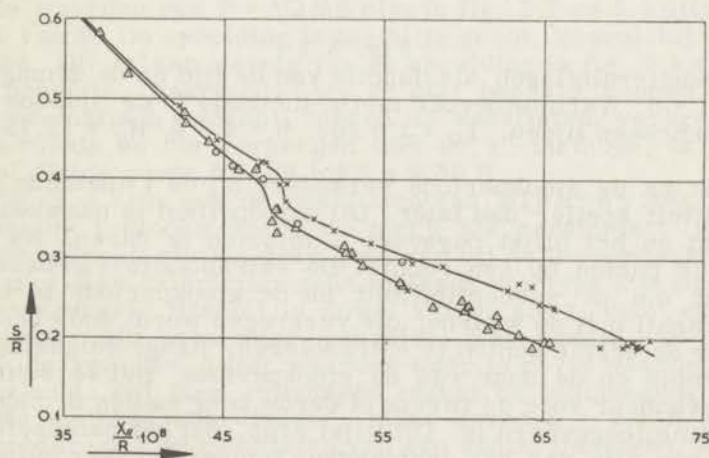


Fig. 5.1

De susceptibiliteit in een longitudinaal veld als functie van de entropie voor drie oriëntaties van het preparaat. Ballistische methode, $h = 4.3 \text{ } \emptyset$, $H = 12.75 \text{ } \emptyset$, K-aluïn preparaat 6.

- [1.0.0] verticaal, Mei 1955, $T_0 = 7$ sec.
- △ [1.1.0] verticaal, Juni 1955, $T_0 = 7$ sec.
- × [1.0.0] verticaal, Februari 1955, $T_0 = 1.3$ sec.

In fig. 5.2 is een voorbeeld van een normale temperatuurmeting gegeven. Na de demagnetisatie op $t = 0$ wordt $\chi_{//}(13 \text{ } \emptyset)$ gedurende enige minuten gemeten. Dan wordt warmte toegevoerd aan het preparaat en tenslotte wordt weer gedurende enige tijd $\chi_{//}(13 \text{ } \emptyset)$ gemeten. Bij de γ -methode variëren de stookperiodes van 10 sec bij lage entropie tot 90 sec bij hoge entropie. De hoeveelheid energie $(dQ/dt)_{\gamma}$, die geabsorbeerd wordt, varieert van 250 erg/sec tot 190 erg/sec in de hele bol. Deze hoeveelheid wordt namelijk beïnvloed door verschillen in de experimentele opstelling. Hij wordt voor iedere meetdag bepaald, zoals in III § 4 is beschreven. Bij de χ'' -methode is deze hoeveelheid veel kleiner (van de orde van 30 erg/sec). Hierbij moet de stookperiode langer zijn (van de orde van 2 min), ook al om χ'' met voldoende nauwkeurigheid te kunnen meten. Bij beide methoden is gezorgd, dat de entropieverandering in de stookperiode van de orde van 0.05 R is.

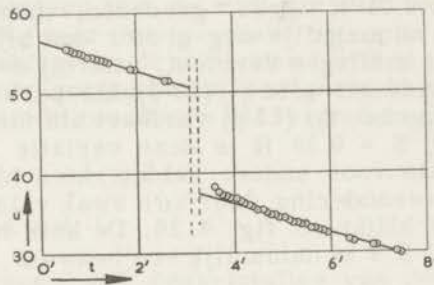


Fig. 5.2

Galvanometeruitslagen als functie van de tijd na de demagnetisatie op $t = 0$. Warmtetoevoer met γ -methode in de tijdpoos tussen de onderbroken lijnen. $T_0 = 1.3 \text{ sec}$, $h = 4.3 \text{ } \emptyset$, $H_{//} = 12.75 \text{ } \emptyset$.

Direkt na de stookperiode verandert bij de γ -methode de susceptibiliteit sneller dan later. Dit naloopeffect is nauwkeurig onderzocht en het blijkt ongeveer 2 minuten te duren. Na die tijd liggen de punten op een rechte. De extrapolatie van deze lijn is gebruikt om de susceptibiliteit na de stookperiode te bepalen. Het verschil met de waarde, die verkregen wordt door een kromme door de eerste punten te extrapoleren, hangt enigszins af van de entropie en de duur van de stookperiode. Het verschil wordt groter wanneer voor de tweede of derde keer na één demagnetisatie warmte toegevoerd is. Dit wijst erop, dat het naloopeffect een gevolg kan zijn van een inhomogene temperatuurverdeling in het preparaat. In I § 2 is over het ontstaan van deze inhomogeniteit al gesproken, terwijl in III § 4 betoogd is, dat de γ -methode, in tegenstelling tot de χ'' -methode, deze inhomogeniteit nog kan versterken.

Eerst is nagegaan of een sterk veld gedurende enkele seconden na het stoken opgezet, het naloopeffect beïnvloedt. Door de temperatuurverhoging in dit veld zal de warmtegeleiding in het preparaat beter worden, terwijl in een veld de spin-roosterkoppeling

ook effectiever kan worden. Binnen de meetnauwkeurigheid verandert het effect echter niet door deze procedure. Verscheidene veldsterkten van 72 ϕ tot 660 ϕ werden gedurende een korte tijd, variërend van 0.5 tot 11 sec, opgezet.

Verder is de mogelijkheid onderzocht, dat de glazen beker, die het preparaat omvat, γ -straling absorbeert gedurende de stookperiode en de energie met een relaxatietijd van enkele minuten aan het preparaat toevoert. Daartoe is de beker vervangen door een kleine glazen schotel en een ring van perspex. Met D. M. C.-garen is de bol K-aluïn tussen deze twee geklemd. Deze wijze van bevestiging is door Hudson en McLane¹⁷⁾ geïntroduceerd. Hoewel de hoeveelheid glas, die aan de bol raakt, aanzienlijk minder is geworden, blijft het naloopeffect gelijk.

Tenslotte zijn de metingen herhaald met preparaat 7, waarvan het volume 23 maal kleiner is dan dat van preparaat 6. In zo'n kleine bol kan de inhomogeniteit tengevolge van de bestraling niet belangrijk zijn en inderdaad is het effect verdwenen of in elk geval veel korter van duur. Kleine preparaten zijn dus bij deze metingen te verkiezen boven grote. Bij de kleine is het echter noodzakelijk speciale aandacht aan de thermische isolatie te besteden, omdat $(dQ/dt)_\gamma$ evenredig is met het volume. In III § 2 is de isolatie behandeld. Bij preparaat 7 is $(dQ/dt)_\gamma = 12$ erg/sec en $(dQ/dt)_{\text{lek}} = 2$ erg/sec.

De bovengenoemde onderzoeken rechtvaardigen de lineaire extrapolatie in fig. 5.2. De verandering van $\chi_{//}$ tengevolge van de toevoer van de warmte ΔQ kan nu in figuren van deze soort worden afgelezen. De entropieverandering ΔS , die correspondeert met deze $\Delta\chi_{//}$, kan daarna in fig. 5.1 worden afgelezen. De resulterende waarden van $T = \Delta Q/\Delta S$ zijn in fig. 5.3 en 5.4 uitgezet als functie van S . De spreiding is tamelijk groot, vooral bij lage entropieën. Dit is een gevolg van de spreiding in fig. 5.1 en de geringe precisie, waarmee ΔQ_γ en ΔQ_1 bepaald kunnen worden. Een systematisch verschil tussen de resultaten, verkregen met de γ -methode en die verkregen met de χ'' -methode, is niet gevonden. Beide geven 0.01°K bij $S = 0.30$ R.

In fig. 5.3 zijn ook de resultaten van Bleaney¹⁸⁾, verkregen met de γ -stookmethode en met χ als parameter, getekend. Bij hoge entropie sluiten deze goed aan bij de theoretische punten.

Behalve deze calorimetrische methode van type a is ook die van type b toegepast. Hierbij is zowel $\chi(0\phi)$ als $\chi_{//}$ voor een aantal veldsterkten als parameter gebruikt. Met behulp van fig. 4.23 kunnen de gemeten $d\chi/dt$ waarden weer in dS/dt waarden worden omgerekend. Bij lage entropieën maakt de inhomogene verwarming de methode onbruikbaar, maar boven $S = 0.6$ R stemmen voor preparaat 7 de resultaten van een aantal metingen, die ieder bij een andere entropie begonnen zijn, goed overeen. Ook sluiten ze goed aan bij de kromme, die Daniels en Kurti¹⁵⁾ publiceerden. Zie fig. 5.3. De grote bol 5 geeft grotere waarden van T beneden $S = 0.8$ R. Dit kan een gevolg zijn van een variabel warmtelek. Deze bol is namelijk opgesteld met een K-aluïn cylinder in het voetje (zie III § 2). Voor preparaat 6 is de spreiding van de punten, die uit $d\chi/dt$ berekend zijn, in fig. 5.4 groot, hoofdzakelijk omdat de metingen bij een te lage entropie begonnen zijn. Daar-

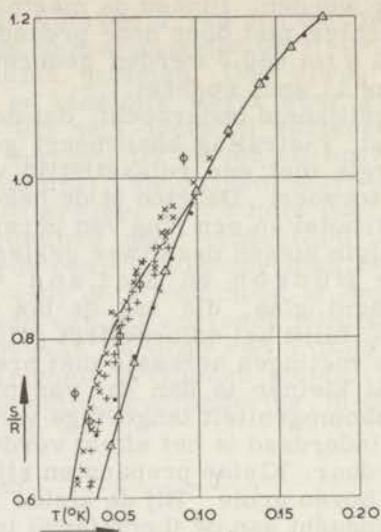


Fig. 5.3

De thermodynamische temperatuur als functie van de entropie bij K-aluin gemeten met behulp van de γ -stookmethode.

+ berekend uit $d\chi/dt$, preparaat 5.

x berekend uit $d\chi/dt$, preparaat 7.

ϕ berekend uit $\Delta\chi_{//}$, preparaat 6.

Δ punten opgegeven door Bleaney.

● afgeleid uit de formules van Hebb en Purcell.

De getrokken lijn links is door Daniels en Kurti gepubliceerd. De getrokken lijn rechts is door de punten van Bleaney bepaald.

door is er al een grote inhomogeniteit als de entropie $S = 0.6 R$ bereikt wordt. De punten wijken echter niet systematisch van de onderbroken lijn in fig. 5.4 af. Deze onderbroken lijn is bij hoge entropie bepaald door de resultaten van preparaat 7 in fig. 5.3 en als een vloeiende kromme met de punten bij lage entropie verbonden.

Tenslotte zijn enkele metingen volgens de Q-methode gedaan. Voor de vaste hoge entropie is $S = 0.93 R$ ($T = 0.08^\circ K$) gekozen. In fig. 5.5 zijn de resultaten voor alle preparaten weergegeven. De getrokken kromme in deze figuur is verkregen door integratie van een kromme, die door de punten van fig. 5.3 en fig. 5.4 is getrokken. De punten in fig. 5.5 liggen gemiddeld iets aan de rechter zijde van deze kromme, die zelf uiteraard niet al te betrouwbaar is. De spreiding van de punten kan voor een deel een gevolg zijn van een fout in de bepaling van de lekwarmte. Hoe twijfelachtig de waarde van deze methode is, blijkt overigens wel uit het verschil in uitkomsten, dat De Klerk¹⁹⁾ aan de ene en Daniels en Kurti¹⁵⁾ aan de andere kant, op grond van dezelfde metingen, verkrijgen voor ceriummagnesiumnitraat.

Ondanks alle spreiding staat het echter vast, dat de hierboven besproken resultaten alle in goede overeenstemming zijn met die van Daniels en Kurti¹⁵⁾. Dit houdt in dat ze op frappante

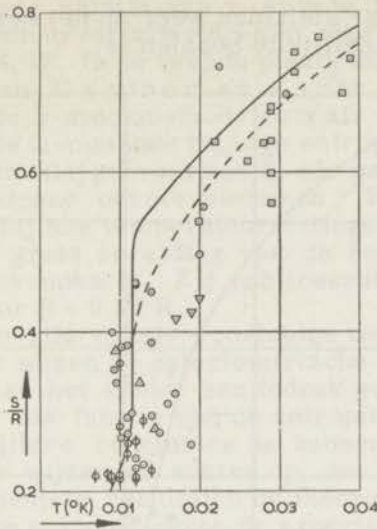


Fig. 5.4

De thermodynamische temperatuur als functie van de entropie bij K-aluin (preparaat 6) in het lage entropiegebied.

- berekend uit $\Delta\chi_{//}$, γ -stookmethode, 1955.
- ◊ berekend uit $\Delta\chi_{//}$, γ -stookmethode, 1956.
- △ berekend uit $\Delta\chi_{//}$, χ'' -stookmethode, 1955.
- ◻ berekend uit $d\chi/dt$, γ -stookmethode, 1956.
- ▽ gepubliceerd door Ambler en Hudson.

De getrokken lijn is door Daniels en Kurti gepubliceerd.

wijze verschillen van de vroegere Leidse resultaten. Een nauwkeurige bestudering van de oude metingen en berekeningen maakt het mogelijk een aantal redenen voor dit verschil aan te geven:

De metingen met χ' als parameter en de χ'' -stookmethode zijn bij entropieën vlak boven die van het maximum verricht. Beneden deze entropie is χ' immers onbruikbaar en ver boven deze entropie is χ'' te klein. In het bruikbare entropiegebied ligt echter de χ' , S-kromme niet erg goed vast (zie fig. 4.15), terwijl juist de afgeleide $d\chi'/dS$ van deze kromme wordt gebruikt om $\Delta\chi'$ in ΔS om te rekenen. Het blijkt mogelijk door de oude meetpunten een iets andere χ'/S -kromme te trekken, zodat de resultaten van de oude metingen van dezelfde orde worden als die van de nieuwe. Om dezelfde reden zullen waarschijnlijk de hoge waarden, die Ambler en Hudson¹⁶⁾ vonden, onbetrouwbaar zijn. Bovendien is vroeger meestal langer dan 10 minuten gemeten, zodat de inhomogeniteit van het preparaat een aanzienlijke rol gaat spelen. Vooral de remanentie Σ_e zal door de daarmee gepaard gaande verandering van de demagnetiserende factor sterk beïnvloed worden. Metingen met Σ_e als parameter zijn daarom minder betrouwbaar. Bij overrekenen van de oude temperatuurbepalingen met Σ_e blijken de resultaten zeker een factor twee vergroot te kunnen worden door zorgvuldig te corrigeren voor de lekwarmte. Bij gebruik

van χ'' als parameter stuit men weer op het bezwaar dat de grootte $d\chi''/dS$ zeer moeilijk te bepalen is.

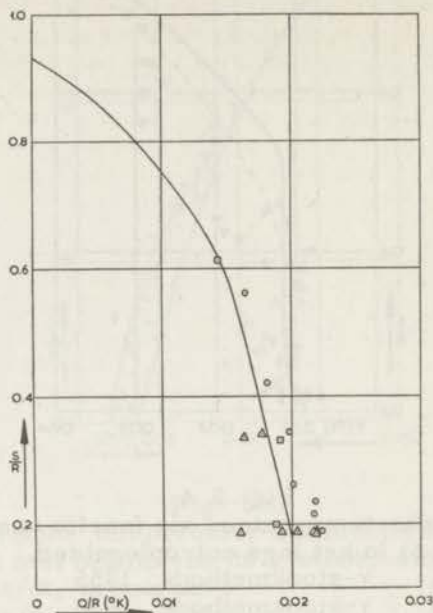


Fig. 5.5

De totale hoeveelheid warmte, nodig om $S = 0.93 R$ te bereiken, als functie van de entropie bij K-aluin.

○preparaat 5, △preparaat 6, □preparaat 7.

De getrokken lijn is afgeleid uit de S, T -relatie.

Concluderend mag worden vastgesteld, dat de resultaten van oude en nieuwe metingen met elkaar in overeenstemming gebracht kunnen worden.

Tot zover zijn slechts metingen aan K-aluin besproken. Ook aan CH_3NH_2 -aluin zijn temperatuurbepalingen verricht. De resultaten zijn echter minder bevredigend. De χ'' -stookmethode is hier namelijk weinig nauwkeurig, omdat volgens IV § 2 χ'' moeilijk precies te meten is. Voor de γ -stookmethode is het een nadeel, dat de metingen alleen aan „grote” bollen zijn verricht. Ondanks nauwkeurige correcties voor het inhomogeen worden van deze bollen is de spreiding van de resultaten voor lage entropieën zo groot, dat slechts de grootte-orde van de temperatuur is vast te stellen. Boven $S = 0.7 R$ is er een goede overeenstemming met de theoretische S, T -relatie. In dit gebied is χ als parameter gebruikt met de γ -stookmethode. Beneden $S = 0.7 R$ zijn metingen met de χ'' - en met de γ -stookmethode gedaan, terwijl χ en Σ_e als parameter zijn gebruikt. De resultaten liggen in de buurt van 0.02°K .

Metingen met de parameter $\chi_{//}$, die bij K-aluin zo bruikbaar was, zijn bij deze stof niet gedaan. In de eerste plaats zou de veldsterkte van het longitudinale veld ongeveer $100 \text{ } \emptyset$ moeten

zijn om een bruikbare relatie van $\chi_{//}$ en S te hebben (zie fig. 4.9) en dan is de temperatuurverandering niet meer verwaarloosbaar klein volgens fig. 4.12. In de tweede plaats zijn intussen temperatuurbepalingen van Gardner en Kurti²⁰⁾ gepubliceerd. Deze hebben met de γ -stookmethode en χ als parameter bij hoge entropieën en met de Q -methode bij lage entropieën bevredigende resultaten verkregen. Bij gebruik van Σ_e als parameter vinden zij resultaten, die daarmee overeenstemmen. Hudson en McLane¹⁷⁾ hebben bij hun temperatuurmetingen met de χ'' -stookmethode eenzelfde grote spreiding van de resultaten als bij de Leidse metingen gevonden is. Zij publiceerden een waarde van $0.015 \text{ \AA } 0.020^\circ\text{K}$ voor $S = 0.54 \text{ R}$.

Ook aan Rb-aluin zijn enkele voorlopige temperatuurmetingen verricht. Hierbij is alleen de calorimetrische methode van type b gebruikt, omdat deze het snelst een indruk geeft van het verloop van de temperatuur als functie van de entropie. Er zijn te weinig gegevens om definitieve conclusies te kunnen trekken. De beschikbare gegevens wijzen er echter op, dat tot $T = 0.10^\circ\text{K}$ ($S = 1.00 \text{ R}$) de experimentele resultaten de theoretische formule bevestigen. Bij lagere entropie geven de experimenten hogere temperaturen dan de theorie. Dit is dus anders dan bij K-aluin. Van $S = 0.8 \text{ R}$ ($T \approx 0.07^\circ\text{K}$) tot $S = 0.45 \text{ R}$ ($T \approx 0.015^\circ\text{K}$) is het verband van S en T bij benadering lineair. Voor lagere entropieën zijn de gemeten temperatuurwaarden weer groter dan 0.015°K . Daar is de meetmethode dus zeker onbruikbaar, waarschijnlijk tengevolge van inhomogeniteit van het preparaat. Zoals reeds gezegd moeten deze temperatuurmetingen in het hele gebied als een voorlopige oriëntatie gezien worden.

LITERATUUR

- 1) Allen, J.F. and Shire, E.S., *Nature* 139 (1937) 878;
Proc. Cambridge phil. Soc. 34 (1938) 301.
- 2) Van Dijk, H., Keesom, W.H. and Steller, J.P.,
Commun. Leiden No. 252g; *Physica* 5 (1938) 625.
- 3) Giauque, W.F., Stout, J.W., Egan, C.J. and Clark,
C.W., *J. am. chem. Soc.* 63 (1941) 405.
Fritz, J.J. and Giauque, W.F., *J. am. chem. Soc.* 71
(1949) 2168.
- 4) Giauque, W.F., Stout, J.W. and Clark, C.W., *J. am.
chem. Soc.* 60 (1938) 1053.
- 5) Howling, D.H., Darnell, F.J. and Mendoza, E.,
Phys. Rev. 93 (1954) 1416.
- 6) Wolf, W.P., *Commun. Conf. Phys. basses Temp. Paris* (1955)
181.
Cooke, A.H., Meyer, H. and Wolf, W.P., *Proc. roy.
Soc. A* 233 (1956) 536.
- 7) Daniels, J.M. and Robinson, F.N.H., *Phil. Mag.* 44
(1953) 630.
- 8) Garrett, C.G.B., *Proc. roy. Soc. London A* 203 (1950) 375;
Magnetic Cooling, Harvard Univ. Press (1954).
- 9) Beun, J.A., Steenland, M.J., De Klerk, D. and
Gorter, C.J., *Commun. Leiden No.* 300a; *Physica*
21 (1955) 651.
De Klerk, D. and Steenland, M.J., *Progress low Temp.
Phys.* ed. Gorter, C.J. Amsterdam (1955) 288.
- 10) Giauque, W.F. and Clark, C.W., *J. am. chem. Soc.* 54
(1932) 3135.
Giauque, W.F. and McDougall, D.P., *Phys. Rev.* 47
(1935) 885.
Giauque, W.F., *Phys. Rev.* 92 (1953) 1339.
- 11) Herlin, M.A., *Proc. intern. Conf. low Temp. Phys.*, Oxford
(1951) 144.
Jennings, L.D. and Herlin, M.A., *Phys. Rev.* 99 (1955)
668.
- 12) Mendoza, E., *Proc. intern. Conf. low Temp. Phys.*, Oxford
(1951) 144.
- 13) De Klerk, D., Steenland, M.J. and Gorter, C.J.,
Commun. Leiden 278c; *Physica* 15 (1949) 649.
- 14) Steenland, M.J., De Klerk, D. and Gorter, C.J.,
Commun. Leiden no. 278d; *Physica* 15 (1949) 711.
- 15) Daniels, J.M. and Kurti, N., *Proc. roy. Soc. London
A* 221 (1954) 243.
- 16) Ambler, E. and Hudson, R.P., *Phys. Rev.* 95 (1954)
1143.
- 17) Hudson, R.P. and McLane, C.K., *Phys. Rev.* 95 (1954)
932.
- 18) Bleaney, B., *Proc. roy. Soc. London A* 204 (1950) 216.
- 19) De Klerk, D., *Handbuch der Physik* 15 ed. S. Flügge, Mar-
burg (1956).
- 20) Gardner, W.E. and Kurti, N., *Proc. roy. Soc. London
A* 223 (1954) 542.

Hoofdstuk VI

Bespreking van de resultaten

In de hoofdstukken IV en V zijn bij de verschillende onderzoeken al enkele kritische opmerkingen gemaakt, zodat in dit hoofdstuk de details niet meer besproken hoeven te worden. De bespreking is hier beperkt tot enkele hoofdpunten en wel de vergelijking van de drie aluinen onderling en de vergelijking met de theorie.

§ 1. Vergelijking van de drie onderzochte aluinen

Beschouwt men om te beginnen de susceptibiliteit als functie van het longitudinale veld, dan valt in de eerste plaats het grote verschil op tussen de krommen voor de drie zouten. Toch zijn er een aantal punten van overeenkomst. In fig. 6.1 blijkt, dat bij alle aluinen voor lage entropieën $\chi_{//}$ in zwakke velden snel afneemt. Na een minimum doorloopt $\chi_{//}$ een maximum en neemt daarna tamelijk snel af. De afname in het begin is voor CH_3NH_3 - en Rb-aluin veel kleiner dan voor K-aluin. In hoofdstuk IV is vermeld, dat de remanentie en de imaginaire component van de susceptibiliteit verdwijnen in velden van dezelfde orde. Ook de meetveldgevoeligheid treedt alleen in dit gebied op. Bij het meten van $\chi_{//}$ in zeer zwakke velden blijkt tenslotte, dat bij lage entropie de gemeten waarde afhangt van de voorgeschiedenis. Als tevoren de veldsterkte 40 ϕ /is geweest, is hij lager dan na een veldsterkte van 500 ϕ . Het is wel duidelijk, dat in zwakke velden irreversibele processen een bijdrage tot de susceptibiliteit leveren, zoals ook al bij de berekening van $\Delta T'$ in IV § 3 moest worden aangenomen. Zulke irreversibele processen passen niet in het beeld van het zuivere antiferromagnetisme, dat o.a. volgens de theorie van Miss O'Brien¹⁾ het gedrag van de chroomaluinen beheerst. Néel²⁾ heeft echter gewezen op het voorkomen van gebieden analoog aan de weissgebieden in antiferromagnetische stoffen. De hysteresisverschijnselen kunnen dan worden toegeschreven aan magnetisaties in de wanden tussen de gebieden. Deze wanden gedragen zich namelijk ferromagnetisch; de magnetisatie wordt gemakkelijk in de richting van het uitwendige veld gericht. Een schatting van de bijdrage in de magnetisatie van deze wanden levert voor CH_3NH_3 - en Rb-aluin hoogstens 0.03% van de verzadigingswaarde, maar voor K-aluin 2.5%. Daaruit zou dus volgen, dat in K-aluin de wanden een veel groter deel van het volume innemen dan in de beide andere. Het voorkomen van zulke dikke of talrijke wanden kan wellicht verband houden met de twee waarden van de splitsingsparameter δ , die Bleaney³⁾ alleen bij K-aluin gevonden heeft. De aanwezigheid van twee niet-identieke soorten chromionen kan het optreden van een geordende

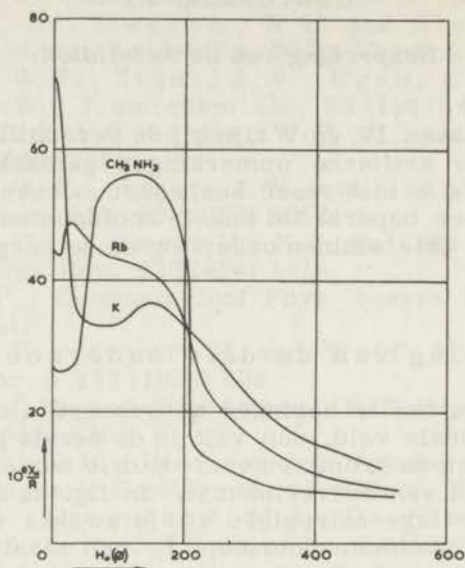


Fig. 6.1

De susceptibiliteit als functie van het longitudinale veld bij $S = 0.20 R$ voor CH_3NH_3^- , K- en Rb-aluïn.

toestand met identieke deelroosters belemmeren.

In sterkere velden, waar $\chi_{||}$ een maximum heeft, zijn er ook grote verschillen tussen de drie stoffen. In fig. 6.1 blijkt, dat het maximum voor K-aluïn, dat alleen beneden $S = 0.25 R$ optreedt, veel lager is dan dat van CH_3NH_3 -aluïn. De kromme voor Rb-aluïn loopt daar enigszins afwijkend tussendoor, maar lijkt veel op die van CH_3NH_3 -aluïn bij $S = 0.48 R$, zowel wat betreft de plaats van het maximum als wat betreft het steile verloop in de buurt van 210 G . (De $\chi_{||}$, $H_{||}$ -kromme van CH_3NH_3 -aluïn bij $S = 0.48 R$ is niet gepubliceerd, maar verwerkt in fig. 4.9).

De $\chi_{||}$, $H_{||}$ -krommen suggereren dus, dat de processen, die het hoge maximum voor CH_3NH_3 -aluïn veroorzaken, in Rb-aluïn een minder grote rol spelen en in K-aluïn een nog kleinere. Dit zou verklaard kunnen worden door aan te nemen dat de overgang naar een toestand met ordening over lange afstand voor ieder van de aluïnen bij een andere entropie plaats vindt. Inderdaad ligt het maximum van $\chi(0 \text{ G})$ als functie van S voor de drie aluïnen bij verschillende entropieën, zoals in fig. 6.2 te zien is. Voor CH_3NH_3 -aluïn ligt het bij de hoogste en voor Rb-aluïn bij de laagste entropie. De beide maxima zijn echter praktisch even hoog. Voor K-aluïn ligt het maximum bij een entropie tussen die van de beide andere in, maar het is veel hoger. Reduceert men de susceptibiliteit door de bijdrage van de wanden af te trekken, dan

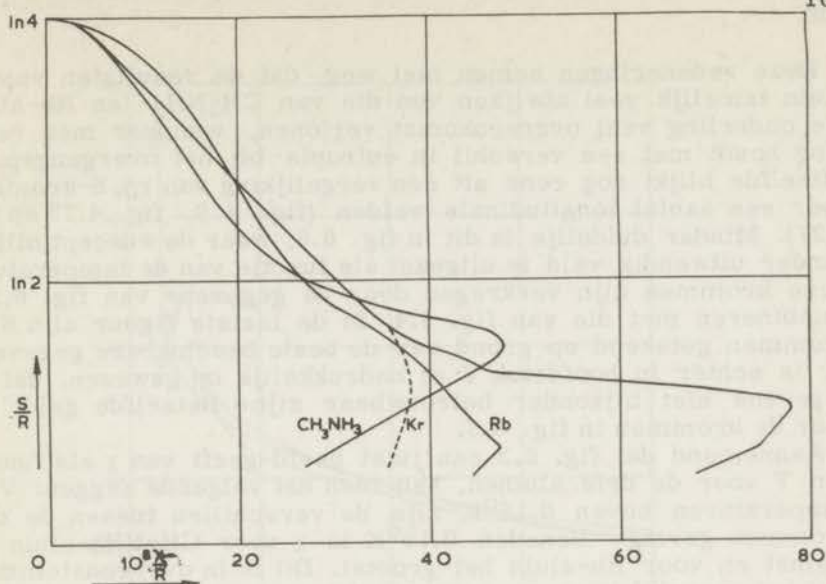


Fig. 6.2

De susceptibiliteit zonder uitwendig veld als functie van de entropie voor de drie aluinen. De onderbroken lijn geeft de gereduceerde susceptibiliteit voor K-aluin.

blijft het maximum ongeveer bij dezelfde entropie, maar dat van K-aluin wordt minder geprononceerd. De maximale waarde van χ_r is bij K-aluin zelfs lager. Het is echter niet zeker, dat op de goede wijze gecorrigeerd is voor het wandeffect en bovendien kan de magnetisatie van de wanden de demagnetiserende factor en de magnetisatie van de gebiedjes beïnvloeden. Misschien is dat de reden, dat het maximum van de gereduceerde susceptibiliteit in fig. 6.2 en dat van $\chi_{//}$ in fig. 6.1 voor K-aluin lager schijnt te zijn dan dat voor de beide andere.

Brengt men een correctie aan voor het demagnetiserende veld met behulp van de formule:

$$\chi_{\infty} = \chi (1 - 4\pi\chi_1/3) \quad (6.1)$$

waarin χ_{∞} de susceptibiliteit van een oneindig lange ellipsofde en χ_1 de susceptibiliteit per cm^3 is, dan wordt de maximale susceptibiliteit zonder uitwendig veld van CH_3NH_3 -aluin $\chi_{\infty} = 89.8$ gauss oersted $^{-1}\text{mol}^{-1}$ en die van Rb-aluin 99.8 gauss oersted $^{-1}\text{mol}^{-1}$. Voor K-aluin wordt χ_{∞} echter zeer groot. Wanneer $\chi > 65.1$ gauss oersted $^{-1}\text{mol}^{-1}$, zoals herhaaldelijk gevonden is, wordt χ_{∞} zelfs negatief. Ook als men uitgaat van de metingen van Daniels en Kurti⁴⁾ aan een „poeder“ellipsofde, waarbij het maximum lager is, wordt toch $\chi_{\infty} = 337$ gauss oersted $^{-1}\text{mol}^{-1}$. De gereduceerde susceptibiliteit geeft in het maximum $\chi_{\infty} = 61.4$ gauss oersted $^{-1}\text{mol}^{-1}$. Bij CH_3NH_3 - en Rb-aluin geeft formule (6.1) dus nog wel redelijke resultaten, bij K-aluin blijkt echter dat de formule niet bruikbaar is en daarmee wordt zijn waarde bij de beide andere aluinen dubieus. Wellicht speelt ook hier het effect van de wanden een rol naast fysische onzuiverheden en kleine afwijkingen van de bolvorm.

Deze redeneringen nemen niet weg, dat de resultaten van K-aluin tamelijk veel afwijken van die van CH_3NH_3 - en Rb-aluin, die onderling veel overeenkomst vertonen, wanneer men rekening houdt met een verschil in entropie bij het overgangspunt. Ditzelfde blijkt nog eens uit een vergelijking van $\chi_{//}$, S-krommen voor een aantal longitudinale velden (fig. 4.9, fig. 4.23 en fig. 4.27). Minder duidelijk is dit in fig. 6.3, waar de susceptibiliteit zonder uitwendig veld is uitgezet als functie van de temperatuur. Deze krommen zijn verkregen door de gegevens van fig. 6.2 te combineren met die van fig. 6.4. In de laatste figuur zijn S, T-krommen getekend op grond van de beste beschikbare gegevens. Er is echter in hoofdstuk V al nadrukkelijk op gewezen, dat die gegevens niet bijzonder betrouwbaar zijn. Hetzelfde geldt dus voor de krommen in fig. 6.3.

Aannemend dat fig. 6.3 een juist beeld geeft van χ als functie van T voor de drie aluinen, kan men het volgende zeggen: Voor temperaturen boven 0.15°K zijn de verschillen tussen de drie krommen gering. Beneden 0.15°K is χ voor CH_3NH_3 -aluin het kleinst en voor Rb-aluin het grootst. Dit is in overeenstemming met het verschil in overgangspunt, dat immers voor Rb-aluin het laagst ligt. Beneden 0.05°K schiet de kromme voor CH_3NH_3 -aluin echter door de beide andere heen. Hij bereikt een maximum bij 0.021°K en neemt daarna snel af. De kromme voor K-aluin vertoont eerst bij 0.011°K een maximum, terwijl voor Rb-aluin geen gegevens over de temperatuur bij het maximum beschikbaar zijn.

Tot dusver zijn de draaidiagrammen van de susceptibiliteit in transversale velden buiten beschouwing gebleven. De veronderstelling, dat de temperatuur van het overgangspunt voor K-aluin lager is dan voor CH_3NH_3 -aluin, en voor Rb-aluin nog lager, wordt door deze draaidiagrammen bevestigd: De anisotropie is voor CH_3NH_3 -aluin het grootst en voor Rb-aluin het kleinst. Die van Rb-aluin lijkt in zover op die van CH_3NH_3 -aluin dat voor beide in sterke velden een superpositie van twee- en viertallige symmetrie is gevonden, terwijl voor K-aluin in sterke velden alleen een viertallige symmetrie te zien is. In zwakke velden vertoont alleen K-aluin een duidelijke tweetallige symmetrie; de beide andere aluinen hebben een zeer geringe anisotropie. In dit gebied is de anisotropie, gedefiniëerd met formule (4.2), voor K-aluin 30%, voor CH_3NH_3 -aluin 10% en voor Rb-aluin 0%. Worden bij de laatste twee zouten de krommen voor sterke velden gesplitst in twee delen, zoals in fig. 4.6, dan blijkt dat de anisotropie van het deel met viertallige symmetrie voor K-aluin 11% bedraagt, voor CH_3NH_3 -aluin 33% en voor Rb-aluin 1.5%. Het overgangsgebied tussen twee- en viertallige symmetrie, dat in de draaidiagrammen van K-aluin zo duidelijk te zien is, is in die van CH_3NH_3 -aluin niet gevonden, terwijl bij Rb-aluin te weinig anisotropie gevonden is om daar een uitspraak over te kunnen doen.

Alleen voor K-aluin zijn draaidiagrammen in drie onderling loodrechte vlakken gemeten. Een vergelijking is dus niet mogelijk, maar er is enige reden te veronderstellen, dat voor CH_3NH_3 -aluin de invloed van de oriëntatie niet bijzonder groot is. Deze

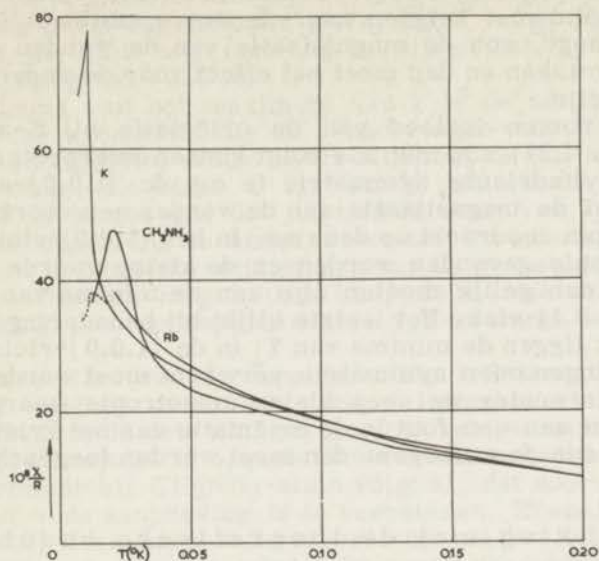


Fig. 6.3

De susceptibiliteit zonder uitwendig veld als functie van de entropie voor de drie aluinen afgeleid uit fig. 6.2 en fig. 6.4. De onderbroken lijn geeft de gereduceerde susceptibiliteit voor K-aluïn.

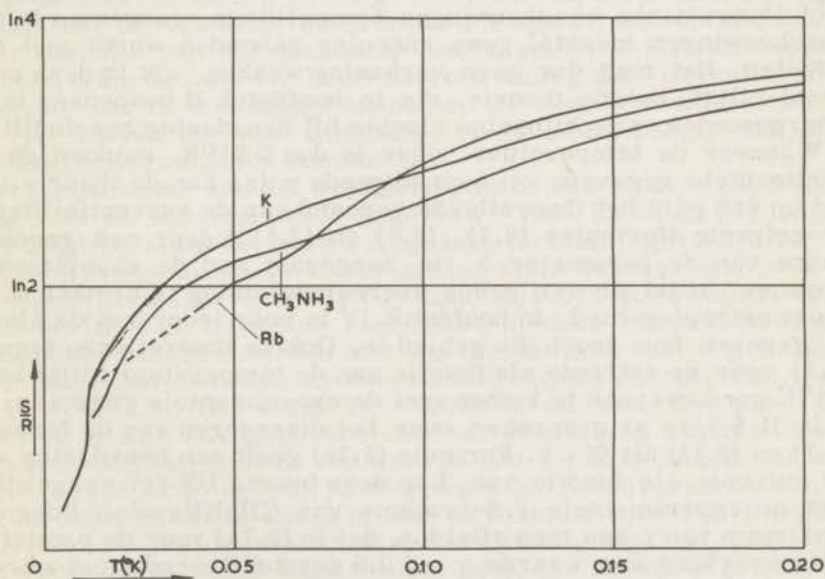


Fig. 6.4

De thermodynamische temperatuur als functie van de entropie voor de drie aluinen.

invloed is namelijk bij K-aluïn vooral in zwakke velden aanzienlijk. In verband met hetgeen over de susceptibiliteit in zwakke velden is gezegd, zou de magnetisatie van de wanden dit effect kunnen veroorzaken en dan moet het effect voor de andere aluïnen veel minder zijn.

De waargenomen invloed van de oriëntatie bij K-aluïn (fig. 4.19, 4.20 en 4.21) zou men als volgt kunnen interpreteren. Stel, dat er een cilindrische symmetrie is om de $[1.0.0]$ -as van het kristal en dat de magnetisatie van de wanden een voorkeur heeft voor richtingen loodrecht op deze as. In het $(1.0.0)$ -vlak zou dan geen anisotropie gevonden worden en de kleine waarde van χ_{\perp} in dit vlak zou dan gelijk moeten zijn aan de minima van χ_{\perp} in het $(0.1.0)$ - en $(0.0.1)$ -vlak. Het laatste blijkt bij benadering het geval te zijn en ook liggen de minima van χ_{\perp} in de $[1.0.0]$ -richting, zoals bij de aangenomen symmetrie verwacht moet worden. In het $(1.0.0)$ -vlak is echter wel een kleine anisotropie waargenomen, die misschien aan een fout in de oriëntatie van het kristal of aan een bijdrage van de weissgebieden moet worden toegeschreven.

§ 2. Vergelijking met de theoretische beschouwingen.

In de vorige paragraaf is al duidelijk naar voren gekomen, dat er tussen de magnetische eigenschappen van de drie onderzochte aluïnen vrij grote verschillen bestaan en dat deze eigenschappen tamelijk gecompliceerd zijn. Het voorkomen van weissgebieden en afwijkingen van de kubische symmetrie zullen de vergelijking met theoretische beschouwingen bemoeilijken, aangezien in deze beschouwingen meestal geen rekening gehouden wordt met deze effecten. Het mag dus geen verbazing wekken, als in deze paragraaf blijkt, dat de theorie, die in hoofdstuk II besproken is, de waargenomen verschijnselen slechts bij benadering beschrijft.

Wanneer de temperatuur hoger is dan 0.01°K , voldoen de experimentele gegevens op bevredigende wijze aan de theorie. Nadat op één punt het theoretische verband van de susceptibiliteit en de entropie (formules (2.7), (2.8) en (2.11)) door een geschikte keuze van de parameter δ , is aangepast aan de experimentele kromme, blijkt er een goede overeenstemming te bestaan in een groot entropiegebied. In hoofdstuk IV is voor ieder van de aluïnen aangegeven hoe groot dit gebied is. Ook de theoretische formule (2.7) voor de entropie als functie van de temperatuur blijkt boven 0.1°K goed overeen te komen met de experimentele gegevens.

In II § 1 is al gesproken over het divergeren van de formules (2.7) en (2.11) als $T \approx \tau$. Formule (2.7a) geeft een benadering voor de entropie als functie van T in deze buurt. Uit een vergelijking met de experimentele χ, S -kromme van CH_3NH_3 -aluïn boven het maximum van χ zou men afleiden, dat in (2.7a) voor de plaatsruilwisselwerking een waarde $v \approx +0.5$ gesubstitueerd moet worden. Toch is het waarschijnlijker dat $v \approx -0.15$ is, zoals volgt uit een aanpassing van de theoretische aan de experimentele kromme ver beneden het maximum van χ . De theoretische krommen, die in II § 2 besproken zijn, zijn in dit gebied namelijk afgeleid uit de mo-

leculaire veld theorie, die bij $T \approx \frac{1}{2}T_N$ waarschijnlijk een betere benadering geeft dan formule (2.7a) bij $T > T_N$. Het is wellicht wenselijk er hier nog eens op te wijzen dat bij een positieve plaatsruilintegraal $v < 0$ is.

In de buurt van het maximum van χ is de aansluiting van de theoretische krommen, die uit benaderingen voor $T > T_N$ en voor $T < T_N$ zijn afgeleid, slecht zoals blijkt uit de χ , S-krommen voor CH_3NH_3 -aluin, die Miss O'Brien¹⁾ publiceerde. Aan het slot van II § 2 is al gezegd, dat juist in de buurt van T_N de moleculaire veld benadering te simplistisch is. Uit exactere berekeningen volgen belangrijke wijzigingen van de genoemde theoretische krommen. Daarom mag in deze buurt de slechte aansluiting noch de afwijking van de experimentele χ , S-kromme veel verbazing wekken.

De verschillen van de experimentele χ , S-krommen onderling (fig. 6.2 en 6.3) tonen aan, dat de wisselwerking tussen de chromionen in de drie aluinen tamelijk veel verschilt. In verband met hetgeen zojuist is opgemerkt over de aanpassing van theorie en experiment bij CH_3NH_3 -aluin volgt al, dat door een geschikte keuze van v de aanpassing is te verbeteren. Evenals bij dit aluin zal men bij deze aanpassing vooral op het verloop van χ bij de laagste entropie moeten letten. Op grond daarvan lijkt het waarschijnlijk dat $|v|$ voor Rb-aluin groter is dan voor CH_3NH_3 -aluin, maar hetzelfde teken ($v < 0$) heeft. Bij K-aluin bemoeilijkt het wandeffect, dat reeds enkele malen genoemd is, een schatting van v . Op grond van de gereduceerde susceptibiliteit zou men geneigd zijn voor K-aluin de waarde van $|v|$ tussen die voor de beide andere te kiezen (zie fig. 6.2). Hierbij moet worden opgemerkt, dat bij Rb-aluin en K-aluin slechts bij entropieën weinig lager dan die van het maximum van χ gemeten is. Het bepalen van een waarde van $|v|$ heeft daarom weinig zin. Het is beter te volstaan met de voorlopige aanname, dat voor K-aluin de waarde van $|v|$ tussen die voor CH_3NH_3 - en Rb-aluin inligt. Dit leidt tot enkele bevredigende conclusies:

De temperatuur van het overgangspunt is dan — in overeenstemming met de experimentele gegevens — voor Rb-aluin het laagst, voor CH_3NH_3 aluin het hoogst volgens de formule $T_N = 1.7 \tau (0.78 + v)$, omdat de verschillen in τ zeer gering zijn. Het maximum van de susceptibiliteit ligt voor CH_3NH_3 -aluin bij 0.021°K en voor K-aluin bij 0.011°K . Het is echter niet zeker of deze temperaturen geïdentificeerd mogen worden met T_N . Neemt men voor T_N de temperatuur, waar beneden hysteresisverschijnselen optreden, dan blijkt voor CH_3NH_3 -aluin $T_N = 0.023^\circ\text{K}$ en voor K-aluin $T_N = 0.011^\circ\text{K}$ te zijn. De gegevens over de soortelijke warmte zijn te onnauwkeurig om daaruit een waarde van T_N af te leiden. Ze zijn van dezelfde orde als de juist genoemde. Een overeenstemming van de experimentele waarden met de formule voor T_N , die Miss O'Brien¹⁾ met de moleculaire veld theorie afgeleid heeft, mag niet verwacht worden. Deze theorie geeft een bovenste grens, betere benaderingen geven lagere waarden van T_N .

De susceptibiliteit is groter naarmate $|v|$ groter is. Omdat $v < 0$, is er immers sprake van een ferromagnetische wisselwerking. In fig. 6.3 ziet men inderdaad, dat tussen 0.11°K en 0.04°K

de kromme voor Rb-aluin boven en die voor CH_3NH_3 -aluin onder ligt. Dichtbij het overgangspunt zal de ordening op korte afstand de stijging van χ tegenwerken. Dit effect schijnt bij CH_3NH_3 -aluin slechts een geringe rol te spelen. Misschien hangt dit samen met de relatief hoge waarde van T_N bij dit aluin.

De soortelijke warmte $C = TdS/dT$ zal door de plaatsruilwisselwerking afnemen als $-2 < \nu < 0$ volgens formule (2.7a). Naar aanleiding van hetgeen hierboven over de waarde van ν gezegd is zal men dus een afname verwachten bij de drie aluinen. De experimentele gegevens over de soortelijke warmte in de buurt van het overgangspunt zijn helaas ook niet zo nauwkeurig, dat er conclusies uit getrokken kunnen worden over de bijdrage van magnetische en plaatsruilwisselwerking. Deze soortelijke warmte kan in principe afgeleid worden uit de krommen in fig. 6.4 door logaritmisch differentiëren. Die krommen zijn echter voor een dergelijke berekening te onnauwkeurig, vooral beneden 0.10°K .

Theoretisch moet C als functie van T een maximum hebben tengevolge van de elektrische splitsing van het grondniveau van het chromion. Voor CH_3NH_3 -aluin moet dit maximum bij 0.11°K liggen, voor K-aluin in de buurt van 0.10°K en voor Rb-aluin bij 0.084°K . Uit de meetresultaten volgt wel een maximum van de soortelijke warmte, maar bij CH_3NH_3 -aluin en K-aluin ligt het maximum bij een hogere temperatuur en heeft het een lagere waarde dan volgens de theorie verwacht wordt. Bij Rb-aluin lijkt een betere overeenstemming met de theorie te bestaan. Ook het maximum van de soortelijke warmte, dat samenhangt met de magnetische wisselwerking en de overgang naar een geordende toestand is experimenteel gevonden bij K-aluin en CH_3NH_3 -aluin. De temperatuurmetingen bij Rb-aluin zijn nog niet tot voldoende lage temperatuur uitgevoerd om dit maximum te vinden.

Wanneer de S, T -krommen van fig. 6.4 worden gecombineerd met de gegevens over de temperatuurvariaties langs isentropen (fig. 4.12 en 4.26), kan het verband van entropie en temperatuur in uitwendige velden worden bepaald en hieruit de soortelijke warmte in een veld. Het maximum tengevolge van de elektrische splitsing blijkt naar iets hogere temperatuur te verschuiven. Het maximum tengevolge van de magnetische wisselwerking blijkt lager te worden en naar lagere temperaturen te verschuiven. Bovendien blijkt er tussen de twee maxima een derde maximum te ontstaan. De fout in de $\Delta T'$ bepalingen is echter van de orde van 10% voor sterke velden en lage entropie, zodat men zeer voorzichtig moet zijn met conclusies op grond van deze bepalingen.

De hierboven genoemde S, T -krommen in uitwendige velden snijden elkaar als gevolg van het voorkomen van negatieve waarden van $\Delta T'$ bij lage entropieën. Dit is in overeenstemming met de theorie. In fig. 6.5 zijn enkele krommen getekend, die uit de theorie van Miss O'Brien¹⁾ zijn afgeleid, en die duidelijk dit effect vertonen. Ambler en Hudson⁵⁾ identificeren de waarden van H en $S(T)$, waarbij het magnetocalorische effect van teken omkeert - d.w.z. $\Delta T'$ minimaal is - met de waarden op de grenskromme tussen het antiferromagnetische en het paramagnetische gebied. De Klerk⁶⁾ heeft al uitvoerig betoogd, dat de juistheid van deze redenering twijfelachtig is.

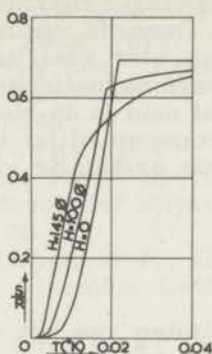


Fig. 6.5

De thermodynamische temperatuur als functie van de entropie voor een aantal veldsterkten volgens de theorie van Miss O'Brien.

Bij een beschouwing van de metingen van de susceptibiliteit in uitwendige velden moet er weer rekening mee gehouden worden, dat slechts entropieën bereikt zijn, die weinig lager zijn dan die bij het maximum van χ . Alleen voor CH_3NH_3 -aluin is deze entropie hoog genoeg om duidelijke antiferromagnetische verschijnselen te kunnen verwachten. In fig. 6.1 ziet men in overeenstemming daarmee vooral bij CH_3NH_3 -aluin een toenemen van de susceptibiliteit $\chi_{//}$ bij toenemende veldsterkte. Dit kan op grond van de theorie verwacht worden zoals in fig. 2.1, 2.2 en 2.8 te zien is. De scherpe piek bij $H = 100 \phi$ is echter experimenteel niet gevonden, hoewel bij CH_3NH_3 -aluin de steile afname bij $H_{//} = 210 \phi$, die na correctie een voor het demagnetiserende veld bij $H = 98 \phi$ ligt, wellicht overeenkomt met de sprong in $\chi_{//}$ die uit de theorie volgt. Deze sprong geeft aan, dat bij deze veldsterkte de antiferromagnetische toestand in een paramagnetische overgaat, m.a.w., dat daar de grenskromme wordt gepasseerd. De experimentele waarde van 98ϕ is van de goede grootte orde, want in II § 2 is berekend, dat op de grenskromme de maximale waarde van H voor CH_3NH_3 -aluin volgens de theorie 110ϕ is.

De vorm van de $\chi_{//}$, $H_{//}$ -krommen wijkt zoveel af van de theoretische vorm, dat men zich afvraagt of één van de theorieën wel bruikbaar is. Met name de steile toename van $\chi_{//}$ bij $H_{//} = 60 \phi$ voor CH_3NH_3 -aluin en het tamelijk brede maximum van $\chi_{//}$ in iets sterkere velden is in de figuren van hoofdstuk II niet te vinden. In Commun. 301 a 7) is de steile toename aan een (a, b)-overgang toegeschreven en het brede maximum aan de geleidelijke draaiing van de antiparallelle magnetisaties in de veldrichting. Het bezwaar van deze verklaring is echter, dat in de aluinen, die toch in eerste benadering kubische kristallen zijn, de a-toestand thermodynamisch niet stabiel is in een uitwendig veld volgens de theorie van Gorter en Mevrouw van Peski⁸⁾

terwijl volgens Miss O'Brien ¹⁾ de b-toestand in deze aluinen niet voorkomt.

Wel in overeenstemming met de theorie is het feit, dat de χ_{\perp} , H_{\perp} -krommen een veel lager maximum hebben dan de χ_{\parallel} , H_{\parallel} -krommen (zie fig. 2.10). Over de vorm van de draaidiagrammen is helaas theoretisch nog niet veel bekend. Alleen heeft Miss O'Brien ¹⁾ voor het paramagnetische gebied berekend, dat χ_{\perp} een minimum heeft als het veld in de richting van een kubische as staat. De vorm van de krommen blijkt daarbij hoofdzakelijk door verzadigingseffecten en de oriëntatie van de ionen in het kristal bepaald te worden.

§ 3. Besluit

Overziet men de resultaten van het onderzoek en de overwegingen in de voorafgaande paragrafen, dan kan men met enige voorzichtigheid de volgende conclusies trekken.

In de eerste plaats lijkt het gerechtvaardigd te concluderen, dat de drie onderzochte aluinen bij de laagste temperaturen een antiferromagnetische ordening krijgen. Het maximum in de χ , S-krommen, het toenemen van χ_{\parallel} in zwakke velden na een correctie voor „wandeffecten“, de zeer snelle afname van χ_{\parallel} in iets sterkere velden, en het voorkomen van negatieve ΔT -waarden ondersteunen deze bewering. Daar moet echter aan toegevoegd worden, dat o.a. door het voorkomen van weissgebieden en afwijkingen van de kubische structuur de theoretische interpretatie bemoeilijkt wordt. De vier ionen, die bij chromaluinen in één eenheidscel voorkomen, schijnen een verdere complicatie te zijn, want bij ceriumethylsulfaat, dat slechts één ion per eenheidscel bevat, zijn in Oxford volgens een mondelinge mededeling χ_{\parallel} , H_{\parallel} -krommen gemeten, die beter bij de theorie aansluiten.

In de tweede plaats lijkt de indeling van de aluinen in groepen, die in I § 4 besproken is en die op structuuranalyses en absorptiespectra berust, ook voor de magnetische eigenschappen zin te hebben. K-aluin vertoont een afwijkend gedrag t.o.v. de beide andere. Hoewel er ook duidelijke verschillen zijn tussen CH_3NH_3 - en Rb-aluin, zijn deze toch minder groot. Uiteraard kan op grond van metingen aan drie stoffen de indeling niet beoordeeld worden. Metingen aan Na-aluin zouden hier zeer instructief zijn geweest.

Een nader onderzoek zou gewenst zijn. Daarbij zou vooral de aandacht gericht moeten worden op de metingen van χ_{\parallel} als functie van het veld en de draaidiagrammen van χ_{\perp} . Door vergelijking van de resultaten bij een groot aantal aluinen zou waarschijnlijk meer inzicht verkregen worden in de ordeningsverschijnselen en de structuur dan door een nauwgezet detailonderzoek aan enkele aluinen.

LITERATUUR

- 1) O'Brien, M.C.M., Phys. Rev. 104 (1956) 1573.
- 2) Néel, L., Proc. Conf. theor. Phys., Tokyo (1953) 703.
- 3) Bleaney, B., Proc. roy. Soc., London A 204 (1950) 216.
- 4) Daniels, J.M. and Kurti, N., Proc. roy. Soc., London A 221 (1954) 243.
- 5) Ambler, E. and Hudson, R.P., Phys. Rev. 96 (1954) 907; Rep. Progress Phys. 18 (1955) 251.
- 6) De Klerk, D., Handbuch der Physik 15, ed. S. Flügge, Marburg (1956) 38.
- 7) Beun, J.A., Steenland, M.J., De Klerk, D. and Gorter, C.J., Commun. Leiden No. 301a; Physica 21 (1955) 767.
- 8) Gorter, C.J. and Van Peski-Tinbergen, Tineke Commun. Leiden Suppl. No. 110b; Physica 22 (1956) 273.

SUMMARY

The measurements discussed in this thesis have been performed at temperatures below 1°K . Hence the first section of the first chapter (I, section 1) deals with the method used to realise these temperatures (the adiabatic demagnetization). The apparatus (fig. 3.1) had been discussed in III, section 1. A special difficulty encountered in the measurements is the stray heat influx to the sample (III, section 1). This heat influx gives rise to an inhomogeneous temperature distribution (fig. 1.1), because the heat conduction in the samples diminishes strongly when the temperature becomes lower. This circumstance limits the feasibility of measurements in this temperature region. In I, section 3 a short survey has been given of the range of possibilities and the kinds of measurements performed up till now below 0.1°K . One of these is the measurement of the magnetic properties of paramagnetic salts. So far, a completely satisfactory explanation of the results could not be given, though this subject has been studied for a long time. The aim of this thesis is to contribute to a better understanding of these properties by making a study of the three chromic alums: $\text{CrCH}_3\text{NH}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CrRb}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. The results of the measurements have been discussed in IV, section 2, 3 and 4 respectively. They have been obtained by the method described in III, section 2 and 3. The susceptibility χ has been measured by means of the Hartshorn mutual inductance bridge (fig. 3.2). Special attention has been paid to the variation of the susceptibility as a function of the temperature, of the strength of a constant magnetic field $H_{//}$ directed parallel to the measuring field h , and of the direction φ of a constant magnetic field H_{\perp} directed perpendicular to h .

The results of the susceptibility measurements have been given in terms of the entropy parameter, calculated from the initial temperature and field value. Separate measurements have been performed to establish the relation between the entropy and the thermodynamic temperature. They have been discussed in V, section 1 and 2. S, R-curves are shown in fig. 5.3, 5.4 and 6.4.

A plot of the susceptibility as a function of the temperature shows a maximum at a temperature of the order of 0.01°K (fig. 6.3). Below this temperature $\chi_{//}, H_{//}$ -curves show a maximum at approximately 150ϕ (fig. 4.10, 4.22 and 4.29). Some provisional measurements proved that the shape of the latter maximum is changed appreciably when an electrostatic field of a few thousand volts is applied during the cooling from room temperature to 70°K . This does not happen for all directions of the electrostatic field. See fig. 4.13.

In the neighbourhood of 0.01°K the value of the susceptibility proves to depend on the direction of H_{\perp} (fig. 4.6, 4.18 and 4.28). The shape of the curves in χ_{\perp}, φ -plots depends on the field strength of H_{\perp} , but there is always a binary symmetry. This shape too

is apparently changed by cooling in an electrostatic field. See fig. 4.14.

The results obtained with the three alums show rather important differences. See fig. 6.1 and 6.2. These differences have been discussed in VI, section 1. In VI, section 2 the results have been compared with theoretical considerations given in II, section 1 and 2. In II, section 1 the calculations of Hebb and Purcell and of Miss O'Brien concerning the entropy and the susceptibility at temperatures of the order of 0.1°K have been commented upon. In II, section 2 some theories on antiferromagnetism have been considered, especially that of Gorter, Haantjes and Mrs. van Peski-Tinbergen and that of Miss O'Brien. The latter theory has been somewhat elaborated. Good quantitative agreement cannot be expected at all temperatures and fields between these theories and the experimental results since the theories are all based on the molecular field approximation. In VI, section 2 it has been shown that the theoretical curves agree only moderately with the experimental ones. Yet there are enough qualitative points of agreement to allow the conclusion that the chromic alums studied do show a transition to an antiferromagnetic ordering at temperatures near 0.01°K . Some possible explanations of the deviations from theory have been given.

Teneinde te voldoen aan de wens van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde volgt hier een kort overzicht van mijn universitaire studie.

Na de afdeling β van het Stedelijk Gymnasium te Haarlem doorlopen te hebben, waar Dr W. P. J. Lignac mij de liefde voor de natuurkunde bijbracht, begon ik in 1945 mijn studie aan de Leidse Universiteit. Naast de verplichte colleges volgde ik in de eerste jaren vele colleges buiten de Faculteit; speciaal de Franse letterkunde, de sociologie en de psychologie hadden daarbij mijn belangstelling.

Na het candidaatsexamen A afgelegd te hebben in 1949 werd ik op 1 April 1949 te werk gesteld op het Kamerlingh Onnes Laboratorium. Eerst assisteerde ik gedurende een jaar Dr J. van den Handel bij metingen van de susceptibiliteit van de vrije radicaal $C_{18}H_{21}.N_2O_2$ met de sucksmithbalans en de faradaybalans. Daarna werd ik opgenomen in de adiabatische demagnetisatie groep onder leiding van Dr D. de Klerk en Dr M. J. Steenland. Daar werkte ik mee aan een onderzoek van de magnetische eigenschappen van ijzerammoniumaluin, koperkaliumtuttonzout en chroomkaliumaluin. Ook werden enkele pogingen gedaan de warmtegeleiding van tin beneden $1^{\circ}K$ te meten.

In 1951 en volgende jaren assisteerde ik ook Dr O. J. Poppe bij zijn onderzoekingen van de kernoriëntatie van ^{60}Co . Daarbij verzorgde ik speciaal de kryogene opstelling en het kweken van de radioactieve kristallen.

In December 1952 legde ik het doctoraalexamen experimentele natuurkunde af. De tentamina in de theoretische natuurkunde werden mij afgenomen door Dr J. Korringa en die in de wiskunde door Prof. Dr J. Droste.

Hierna werkte ik onder leiding van Prof. Dr C. J. Gorter en Dr M. J. Steenland aan de onderzoekingen, die in dit proefschrift zijn beschreven. Het laatste jaar ontving ik daarbij veel hulp van A. R. Miedema. Bij de bestudering van de theoretische problemen daaraan verbonden heeft Dr J. van Kranendonk mij zeer bereidwillig van advies gediend.

Voor mijn opleiding tot experimentator zijn de raadgevingen van de heren J. van Weesel en A. R. B. Gerritse, die mij ook steeds hebben geholpen bij de experimenten, van grote betekenis geweest.

Dit proefschrift zou niet tot stand zijn gekomen zonder de hulp, die ik van vele leden van het personeel van het Kamerlingh Onnes Laboratorium ontving. Met dankbaarheid vermeld ik ook de hulp van mijn vrouw, die mij niet alleen met morele steun, maar ook met haar belangstelling en praktische hulp steeds terzijde heeft gestaan.

STELLINGEN

I

De invloed van elektrische polarisatie op de structuurovergang van chroomaluinen dient nader onderzocht te worden in het temperatuurgebied tussen 200°K en 20°K . Speciaal dient hierbij gelet te worden op de richting van het elektrische veld t. o. v. de kristalassen.

(Hoofdstuk IV § 2 d van dit proefschrift)

II

De veronderstelling, dat de sterke daling van $\chi_{//}$ in een longitudinaal veld van ongeveer $200 \text{ } \emptyset$ bij chroomaluinen in de buurt van 0.01°K een gevolg is van de overgang van de antiferromagnetische toestand naar de paramagnetische zou verder ondersteund kunnen worden door metingen van χ'' in een longitudinaal veld.

(Hoofdstuk VI van dit proefschrift)

III

Voor de interpretatie van de draaidiagrammen, zoals die bij de chroomaluinen zijn gemeten, zou het van veel belang zijn metingen te verrichten aan een stof met één ion per eenheidscel, b. v. ceriumethylsulfaat.

(Hoofdstuk IV van dit proefschrift)

IV

In bepaalde gevallen heeft het gebruik van alcoholische oplossingen met paramagnetische ionen voor adiabatische demagnetisatie grote voordelen.

V

Voor het richten van de magnetische momenten van kernen van neodymium is het gunstig deze in kristallen van magnetisch verdund ceriumethylsulfaat te brengen.

VI

Impedantiemetingen met de drie-voltmeter-methode zijn niet steeds betrouwbaar. In sommige gevallen verdient de drie-ampèremeter-methode de voorkeur. Daaraan wordt evenwel in de handboeken onvoldoende aandacht besteed.

VII

Het zou wenselijk zijn bij de studie in de experimentele natuurkunde na het candidaatsexamen enkele korte stages in te lassen met als doel een algemene opleiding in experimentele technieken.

VIII

Het is niet waarschijnlijk, dat er voor ^3He - ^4He mengsels bij de temperatuur van ontmenging een discontinuïteit in de soortelijke warmte bestaat, zoals Wansink gesuggereerd heeft. Bijgevolg kan de mengenthalpie niet bepaald worden door één meting van de soortelijke warmte, maar zijn er metingen bij minstens vier concentraties nodig.

(D. H. N. Wansink, *Physica* 23 (1957) 140)

IX

Het is waarschijnlijk, dat de samenstelling van de materie, die van de komeet Ahrend-Roland is uitgestroomd in de richting van de zon, afwijkt van de samenstelling in de staart van kometen.

X

De vorm en structuur van benige elementen bij dieren kan niet verklaard worden door alleen rekening te houden met mechanische eisen. Men moet o.a. ook rekening houden met factoren, die de groei bepalen.

XI

Bij het bepalen van vormverwantschappen in de anthropologie verdient de berekening van de gereduceerde „coefficient of racial likeness" van Pearson veelal de voorkeur boven de „generalized distance" van Mahalanobis.

XII

De conclusies, die Van Beek trekt uit zijn relaxatiemetingen aan polyvinylacetaat worden niet gerechtvaardigd door zijn resultaten.

(L. K. H. van Beek, *Akad. Proefschrift, Leiden 1955*)

XIII

Op sociaal-economische en op psychologische gronden is het gewenst de arbeid van de gehuwde vrouw buiten het eigen huishouden te bevorderen door fiscale en sociale maatregelen, speciaal wanneer zij een opleiding voor een beroep genoten heeft.

XIV

De interpretatie van „Prometheus Unbound" als een weergave van Shelley's eigen levenssituatie is bevredigender dan andere voorgestelde interpretaties.

XV

De godsdienstige bezinning kan niet uitgaan van de natuurkunde – ook niet van haar grenzen – maar door deze bezinning kan de natuurkunde tot teken van het goddelijke worden.

