

**ONDERZOEKINGEN OVER
ADIABATISCHE DEMAGNETISATIE**

D. DE KLERK

1985

**BIBLIOTHEEK
INSTITUUT-LORENTZ**

voor theoretische natuurkunde
Nieuwsteeg 18 - 2311 SB Leiden
Nederland

Kast dissertaties

ONDERZOEKINGEN OVER
ADIABATISCHE DEMAGNETISATIE

1870

1871

1872

1873

1874

ONDERZOEKINGEN OVER ADIABATISCHE DEMAGNETISATIE

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD
VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN
DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN
DEN RECTOR MAGNIFICUS, Mr J. C. VAN OVEN,
HOGLERAAR IN DE FACULTEIT DER RECHTS-
GELEERDHEID, IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN
OP WOENSDAG 7 JULI 1948, DES VOORMIDDAGS
TE 11 UUR

DOOR

DIRK DE KLERK

GEBOREN TE 's GRAVENHAGE



DRIUKKERIJ „LUCTOR ET EMERGO“ – LEIDEN

ONDERZOEKINGEN OVER ADIABATISCHE DEMAGNETISATIE

VERZAMELD EN VERVOLGD DOOR
DR. J. VAN DER WOUDE
IN HET NEDERLANDSCHES
MAGNETISCHES LABORATORIUM
TE ROTTERDAM
IN HET JAAR 1894

DOET

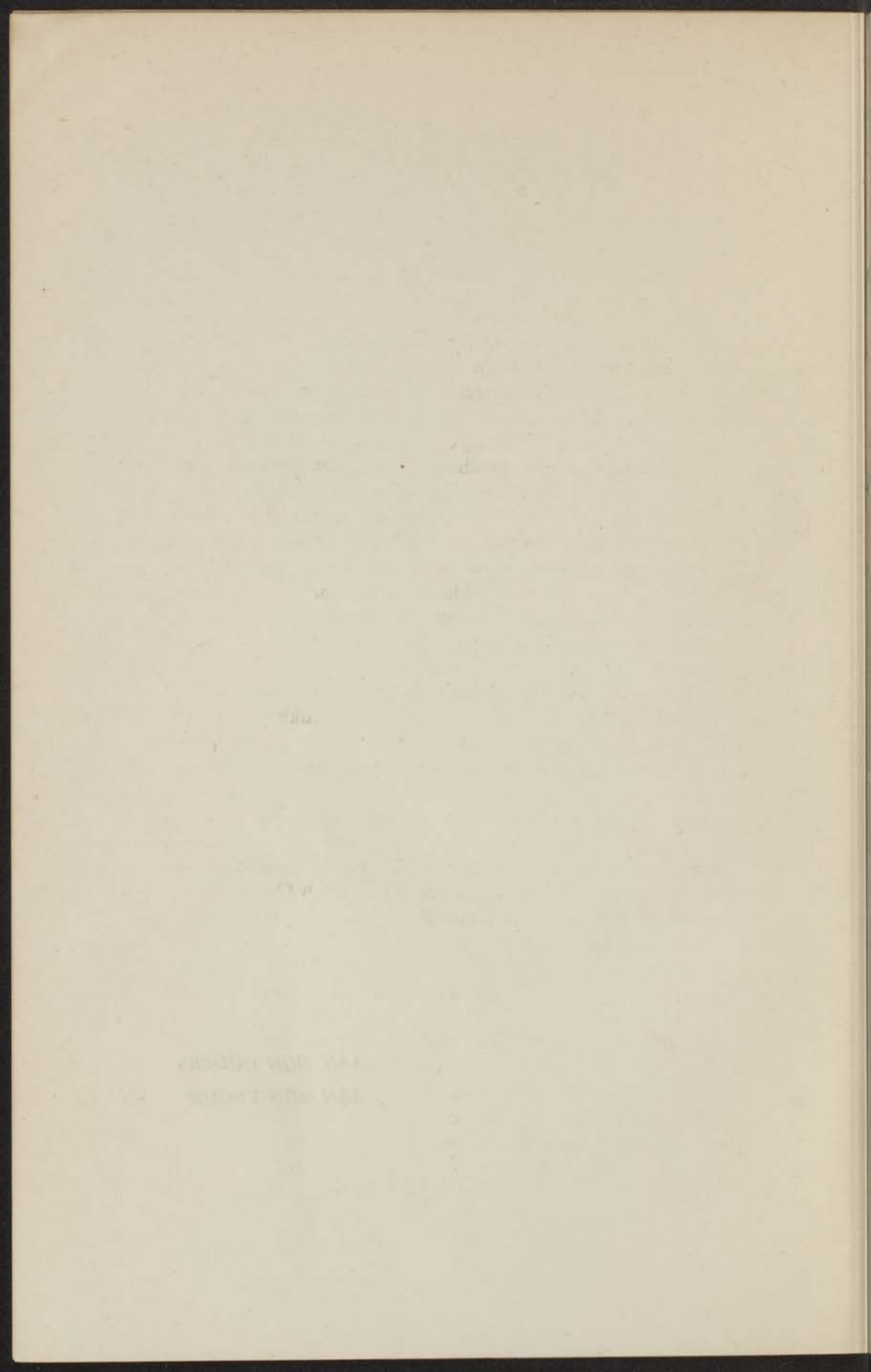
DEK DE WERK
VAN DER WOUDE



ROTTERDAM, DRUK VAN DE WOUDE

AAN MIJN OUDERS

AAN MIJN VROUW



Bij de voltooiing van dit proefschrift stel ik het op prijs, enkele persoonlijke woorden te richten tot allen, die aan het tot stand komen er van hebben bijgedragen.

Hooggeleerde Gorter, hooggeachte promotor, reeds lang voordat een van ons beiden kon vermoeden, dat gij mijn promotor zoudt worden, hebt gij mij eens verteld, dat gij de adiabatische demagnetisatie beschouwde als het interessantste onderzoek, dat in ons land verricht wordt. In de twee jaren, die ik onder Uw leiding mocht werken, heb ik Uw grote stuwkracht en intense belangstelling voor de problemen van het magnetisme leren kennen en waarderen. Gaarne zou ik nog lange tijd van Uw bezielende leiding profiteren.

Hooggeleerde de Haas, ofschoon ik jarenlang formeel als assistent aan U toegevoegd geweest ben, heb ik weinig onder Uw directe leiding gewerkt. Allerm minst wil dit zeggen, dat U op mijn wetenschappelijke vorming geen invloed hebt gehad. Het best kan ik mijn gevoelens jegens U uitdrukken door te herhalen, wat professor Casimir in zijn inaugurele rede over U gezegd heeft: „Gij verstaat als weinig anderen de kunst, op een voor de patiënt nauw merkbare, maar daarom niet minder werkzame wijze, invloed uit te oefenen — een invloed, die men pas gaandeweg beseft.”

Hooggeleerde Casimir, veel heb ik van U geleerd in de eerste jaren van mijn loopbaan op het Kamerlingh Onnes Laboratorium. Uw veelzijdige belangstelling voor problemen van theoretische en experimentele aard bracht mij in kennis met voor mij geheel nieuwe gebieden van de Physica.

Hooggeleerde Kramers, ten zeerste heb ik het op prijs gesteld, dat U bij Uw drukke werkzaamheden in en na de oorlog nog tijd wist te vinden om met mij over de theoretische problemen, die in dit proefschrift ter sprake komen, van gedachten te wisselen. Zonder Uw hulp zouden de paragrafen over de inwendige velden in een kristalpoeder en over het koperkalium-sulfaat nooit tot stand gekomen zijn.

Met grote dankbaarheid denk ik terug aan de tijd, waarin ik mocht werken onder leiding van wijlen professor Wiersma.

Aan hem dank ik de ware liefde voor het experiment. Zijn vroegtijdig heengaan heeft op mij een diepe indruk gemaakt.

Beste Opechowski, het vierde hoofdstuk van dit proefschrift zou nooit in deze vorm tot stand gekomen zijn zonder de belangwekkende discussies, die ik met je mocht voeren over „super-exchange”.

Beste Polder en Steenland, de medewerking, die jullie mij bij een groot aantal heliummetingen hebt verleend en de vele discussies over apparaatconstructies en meetresultaten zijn van essentieel belang geweest voor verschillende gedeelten van dit proefschrift.

Beste van der Marel, voor je assistentie bij de metingen voor het laatste hoofdstuk en bij de grote hoeveelheid rekenwerk, ben ik je zeer dankbaar.

Hooggeachte Heer van Weesel, in onze jarenlange, bijna dagelijkse samenwerking was Uw groot technisch inzicht steeds van onschatbare waarde. Bij alle metingen, die aan dit proefschrift ten grondslag liggen, bent U tegenwoordig geweest, meermalen tot diep in de nacht. Voor dit alles ben ik U ten zeerste erkentelijk.

Hooggeachte Heer Gerritse, een woord van hartelijke dank richt ik tot U voor het vele, vaak zeer moeilijke glasblaaswerk, dat U in de loop der jaren voor mij verricht hebt. Speciaal denk ik hierbij aan het in het vierde hoofdstuk beschreven apparaat.

Met zeer veel genoegen denk ik terug aan de uren, die ik heb doorgebracht in de kring van „Huygens”-vrienden, waarin wetenschap en gezelligheid elkaar in de voor het dispuut zo karakteristieke sfeer afwisselden.

INLEIDING.

Het feit, dat verandering van het in een stof heersend magnetisch veld aanleiding kan geven tot calorische effecten, is reeds lang bekend (Langevin¹), Weiss²). In 1926 gaven Debye³) en Giauque⁴) een methode aan om door gebruikmaking hiervan temperaturen te verkrijgen, ver beneden de laagste, die met vloeibaar helium bereikbaar zijn. De eerste experimentele onderzoeken hierover zijn gedaan in 1933, n.l. te Leiden door de Haas, Wiersma en Kramers, te Berkeley in Californië door Giauque en MacDougall en te Oxford door Simon en Kürti. Later zijn ook metingen verricht te Cambridge. Een volledige lijst van publicaties wordt aan het einde van dit proefschrift gegeven.

In principe komt de methode der adiabatische demagnetisatie hierop neer: Een paramagnetisch zout wordt tussen de polen van een electromagneet gebracht, eerst isotherm gemagnetiseerd en dan adiabatisch gedemagnetiseerd. Vóór het aanzetten van het magneetveld is de orientatie der magnetische momenten in de stof willekeurig. Bij de isotherme magnetisatie treedt een richteffect op. Er ontstaat dus een toestand van grotere ordening, dus van lagere entropie. Wordt nu adiabatisch gedemagnetiseerd, dan blijft de entropie constant. Uiteindelijk ontstaat er dus een toestand, die van de begintoestand thermodynamisch slechts verschilt door een lagere entropie. Dit betekent, dat ook de temperatuur lager is.

De grootte van de bij deze methode optredende temperatuurdaling kan voor elke paramagnetische stof thermodynamisch uitgerekend worden als functie van de begintemperatuur en het magneetveld, indien het magnetisch en calorisch gedrag van het zout bekend zijn. Hierop gaan we in een volgend hoofdstuk nader in.

Het blijkt, dat men met deze methode gemakkelijk een temperatuur van enkele honderdste graden Kelvin kan bereiken — door afpompen van vloeibaar helium komt men onder normale omstandigheden tot ongeveer 1° K. De laagste temperatuur is tot nu toe bereikt door de Haas en Wiersma. Deze werd verkregen met behulp van een mengkristal van chroomkaliumaluin en aluminiumaluin en was zeker lager dan 0.004° K.

Toen experimenteel uitgemaakt was, welke stoffen het meest geschikt zijn om een behoorlijke temperatuurdaling te verkrijgen, kon het onderzoek in verschillende richtingen worden voortgezet: In de eerste plaats moest het mogelijk gemaakt worden, in het nieuw ontsloten gebied nauwkeurige metingen van de absolute temperatuur te doen. Verder moest men een

techniek ontwikkelen om andere stoffen tot de temperatuur van het paramagnetische materiaal mee af te koelen om ook hun eigenschappen in het nieuwe gebied te onderzoeken. Tenslotte was het van belang, na te gaan, hoe men de verkregen temperatuur zo lang mogelijk kon behouden, hoe dus het afgekoelde preparaat het best thermisch geïsoleerd kon worden van zijn omgeving. Deze problemen, die in andere temperatuurgebieden zelden aanleiding geven tot grote moeilijkheden, zullen we hier afzonderlijk beschouwen.

Om nauwkeurige temperatuurmetingen in een bepaald gebied te verrichten gebruikt men gewoonlijk de gasthermometer. Hierop calibreert men de voor dat gebied meest geschikte „secundaire thermometer”, b.v. de weerstand van een metaal of de dampspanning van een vloeistof en gebruikt deze gecalibreerde secundaire thermometer voor de verdere metingen. In het door ons beschouwde temperatuurgebied gaat deze methode niet op omdat bij de voor demagnetisatie gebruikelijke uitgangstemperatuur (ongeveer 1°K) de dampspanning van vloeibaar helium nog slechts enkele tiende millimeters kwikdruk bedraagt en daar beneden zeer snel afneemt. Van meten met een gasthermometer is dus geen sprake meer.

We ontmoeten hier dus een gebied, waarin men voor de temperatuurmeting slechts kan teruggrijpen op de definitie van Kelvin:

$$T = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_\mu}{\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_\mu},$$

waarin λ en μ het parameterkoppel zijn, waardoor het systeem beschreven wordt. Voor elke temperatuurmeting moeten dus twee afzonderlijke metingen verricht worden: een entropiemeting en een bepaling van een hoeveelheid warmte. In sommige gevallen hoeft men de calorische meting niet werkelijk uit te voeren, maar kan men de noodzakelijke gegevens uit theoretische beschouwingen afleiden.

Het blijkt dus, dat een temperatuurmeting in dit gebied een zeer ingewikkeld en tijdrovend werk is. Men beschikt echter over een secundaire thermometer, die verschillende gunstige eigenschappen bezit. De voor demagnetisatie geschikte zouten voldoen nl. aan de wet van Curie, dat wil zeggen, dat bij de temperatuur van vloeibaar helium (tussen 4.2° en 1°K) in lage meetvelden zo'n zout een magnetisch moment krijgt, dat evenredig is met het veld en omgekeerd evenredig met de absolute temperatuur:

$$M = C \frac{H}{T}.$$

C heet de „Curie-constante” van de stof.

Omdat deze wet geldig blijft tot de laagste heliumtemperaturen, extrapoleert men hem en berekent de na demagnetisatie bereikte temperatuur uit de susceptibiliteit $\chi \left(= \frac{M}{H} \right)$. Dus:

$$T = \frac{CH}{M} = \frac{C}{\chi}.$$

De voordelen van deze methode springen direct in het oog: Een susceptibiliteitsmeting kan in enkele seconden verricht worden, de thermometer wordt gevoeliger naarmate de temperatuur lager is en, daar gemeten wordt aan het gedemagnetiseerde zout zelf, treden problemen van warmteoverdracht tussen thermometer en zout niet op. Een nadeel van de susceptibiliteits-thermometer is, dat hij weinig geschikt is om er de temperatuur van andere preparaten mee te meten, daar zijn warmtecapaciteit zeer groot is.

Op theoretische gronden kan men aantonen, dat in het demagnetisatiegebied afwijkingen van de wet van Curie moeten optreden, die groter worden, naarmate de temperatuur lager wordt. Dit betekent, dat bij voldoende lage temperatuur de grootheid $\frac{CH}{M}$ niet meer de temperatuur voorstelt, maar een toestandsparameter die er op een voorlopig onbekende manier mee samenhangt. Omdat deze parameter het grote voordeel heeft, dat hij zeer gemakkelijk experimenteel bepaald kan worden, heeft men hem een naam gegeven. Men noemt hem de „magnetische temperatuur” en duidt hem aan met het symbool T^* . Dus nu is:

$$T^* = \frac{CH}{M} = \frac{C}{\chi}.$$

Op de moeilijkheden, die ontstaan, doordat de op deze manier gedefinieerde T^* nog afhankelijk is van de vorm van het onderzochte preparaat, gaan we in I — § 3 in.

Voor een zout, dat voor demagnetisatiemetingen gebruikt wordt, moet dus het verband tussen de magnetische temperatuur T^* en de thermodynamische temperatuur T bepaald worden. Hiervoor moet men aan zo'n zout dus susceptibiliteitsmetingen doen en deze combineren met entropie- en calorische metingen. Dit noemen wij in het vervolg het „vastleggen van de temperatuurschaal voor een zout”.

Over het warmte-evenwicht in het inwendige van een gedemagnetiseerd preparaat is nog niet veel systematisch onderzoek verricht. Het moet tot stand komen door de temperatuurbeveging der tot het systeem behorende atomen en atoomgroepen. Daar deze afneemt met dalende temperatuur, moet er een gebied komen, waarin geen warmteoverdracht meer plaats vindt,

Het blijkt, dat moeilijkheden van deze soort in het demagnetisatiegebied inderdaad optreden. Boven 0.2°K is het tot stand brengen van een behoorlijk warmtecontact tussen twee vaste stoffen niet zo moeilijk^{5) 6)}. Beneden 0.2°K wordt dit veel lastiger en beneden 0.1°K is men zelfs niet meer zeker van het warmte-evenwicht in een eenkristal van het gedemagnetiseerde zout zelf⁶⁾.

Ook de thermische isolatie tussen het zout en zijn omgeving geeft aanleiding tot enkele moeilijkheden. Ten gevolge van warmtegeleiding via de ohangpunten van het preparaat en via gasresten rondom het zout, en ten gevolge van straling van buitenaf ontstaat een voortdurende warmtestroom naar het zout toe. In de door ons gebruikte opstellingen bedraagt deze ongeveer 25 erg per minuut. In Oxford heeft men een apparaat geconstrueerd, waarin hij is teruggebracht tot één erg per minuut⁷⁾. Bij betrekkelijk hoge temperaturen verdeelt deze warmte zich gelijkmatig over het preparaat. Bij lagere temperaturen echter, waar de warmtegeleiding in het inwendige van het zout zeer slecht wordt, kunnen hierdoor aanzienlijke temperatuurverschillen ontstaan. Dit betekent, dat metingen bij deze temperaturen slechts gedurende een zodanig kort tijdsverloop ononderbroken mogen worden voortgezet, dat de optredende inhomogeniteiten geen merkbare invloed op de uitkomsten kunnen uitoefenen. Bij 0.1°K is dit ongeveer een kwartier, daar beneden wordt het nog korter.

Uit het bovenstaande volgt, dat het meten bij de allerlaagste temperaturen met grote moeilijkheden gepaard gaat. Dit is jammer, omdat juist daar een paar interessante nieuwe verschijnselen optreden: relaxatie en ferromagnetische hysteresis. Hieraan zullen we tot slot van deze inleiding nog enkele woorden wijden.

Bij de laagste voor ons bereikbare temperaturen worden de voor demagnetisatie gebruikte paramagnetische zouten ferromagnetisch^{8) 9)}. Dit gaat gepaard met grote anomalieën in de soortelijke warmte en in de magnetische susceptibiliteit. Ook het verband tussen T en T^* krijgt dus een anomaal verloop. Ofschoon het op zichzelf niets bijzonders is, dat een paramagnetische stof beneden een bepaalde temperatuur, het „Curie-punt”, ferromagnetisch wordt, is het a priori helemaal niet zeker, dat we hier met dezelfde verschijnselen te maken hebben als bij de stoffen, die bij normale temperatuur ferromagnetisme vertonen. Wij weten bijvoorbeeld nog steeds niet zeker, of bij deze zouten het Curie-punt een volkomen vast punt is, of dat het nog afhangt van de vorm van het onderzochte preparaat.

Men kan in dit gebied op een bijzonder eenvoudige manier warmte toevoeren, namelijk door de stof in een magnetisch wisselveld te brengen¹⁰⁾. Het behoeft geen betoog, dat deze methode boven het gebruik van een stookdraad het grote voordeel

heeft, dat de warmtetoever hier homogeen door het hele preparaat plaats vindt, wat juist in een gebied, waar de warmte-uitwisseling zeer slecht is, van groot belang is.

We zullen hier niet nader op deze verschijnselen ingaan. Het is een gebied met een groot aantal interessante problemen en mogelijkheden, waarin men nog veel metingen zal moeten verrichten, voordat men er een behoorlijk inzicht in zal kunnen krijgen.

In het eerste hoofdstuk van dit proefschrift zullen we het een en ander bespreken over de theorie van de demagnetisatie. Het tweede zal handelen over de gebruikte experimentele methoden. In het derde hoofdstuk zullen de resultaten van experimenten over de temperatuurschaal voor enkele ijzer-, chroom- en koperzouten behandeld worden. In het vierde hoofdstuk wordt een experiment besproken, waarin twee zouten in warmte-contact met elkaar gedemagnetiseerd werden. Hierna volgen in het vijfde hoofdstuk enkele resultaten van onderzoekingen bij de laagste temperaturen.

LITERATUUR.

- 1) P. Langevin. Journ. de Chim. Phys. (8), 5, 70, 1904.
- 2) P. Weiss. Journ. de Phys. (6), 2, 161, 1921.
- 3) P. Debye. Ann. d. Phys. 81, 1154, 1926.
- 4) W. F. Giaque. Journ. Am. Chem. Soc. 49, 1864 en 1870, 1927.
- 5) W. J. de Haas, H. B. G. Casimir, G. J. v. d. Berg. Physica 5, 225, 1938, Leiden Comm. 251c.
- 6) N. Kürti, B. V. Rollin, F. Simon. Physica 3, 266, 1936.
- 7) A. H. Cooke, R. A. Hull. Proc. Roy. Soc. London. A-181, 83, 1942.
- 8) N. Kürti, P. Lainé, B. V. Rollin, F. Simon. C. R. 202, 1567, 1936.
- 9) N. Kürti, P. Lainé, F. Simon. C. R. 204, 675, 1937.
- 10) H. B. G. Casimir, W. J. de Haas, D. de Klerk. Physica 6, 365, 1939, Leiden Comm. 256b.

HOOFDSTUK I.

Theorie van de adiabatiscie demagnetisatie.

De theorie van de demagnetisatie willen wij zo beknopt mogelijk bespreken. Een uitgebreide behandeling wordt gegeven in het boekje van Prof. Casimir: „Magnetism and very low temperatures”, waarheen we voor nadere details verwijzen¹⁾.

§ 1. *Het magnetocalorisch effect.*

Om te laten zien, dat adiabatiscie demagnetisatie afkoeling teweeg brengt, gaan we uit van de eerste hoofdwet der thermodynamica, zoals deze meestal in de theorie van het magnetisme gebruikt wordt:

$$TdS = dU - HdM.$$

Door het invoeren van T en H als onafhankelijk veranderlijken en het toepassen van de tweede hoofdwet volgt hieruit:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_T = T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H + H \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T.$$

Substitutie hiervan in de eerste hoofdwet geeft voor een adiabaat ($dS = 0$):

$$\left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H - H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \right\} dT = -T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH.$$

Hierin is $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H$ de soortelijke warmte in een constant uitwendig veld, dus positief. Is dus $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$ negatief, wat in het algemeen het geval is, dan zijn de coëfficiënten van dT en dH in bovenstaande vergelijking beide positief. Een negatieve dH zal dus op een adiabaat ook een negatieve dT veroorzaken*).

Om over de grootte van het verkregen effect iets naders te weten te komen nemen we weer M en T als onafhankelijk variabelen. Uit een beschouwing analoog aan de bovenstaande volgt voor de eerste hoofdwet:

*) Bij de laagste voor ons bereikbare temperaturen blijkt experimenteel (zie hoofdstuk V), dat $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$ positief kan worden. In dat geval gaat de temperatuur, wanneer adiabatiscie tot $H = 0$ gedemagnetiseerd wordt, door een minimum!

$$TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M dT - T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M dM. \quad (1)$$

Beschouw nu de entropie. We gaan bij een temperatuur T_1 isotherm magnetiseren tot een veld H_1 en vervolgens adiabatisch demagnetiseren tot veld nul, waarbij we de temperatuur T_f bereiken. We moeten dan drie toestanden onderscheiden:

de begintoestand:	$(0, T_1)$
de toestand in veld:	(H_1, T_1)
de eindtoestand:	$(0, T_f)$

Het entropieverschil tussen de toestanden $(0, T_1)$ en (H_1, T_1) is volgens (1) gelijk aan:

$$S(0, T_1) - S(H_1, T_1) = \int_0^{H_1} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M dM. \quad (2)$$

Daar het demagnetiseren van (H_1, T_1) naar $(0, T_f)$ adiabatisch plaats vindt, is:

$$S(H_1, T_1) - S(0, T_f) = 0. \quad (2a)$$

$(0, T_1)$ en $(0, T_f)$ zijn beide toestanden in veld nul. Men heeft dus ook de betrekking:

$$S(0, T_1) - S(0, T_f) = \int_{T_f}^{T_1} \frac{c_0}{T} dT, \quad (3)$$

waarin c_0 de soortelijke warmte van het paramagnetische zout in veld nul is. Uit (2), (2a) en (3) volgt:

$$\int_0^{H_1} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M dM = \int_{T_f}^{T_1} \frac{c_0}{T} dT. \quad (4)$$

De onbekende in deze vergelijking is de integratiegrens T_f . Om hem bij gegeven H_1 en T_1 te bepalen moeten we deze beide integralen berekenen.

Het linkerlid levert hierbij meestal weinig moeilijkheden op. We moeten hiervoor bij T_1 het verband tussen M , H en T kennen. Voor de meeste gebruikte stoffen is het experimenteel onderzocht; ook theoretisch is er veel over bekend.

Anders is het met het tweede lid. Hiervoor moet men weten, hoe in het demagnetisatiegebied de soortelijke warmte c_0 van de temperatuur afhangt, wat in het algemeen niet bekend is. Het is ook niet mogelijk, c_0 experimenteel te bepalen, daar men om een soortelijke warmte meting te verrichten de temperatuur moet

kennen. Het is duidelijk, dat dit probleem — het vastleggen van temperaturen in het demagnetisatiegebied — slechts langs indirecte weg kan worden opgelost. Dit kan òf door theoretische beschouwingen, òf door calorische metingen òf door magnetische metingen in uitwendige velden. Bij elk van deze methodes gebruikt men de magnetische temperatuurschaal T^* als hulpparameter.

De eerste methode is dus, dat men voor het onderzochte zout een theoretisch verband legt, zowel tussen c_0 en T als tussen T en T^* . Met behulp hiervan kan men uit de betrekking (4) berekenen, welke waarde van T_f^* men bij gegeven H_1 en T_1 moet bereiken. Dit resultaat kan direct experimenteel gecontroleerd worden. Bij verschillende stoffen is in bepaalde temperatuurgebieden een uitstekende overeenstemming tussen theorie en experiment verkregen. Dit maakt het aannemelijk, dat in die gevallen de theoretisch afgeleide betrekkingen juist waren, dat dus ook het verband tussen T en T^* goed was, dat dus de temperatuurschaal is vastgelegd. Het komt echter ook voor, dat de overeenstemming tussen theorie en experiment slecht is. In dat geval kan men deze methode niet toepassen.

Bij de tweede, de calorische methode kennen we voor het onderzochte zout in de eerste plaats het experimentele verband van H_1 en T_1 met T_f^* . Daar we uit het linkerlid van (4) bij de begintemperatuur in veld de entropie kunnen uitrekenen, weten we ook, hoe S met T^* samenhangt. Nu verrichten we in het demagnetisatiegebied calorische metingen, ook als functie van T^* .

Dat wil zeggen, we bepalen de grootheid $\left(\frac{\partial U}{\partial T^*}\right)_{H=0}$; deze grootheid zouden we c^* kunnen noemen, de soortelijke warmte op de T^* -schaal. We kennen dus nu $S(T^*)$ en $\left(\frac{\partial U}{\partial T^*}\right)_{H=0}$ en daar

$$T = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial T^*}\right)_{H=0}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T^*}\right)_{H=0}}$$

kunnen we hieruit de temperatuur berekenen.

Over de derde methode, die berust op het doen van metingen in magneetvelden, willen we kort zijn. Met behulp van wat eenvoudige thermodynamica kunnen we afleiden:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = - \left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_H,$$

zodat langs een adiabaat geldt:

$$T_0 - T = - \int_H^{H_0} \left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_H dH.$$

Dat wil zeggen, dat als men op enige dicht bij elkaar gelegen adiabaten het moment als functie van het veld meet, zodat men $\left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_H$ als functie van H langs de adiabaat kent, men in elk punt (H, T) van de adiabaat de temperatuur kan uitrekenen, mits men hem in één punt (H_0, T_0) kent. Dit laatste is het geval, want men weet, dat men, als men het beginveld H_1 opzet, weer de begintemperatuur krijgt.

In de volgende paragrafen van dit hoofdstuk zullen we eerst de isotherme magnetisatie en de bijbehorende entropiedaling bij de uitgangstemperatuur bespreken. Vervolgens moeten we een discussie geven over de magneetvelden, die in het paramagnetische materiaal optreden en daarna zullen we ingaan op de theoretische en de calorische methode om de absolute temperatuur te bepalen.

§ 2. De isotherme magnetisatie.

Een ion met in de grondtoestand een totaal impulsmoment $\frac{h}{2\pi}\sqrt{j(j+1)}$ heeft een magnetisch moment $g\mu_B\sqrt{j(j+1)}$. Hierin is μ_B het Bohr-magneton en g de Landé-factor. Wanneer dit moment uitsluitend wordt veroorzaakt door electronenspins en niet door bijdragen van de baan, is $j = s$ en $g = 2^*$). Bij alle door ons onderzochte stoffen is dit in goede benadering het geval, zodat het magnetisch moment $2\mu_B\sqrt{s(s+1)}$ wordt. Brengen we het ion in een niet al te groot uitwendig magneetveld H , dan stelt het zich zo in, dat de projectie van het moment op de veldrichting $2m\mu_B$ wordt, waarin m gelijk kan zijn aan $s, s-1, s-2, \dots, -(s-2), -(s-1), -s$, dus in totaal $2s+1$ mogelijkheden. De door het magneetveld teweeggebrachte energieverandering is $-2m\mu_B H$. Elke waarde van m vertegenwoordigt dus een energietoestand van het ion in het veld H . Heeft men een gram-ion stof, dus N magnetische ionen, dan is elk van deze energietoestanden bezet door een aantal ionen:

$$N \frac{e^{\frac{2m\mu_B H}{kT}}}{\sum_{-s}^{+s} e^{\frac{2m\mu_B H}{kT}}}$$

Dit geldt alleen, als er behalve het veld H geen andere richt-

*) Om verwarring tussen het spinquantumgetal en de entropie te voorkomen duiden we hier, in afwijking van het gewone gebruik, de resulterende quantumgetallen van een atoom aan met kleine letters.

krachten werken. Er mogen dus geen onderlinge magnetische en „exchange“-wisselwerkingen tussen de magnetische ionen bestaan. Ook Stark-effecten ten gevolge van de aanwezigheid van omringende niet-magnetische atoomgroepen op een magnetisch ion mogen niet optreden. Voorlopig nemen we aan, dat dit niet het geval is.

Het totale magnetische moment wordt dus:

$$M = N \frac{\sum_{-s}^{+s} 2m \mu_B e^{2m \frac{\mu_B H}{kT}}}{\sum_{-s}^{+s} e^{2m \frac{\mu_B H}{kT}}}$$

We voeren in $\frac{\mu_B H}{kT} = \alpha$ en delen door de gasconstante R :

$$\frac{M}{R} = \frac{\mu_B}{k} \frac{\sum_{-s}^{+s} 2m e^{2m \alpha}}{\sum_{-s}^{+s} e^{2m \alpha}}$$

wat te herleiden is tot:

$$\frac{M}{R} = \frac{\mu_B}{k} [(2s+1) \coth(2s+1)\alpha - \coth\alpha] = \frac{\mu_B}{k} B(s)$$

B heet een Brillouin-functie.

Voor lage waarden van α kunnen we dit ontwikkelen tot:

$$\frac{M}{R} = \frac{4}{3} \frac{\mu_B}{k} s(s+1) \alpha = \frac{C}{R} \frac{H}{T}$$

Dit is de vroeger besproken wet van Curie. De Curie-constante C voldoet aan:

$$\frac{C}{R} = \frac{4}{3} \frac{\mu_B^2}{k^2} s(s+1)$$

Met behulp van de Brillouin-functie kunnen we de formule voor de entropie van een gram-ion stof in een magneetveld afleiden. Deze voldoet aan:

$$S = - \int \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M dM = - \int \frac{H}{T} dM$$

$$\text{of:} \quad \frac{S}{R} = - \int \alpha dB = - \alpha B + \int B d\alpha,$$

wat na invulling van B te herleiden is tot:

$$\frac{S}{R} = \alpha \coth \alpha - (2s + 1) \alpha \coth (2s + 1) \alpha + \ln \sinh (2s + 1) \alpha - \ln \sinh \alpha.$$

Dit is de betrekking voor de entropie in een magneetveld.

Voor $\alpha = 0$ gaat hij over in $\frac{S}{R} = \ln (2s + 1)$, wat overeenkomt met een gelijke bezetting van de $2s + 1$ mogelijke energietoestanden. Voor kleine α kan men ontwikkelen:

$$\frac{S}{R} = \ln (2s + 1) - \frac{2}{3} s(s + 1) \alpha^2.$$

In lage velden is dus de entropievermindering evenredig met $\left(\frac{H}{T}\right)^2$.

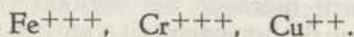
Voor zeer hoge waarden van α nadert $\frac{S}{R}$ tot nul. Dan komen alle magnetische ionen in de laagste energietoestand.

De in dit proefschrift besproken metingen zijn gedaan met de volgende stoffen:

ijzerammoniumaluin	$\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
chromkaliumaluin	$\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
chromnitraat	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
koperkaliumsulfaat	$\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

en een met aluminiumaluin sterk verdund chromaluin.

De onderzochte magnetische ionen zijn dus:



Ze behoren alle tot de ijzergroep en hun magnetische momenten worden uitsluitend veroorzaakt door onderling evenwijdig gerichte electronenspins, waarvan de aantallen per ion respectievelijk 5, 3 en 1 bedragen (dus $s = 5/2, 3/2, 1/2$). Onderlinge wisselwerkingen tussen de ionen en electrostatische velden ten gevolge van de omliggende atoomgroepen treden in deze zouten wel op, maar hun invloeden zijn zo zwak, dat we ze voor de berekening van de magnetisatie-entropie bij de begintemperatuur buiten beschouwing kunnen laten. We mogen dus de hierboven afgeleide betrekkingen op deze stoffen toepassen.

§ 3. Ontmagnetisatiecorrecties en magnetische wisselwerking.

In de in het voorgaande afgeleide Curie-wet $M = C \frac{H}{T}$ is H het werkelijke magneetveld, dat richtend werkt op de magnetische ionen van de stof. Dit is niet gelijk aan het veld, dat bij

afwezigheid van het paramagnetische preparaat door een solenoïde of een magneet in de lege ruimte wordt opgewekt. Om het verschil te kunnen berekenen voeren we de volgende veldgrootheden in:

$H_{\text{uitw.}}$ = het veld, dat in de ruimte heerst, als het paramagnetische materiaal niet aanwezig is.

$H_{\text{inw.}}$ = het gemiddelde inwendige veld, dat in het zout heerst.

$H_{\text{loc.}}$ = het gemiddelde veld, dat richtend werkt op de magnetische ionen van het zout.

Het magnetisch moment van de stof per kubieke centimeter stellen we σ . Dan zouden we drie susceptibiliteiten kunnen invoeren, ook alle per cc.:

$$\chi_1 = \frac{\sigma}{H_{\text{uitw.}}}$$

$$\chi = \frac{\sigma}{H_{\text{inw.}}}$$

$$\chi_0 = \frac{\sigma}{H_{\text{loc.}}}$$

De permeabiliteit wordt gedefinieerd door:

$$\mu = 1 + 4\pi\chi.$$

Brengt men een stuk paramagnetisch materiaal in een homogeen veld, dan wordt hierdoor het verloop van de krachtlijnen veranderd, waardoor de homogeniteit van het veld te niet wordt gedaan. Wanneer de paramagnetische stof een willekeurige vorm heeft, is het in het algemeen niet mogelijk, het veldpatroon exact uit te rekenen. Er is echter een geval, waarin dit wel kan en waarin de uitkomst ook bijzonder eenvoudig is: Als men de stof de vorm van een ellipsoïde geeft, blijkt, dat buiten de stof op het homogene veld een dipoolveld gesuperponeerd wordt en dat het veld binnenin juist weer homogeen wordt. De verhouding tussen het inwendige veld en het oorspronkelijke veld en de hoek tussen deze beide zijn afhankelijk van de assenverhouding van de ellipsoïde en van de hoeken tussen de assen en de veldrichting. Alle in dit proefschrift beschreven metingen zijn daarom verricht aan preparaten in de vorm van langwerpige omwentelingsellipsoïdes of bollen. Bij een omwentelingsellipsoïde in een veld evenwijdig aan een as is het verschil tussen $H_{\text{inw.}}$ en $H_{\text{uitw.}}$ evenredig met de magnetisatie van de stof per volume-eenheid:

$$H_{\text{inw.}} = H_{\text{uitw.}} - \varepsilon\sigma,$$

waarin ε berekend kan worden met behulp van de vergelijkingen van Maxwell. Voor een langwerpige ellipsoïde in een veld in de richting van de lange as voldoet hij aan:

$$\varepsilon = 4\pi \frac{1 - e^2}{e^2} \left[\frac{1}{2e} \ln \frac{1 + e}{1 - e} - 1 \right].$$

Hierin stelt e de excentriciteit van de ellipsoïde voor. Men noemt $\varepsilon\sigma$ het ontmagnetiserende veld en ε de ontmagnetisatie-coëfficiënt van de ellipsoïde. Voor een oneindig lange cylinder is $\varepsilon = 0$. Dat betekent, dat in dit geval het veld binnen de stof gelijk is aan dat er buiten. Voor een bol is $\varepsilon = \frac{4}{3}\pi$.

Hiermede is het verband gelegd tussen $H_{\text{uitw.}}$ en $H_{\text{inw.}}$. De volgende stap is veel moeilijker. Het verschil tussen $H_{\text{inw.}}$ en $H_{\text{loc.}}$ is een gevolg van de onderlinge wisselwerking tussen de magnetische ionen. Men kan dus zeggen, dat het veld, dat op een bepaald ion werkt, uit twee componenten bestaat. De eerste is het bovenbesproken veld $H_{\text{inw.}}$ en de tweede wordt geleverd door bijdragen van de omringende magnetische ionen. Tot nu toe is het niet gelukt, deze laatste component exact uit te rekenen. Er zijn echter drie benaderingen voor gegeven, resp. door Lorentz, Onsager en Van Vleck, die we achtereenvolgens zullen bespreken.

Lorentz²⁾ beschouwde deeltjes met gelijke en evenwijdig gerichte magnetische momenten, een geval, dat gerealiseerd kan zijn bij de z.g. „geïnduceerde dipolen”. Hij sloeg een bol om het beschouwde ion, die groot was ten opzichte van de afmetingen der deeltjes en berekende de bijdragen van de materie buiten en binnen de bol afzonderlijk. De materie buiten de bol vatte hij op als een homogeen medium met magnetisatie σ per volume-eenheid. Hij liet zien, dat de bijdrage hiervan tot het magnetisch veld ter plaatse van het beschouwde ion gelijk was aan $\frac{4}{3}\pi\sigma$. De bijdrage van de materie binnen de bol moest over alle ionen gesommeerd worden. De uitkomst is afhankelijk van de onderlinge schikking der ionen. Lorentz toonde aan, dat in het geval van een willekeurige verdeling over de ruimte (dus b.v. de over de tijd gemiddelde waarde bij een gas) en in het geval van een kubisch rooster deze bijdrage nul is. In dit geval geldt dus:

$$H_{\text{loc.}} = H_{\text{inw.}} + \frac{4}{3}\pi\sigma.$$

Voor een ellipsoïde van kubische structuur levert de theorie van Lorentz dus:

$$H_{\text{loc.}} = H_{\text{uitw.}} + \left(\frac{4}{3}\pi - \varepsilon\right)\sigma.$$

Als we voor de Curie-constante per volume-eenheid C' schrijven, gaat de definitie van de magnetische temperatuur:

$$\sigma = C' \frac{H_{\text{loc.}}}{T^*} \quad (1)$$

in de theorie van Lorentz over in:

$$\sigma = C' \frac{H_{\text{uitw.}} + (\frac{4}{3}\pi - \epsilon)\sigma}{T^*}$$

of

$$\sigma = \frac{C' H_{\text{uitw.}}}{T^* - \Delta}, \quad (2)$$

waarin

$$\Delta = (\frac{4}{3}\pi - \epsilon)C'.$$

Indien we een bolvormig paramagnetisch preparaat hebben is $\epsilon = \frac{4}{3}\pi$ dus $\Delta = 0$. Dan is $H_{\text{uitw.}} = H_{\text{loc.}}$ en

$$\sigma = \frac{C' H_{\text{uitw.}}}{T^*}. \quad (3)$$

In de eerste tijd van het demagnetisatie-onderzoek heeft men de formule (3) ook toegepast voor niet bolvormige preparaten.

Bij een gegeven waarde van $\frac{\sigma}{H_{\text{loc.}}}$ hing dan de gevonden waarde voor T_f^* nog af van de vorm van de onderzochte stof. Alleen voor een bol kreeg men de „goede” T^* . Om die reden heeft men op voorstel van Simon³⁾ de uit formule (1) berekende magnetische temperatuur wel aangeduid met $T^{(*)}$, zodat we kunnen schrijven:

$$\sigma = \frac{C' H_{\text{uitw.}}}{T^*} = \frac{C' H_{\text{loc.}}}{T^{(*)}} = \frac{C' H_{\text{uitw.}}}{T^{(*)} - \Delta}.$$

De grootheid:

$$T^{(*)} = T^* + \Delta$$

noemt men de „op een bol herleide magnetische temperatuur”. In het vervolg van de paragraaf zullen we het onderscheid tussen T^* en $T^{(*)}$ scherp blijven maken. Later zullen we steeds stilzwijgend aannemen, dat de magnetische temperatuur op een bol is herleid en deze met T^* aanduiden.

Nu komen we aan de theorie van Onsager.

Onsager⁴⁾ wees er op, dat men voor $H_{\text{loc.}}$ niet moet nemen het veld, dat ter plaatse van het beschouwde ion heerst, maar het veld, dat daar zou heersen, als het ion er niet was. Door zijn aanwezigheid brengt het ion namelijk in zijn omgeving een polarisatietoestand teweeg en deze is weer oorzaak van een gedeelte van het veld ter plaatse van het ion. Men noemt dit het „reactieveld” van het ion. Daar dit reactieveld geen

richtende werking op het ion uitoefent, moeten we het in H_{loc} niet mee berekenen. Onsager moest dus een rooster van magnetische ionen aannemen, waaruit er één ontbrak, en het veld ter plaatse van het ontbrekende ion uitrekenen. Als benadering verving hij de materie door een continuum met permeabiliteit μ (waarin $\mu = 1 + 4\pi\chi = 1 + 4\pi \frac{\sigma}{H_{inw.}}$) en bracht daarin een bolvormige holte aan ter grootte van het ion. Met behulp van de vergelijkingen van Maxwell kan men bewijzen, dat het veld in de holte voldoet aan:

$$H_{loc.} = \frac{3\mu}{2\mu + 1} H_{inw.},$$

waaruit afgeleid kan worden:

$$H_{loc.} = H_{inw.} \frac{H_{inw.} + 4\pi\sigma}{H_{inw.} + \frac{8}{3}\pi\sigma},$$

zodat nu het verband tussen T^* en $T^{(*)}$ voldoet aan:

$$T^{(*)} = \frac{(T^* - \varepsilon C')(T^* + (4\pi - \varepsilon)C')}{T^* + (\frac{8}{3}\pi - \varepsilon)C'}.$$

Dit kunnen we ook schrijven in de vorm:

$$T^{(*)}_{Ons} = \frac{(T^{(*)}_{Lor} - \frac{4}{3}\pi C')(T^{(*)}_{Lor} + \frac{8}{3}\pi C')}{T^{(*)}_{Lor} + \frac{4}{3}\pi C'} \quad (4)$$

en voor niet te lage temperaturen kunnen we ontwikkelen:

$$T^{(*)}_{Ons} = T^{(*)}_{Lor} \left\{ 1 - \frac{3}{9} \pi^2 \left(\frac{C'}{T^{(*)}_{Lor}} \right)^2 \right\}.$$

Van Vleck⁵⁾ heeft geprobeerd, de magnetische wisselwerking tussen de ionen werkelijk uit te rekenen. Daar het niet mogelijk was, dit probleem exact op te lossen, ontwikkelde hij de toestandssom in een reeks naar machten van $\frac{1}{T}$. Zo kon hij de invloed van de eerste termen op de susceptibiliteit afzonderlijk berekenen. Hij voerde in:

$$\eta = \frac{1}{12} \left[1 + \frac{3}{8j(j+1)} \right] Q,$$

waarin

$$Q = 2N_0^{-2} \sum_{j \neq i} r_{ij}^{-6}.$$

N_0 is het aantal ionen per volume-eenheid en r_{ij} de afstand tus-

sen het i^e en het j^e ion. Voor een vlakgecenterd kubisch rooster is $Q = 12 \times 1.20$. Voor $j = 5/2, 3/2, 1/2$ is dus respectievelijk $\eta = 1.25, 1.32$ en 1.80 . Voor het verband tussen $H_{\text{inw.}}$ en $H_{\text{loc.}}$ kreeg Van Vleck dan:

$$H_{\text{inw.}} = H_{\text{loc.}} - \frac{4}{3} \pi \sigma + \frac{12 \eta \sigma^2}{H_{\text{loc.}}},$$

waaruit voor niet al te lage temperaturen volgt:

$$T^{(*)}_{\text{v.vl}} = T^{(*)}_{\text{Lor}} \left\{ 1 - 12 \eta \left(\frac{C'}{T^{(*)}_{\text{Lor}}} \right)^2 \right\}.$$

De coëfficiënt 12η in de formule van Van Vleck varieert in onze gevallen van 15 tot 22. In de formule van Onsager kregen we $32/9 \pi^2$, dus ongeveer 35. De formule van Van Vleck geeft dus resultaten, die tussen die van Lorentz en Onsager in liggen.

Bij vrij hoge temperaturen geven alle drie formules dezelfde uitkomst voor $T^{(*)}$. Deze zal waarschijnlijk vrij goed zijn. Bij lagere temperaturen gaan de resultaten onderling verschillen en dan is het moeilijk te zeggen, welke methode de beste uitkomsten geeft. Lorentz en Onsager gebruiken tamelijk ruwe benaderingsmethoden en Van Vleck geeft alleen de eerste termen van een reeks, die bij lage temperaturen slechts langzaam convergeert. Het enige, wat wij kunnen zeggen, is, dat bij gebruik van de formule van Lorentz de afwijkingen tussen de berekende en de ware $T^{(*)}$ ongeveer van dezelfde orde van grootte zullen zijn als de verschillen, die Lorentz en Onsager onderling geven.

Tot nu toe is steeds stilzwijgend verondersteld, dat we te doen hebben met een homogene ellipsoïde van paramagnetisch materiaal, dus bijvoorbeeld met een geslepen eënkristal. Een gedeelte van de metingen werd echter verricht aan een glazen ellipsoïde, gevuld met kleine kristalletjes. We zullen dus nog enkele woorden moeten wijden aan het ontmagnetiserende veld van een „poeder”. Dit is weer een gebied, waarop het praktisch onmogelijk is, exacte formules te geven. We beperken ons tot de behandeling van een zeer eenvoudig voorbeeld: een ellipsoïde, gevuld met bolvormige kristalletjes. We nemen aan, dat de bolletjes zeer klein zijn ten opzichte van de ellipsoïde, maar dat elk bolletje een groot aantal magnetische ionen bevat.

Over dit geval is het eerst gerekend door Breit⁶). We behandelen het hier in twee stappen: de macrotoestand, die handelt over de ellipsoïde met bolletjes, en de microtoestand, waarbij gesproken wordt over de magnetische ionen van één bolletje. We hebben dan te maken met de volgende zes veldgrootheden:

- $H_{uitw.}^{macr.}$ = het veld, waarin de ellipsoïde staat.
 $H_{inw.}^{macr.}$ = het inwendige veld in de ellipsoïde.
 $H_{loc.}^{macr.}$ = het veld, dat op de bolletjes werkt.
 $H_{uitw.}^{micr.}$ = het veld, waarin een bolletje staat.
 $H_{inw.}^{micr.}$ = het inwendige veld in een bolletje.
 $H_{loc.}^{micr.}$ = het veld, dat op de ionen van een bolletje werkt.

Dan is:

$$H_{loc.}^{macr.} = H_{uitw.}^{micr.} \quad (5)$$

Verder stellen we σ het moment per volume-eenheid van de paramagnetische stof zelf en f de „vulfactor” van de ellipsoïde, dat wil zeggen, de fractie, die met zout gevuld is. Het moment per volume-eenheid van de ellipsoïde is dus $f\sigma$.

Voor de microtoestand gelden dezelfde formules, die we in het voorafgaande voor massieve preparaten hebben afgeleid. Daar wij met bolletjes te maken hebben is $\varepsilon = \frac{4}{3}\pi$, zodat wij krijgen:

$$H_{inw.}^{micr.} = H_{uitw.}^{micr.} - \frac{4}{3}\pi\sigma \quad (6)$$

Voor het verband tussen $H_{inw.}^{micr.}$ en $H_{loc.}^{micr.}$ geeft de formule van Lorentz:

$$H_{loc.}^{micr.} = H_{inw.}^{micr.} + \frac{4}{3}\pi\sigma \quad (7)$$

en die van Onsager:

$$H_{loc.}^{micr.} = H_{inw.}^{micr.} \frac{H_{inw.}^{micr.} + 4\pi\sigma}{H_{inw.}^{micr.} + \frac{8}{3}\pi\sigma} \quad (8)$$

De theorie van Van Vleck laten we in het vervolg buiten beschouwing.

Nu komen wij tot de macrotoestand. Stel ε de ontmagnetisatiecoëfficiënt van de ellipsoïde; het moment per cc. is $f\sigma$, dus $H_{inw.}^{macr.}$ voldoet aan:

$$H_{inw.}^{macr.} = H_{uitw.}^{macr.} - \varepsilon f\sigma \quad (9)$$

$H_{loc.}^{macr.}$ is het veld, waaraan de bolletjes hun magnetisch moment te danken hebben. Daar de bolletjes geen permanent moment bezitten, ontstaat hun magnetisatie door de inducerende werking van $H_{loc.}^{macr.}$. Wij moeten dus nu het gehele veld in rekening brengen inclusief het reactieveld. Sla om één van de kristalletjes een bol, die een groot aantal bolletjes bevat, maar toch

klein is ten opzichte van de ellipsoïde. De materie buiten deze bol zal tot $H_{loc.}^{macr.}$ een bijdrage leveren ter grootte van $\frac{4}{3}\pi f\sigma$. De materie binnen de bol vormt een willekeurig over de ruimte verdeeld stelsel van geïnduceerde dipolen. Als al hun momenten gelijk zijn en evenwijdig staan, hebben we een geval, waarvoor Lorentz bewees, dat ze geen bijdrage leveren tot het veld ter plaatse van het centrale ion. In dit geval krijgen we de betrekking:

$$H_{loc.}^{macr.} = H_{inw.}^{macr.} + \frac{4}{3}\pi f\sigma.$$

Substitutie van (5) en (6) levert:

$$H_{inw.}^{micr.} = H_{inw.}^{macr.} - \frac{4}{3}\pi(1-f)\sigma, \quad (10)$$

een formule, die ook reeds door Breit is afgeleid. Substitueren we hierin (9) en passen we voor de microtoestand de theorie van Lorentz toe, dan krijgen we de betrekking:

$$H_{loc.}^{micr.} = H_{uitw.}^{macr.} + (\frac{4}{3}\pi - \epsilon)f\sigma.$$

Aangezien nu geldt:

$$T^* = \frac{C' H_{uitw.}^{macr.}}{\sigma} \quad \text{en} \quad T^{(*)} = \frac{C' H_{loc.}^{micr.}}{\sigma},$$

krijgen wij:

$$T^{(*)}_{LL} = T^* + (\frac{4}{3}\pi - \epsilon)fC'.$$

De eerste index van $T^{(*)}$ slaat op de macrotoestand, de tweede op de microtoestand. Wij krijgen dus dezelfde formule als bij een massief kristal, maar moeten de temperatuurcorrectie Δ vermenigvuldigen met de vulfactor van de ellipsoïde.

Wij kunnen nu ook in de microtoestand de theorie van Onsager toepassen. In dat geval moeten we in (10) niet (7) maar (8) substitueren, zodat we krijgen:

$$H_{loc.}^{micr.} = \frac{(H_{uitw.}^{macr.} + (\frac{4}{3}\pi - \epsilon)f\sigma - \frac{4}{3}\pi\sigma)(H_{uitw.}^{macr.} + (\frac{4}{3}\pi - \epsilon)f\sigma + \frac{8}{3}\pi\sigma)}{H_{uitw.}^{macr.} + (\frac{4}{3}\pi - \epsilon)f\sigma + \frac{4}{3}\pi\sigma},$$

waaruit wij kunnen afleiden:

$$T^{(*)}_{LO} = \frac{(T^{(*)}_{LL} - \frac{4}{3}\pi C')(T^{(*)}_{LL} + \frac{8}{3}\pi C')}{T^{(*)}_{LL} + \frac{4}{3}\pi C'}.$$

Deze betrekking heeft dezelfde vorm als die voor een massief kristal.

In het bovenstaande zijn we er van uitgegaan, dat de magnetische momenten van alle bolletjes evenwijdig gericht en gelijk zijn. Dit zou waar zijn, als alle bolletjes even groot waren en

als ze betrekkelijk ver van elkaar verwijderd waren. Voor een in elkaar gestampt poeder is dit zeker niet het geval. Daarom zullen we de macrotoestand nog eens uitrekenen volgens een schema, dat aansluit bij de door Onsager gegeven benadering⁶⁾. Wij stellen een kristalletje van het poeder voor als een bolletje met vulfactor één, ingebed in een continu medium met vulfactor f . Wij voeren in:

$$\mu_{\text{micr.}} = 1 + 4\pi \frac{\sigma}{H_{\text{inw.}}^{\text{micr.}}}$$

en:

$$\mu_{\text{macr.}} = 1 + 4\pi f \frac{\sigma}{H_{\text{inw.}}^{\text{macr.}}}$$

en kunnen dan direct de stap van $H_{\text{inw.}}^{\text{macr.}}$ naar $H_{\text{inw.}}^{\text{micr.}}$ maken. Uit de vergelijkingen van Maxwell volgt:

$$H_{\text{inw.}}^{\text{micr.}} = \frac{3\mu_{\text{macr.}}}{2\mu_{\text{macr.}} + \mu_{\text{micr.}}} H_{\text{inw.}}^{\text{macr.}}$$

Substitueren wij hierin de bovenstaande betrekkingen voor $\mu_{\text{micr.}}$ en $\mu_{\text{macr.}}$, dan krijgen wij:

$$H_{\text{inw.}}^{\text{micr.}} = \frac{H_{\text{inw.}}^{\text{macr.}} + 4\pi f\sigma - \frac{4}{3}\pi\sigma}{H_{\text{inw.}}^{\text{macr.}} + \frac{8}{3}\pi f\sigma} H_{\text{inw.}}^{\text{macr.}} \quad (11)$$

Deze formule komt nu in de plaats van (10).

Het lijkt niet erg vruchtbaar, hierin voor de microtoestand de formule (7) van Lorentz in te vullen. Doen we dit toch, en substitueren we ook (9), dan krijgen wij:

$$H_{\text{loc.}}^{\text{micr.}} = \frac{H_{\text{uitw.}}^{\text{macr.}} - \varepsilon f\sigma}{H_{\text{uitw.}}^{\text{macr.}} - \varepsilon f\sigma + \frac{8}{3}\pi f\sigma} \left\{ H_{\text{uitw.}}^{\text{macr.}} - \varepsilon f\sigma + 4\pi f\sigma + \frac{\frac{3}{2}\pi^2 f\sigma^2}{H_{\text{uitw.}}^{\text{macr.}} - \varepsilon f\sigma} \right\},$$

waaruit wij kunnen afleiden:

$$T_{\text{OL}}^{(*)} = \frac{T_{\text{LL}}^{(*)} - \frac{4}{3}\pi fC'}{T_{\text{LL}}^{(*)} + \frac{4}{3}\pi fC'} \left\{ T_{\text{LL}}^{(*)} + \frac{8}{3}\pi fC' + \frac{\frac{3}{2}\pi^2 fC'^2}{T_{\text{LL}}^{(*)} - \frac{4}{3}\pi fC'} \right\}.$$

Deze uitdrukking lijkt enigszins op die voor $T_{\text{LO}}^{(*)}$, hij bevat echter een correctieterm en verder is C' vervangen door fC' .

Nu moeten wij weer in de microtoestand de theorie van Onsager gaan toepassen. Wij moeten dus (11) in (8) substitueren en (9) toepassen. Het resultaat is zeer ingewikkeld. Het beste kunnen we het schrijven in de vorm:

$$H_{loc.}^{micr.} = \frac{H_{uitw.}^{macr.} - \varepsilon f \sigma}{H_{uitw.}^{macr.} - \varepsilon f \sigma + \frac{8}{3} \pi f \sigma} \times \left\{ \frac{H_{uitw.}^{macr.} - \varepsilon f \sigma + 4\pi f \sigma - \frac{\frac{3}{9} \pi^2 (1-f) \sigma^2}{H_{uitw.}^{macr.} - \varepsilon f \sigma + \frac{4}{3} \pi \sigma + \frac{\frac{1}{9} \pi^2 f \sigma^2}{H_{uitw.}^{macr.} - \varepsilon f \sigma + 4\pi f \sigma}}}{H_{uitw.}^{macr.} - \varepsilon f \sigma + \frac{4}{3} \pi \sigma + \frac{\frac{1}{9} \pi^2 f \sigma^2}{H_{uitw.}^{macr.} - \varepsilon f \sigma + 4\pi f \sigma}} \right\}$$

waaruit wij kunnen afleiden:

$$T^{(*)}_{OO} = \frac{T^{(*)}_{LL} - \frac{4}{3} \pi f C'}{T^{(*)}_{LL} + \frac{4}{3} \pi f C'} \times \left\{ \frac{T^{(*)}_{LL} + \frac{8}{3} \pi f C' - \frac{\frac{3}{9} \pi^2 (1-f) C'^2}{T^{(*)}_{LL} + \frac{4}{3} \pi (1-f) C' + \frac{\frac{1}{9} \pi^2 f C'^2}{T^{(*)}_{LL} + \frac{8}{3} \pi f C'}}}{T^{(*)}_{LL} + \frac{4}{3} \pi (1-f) C' + \frac{\frac{1}{9} \pi^2 f C'^2}{T^{(*)}_{LL} + \frac{8}{3} \pi f C'}} \right\}$$

Deze betrekking heeft dezelfde vorm als $T^{(*)}_{OL}$. De correctieterm is iets gecompliceerder; hij is van dezelfde orde van grootte als bij $T^{(*)}_{OL}$, heeft echter het tegengestelde teken.

De hier gegeven uitdrukking voor $T^{(*)}_{OO}$ stelt waarschijnlijk het beste tot nu toe gegeven verband tussen T^* en $T^{(*)}$ voor een poeder voor; hij is echter ook het meest gecompliceerd. Bij niet te lage temperatuur kan men de correctieterm weglaten. In het geval van chroomaluin bleek de laagste T^* die wij bereiken konden van de orde van $\frac{4}{3} \pi C'$ te zijn. Dit betekent, dat we dan nog wel de breuk in de noemer van de correctieterm mogen verwaarlozen.

De theorie van Van Vleck lieten we in het bovenstaande geheel buiten beschouwing, daar toepassing hiervan in de microtoestand geen zin heeft als Lorentz of Onsager in de macrotoestand is gebruikt. Wij zouden in dat geval voor de macrotoestand de wisselwerking tussen de bolletjes exact moeten uitrekenen. Voor een groot aantal tegen elkaar liggende bolletjes van sterk uiteenlopende grootte is dit probleem echter nog niet opgelost.

Wij merkten reeds eerder op, dat men bij de temperaturen, waar de uitkomsten van de formules van Lorentz, Onsager en Van Vleck van elkaar gaan verschillen, moeilijk kan voorspellen, welke de beste resultaten geeft. Het is voor de door ons onderzochte zouten nog niet goed mogelijk, conclusies te trekken uit experimentele gegevens. Daarom hebben wij ons er in onze experimenten in het algemeen toe beperkt, de magnetische temperaturen te berekenen met de formule van Lorentz. Metingen van Van Dijk aan gadoliniumsulfaat⁷⁾ wijzen er op, dat bij niet al te lage temperaturen de formules van Onsager en Van Vleck voor deze stof wel iets betere uitkomsten geven dan de formule van Lorentz.

§ 4. *Invloed van elektrische en magnetische wisselwerking op de soortelijke warmte en de susceptibiliteit.*

In § 2 namen we aan, dat de energietoestand van een magnetisch ion, als het zich niet in een uitwendig magneetveld bevindt, $(2s + 1)$ -voudig ontaard is. Dit is niet geheel juist. In werkelijkheid zijn er twee oorzaken, waardoor deze ontaarding wordt opgeheven.

Elk magnetisch ion is in het kristalrooster omgeven door een aantal niet-magnetische atoomgroepen. In de door ons bestudeerde zouten zijn dit in de eerste plaats kristalwatermoleculen. Deze veroorzaken ter plaatse van het magnetische ion een inhomogeen elektrisch veld. Hierdoor ontstaat een Stark-effect, waardoor de ontaarding van de grondtoestand van het ion gedeeltelijk wordt opgeheven.

Bovendien ondervindt elk ion, ook bij afwezigheid van een uitwendig veld, de magnetische wisselwerking met zijn buurionen, hetgeen men kan beschrijven door een verbreding van het grondniveau, waardoor ook de laatste ontaarding van het grondniveau wordt opgeheven.

Deze niveausplitsingen, waarvan de theorie voor de voor demagnetisatie gebruikte zouten uitvoerig gediscussieerd is door Hebb en Purcell, veroorzaken anomalieën in de soortelijke warmte en de susceptibiliteit⁸⁾. In het heliumgebied is hun invloed nog bijna geheel te verwaarlozen, maar in de buurt van 0.1°K zijn ze van alles overheersend belang. Daar de bijdragen tot de soortelijke warmte in eerste benadering als additief beschouwd kunnen worden mogen wij zeggen, dat de soortelijke warmte der door ons onderzochte zouten uit drie componenten bestaat: In de eerste plaats de normale soortelijke warmte van het kristalrooster, die volgens Debye evenredig is met T^3 . Hierop gesuperponeerd zijn de bijdragen van het Stark-effect en de magnetische wisselwerking. Deze hebben beide de vorm van een „piekfunctie”, dat wil zeggen, ze vertonen een vrij scherp maximum en nemen aan beide zijden hiervan snel af tot nul. Bij de elektrische soortelijke warmte ligt het maximum voor de onderzochte zouten een of enkele tiende graden boven het absolute nulpunt. Bij de magnetische soortelijke warmte ligt het bij enkele honderdste graden. Bij diezelfde temperaturen worden ook de afwijkingen van de wet van Curie belangrijk. Wij moeten nu aan de elektrische en de magnetische splitsing van het grondniveau elk afzonderlijk enkele woorden wijden.

De theoretische behandeling van de invloed van de elektrische splitsing op de soortelijke warmte en de susceptibiliteit is in principe eenvoudig: het is een probleem, dat zich slechts met één ion bezighoudt. Het is dan ook mogelijk, hiervoor exacte formules af te leiden. Een groot bezwaar is echter, dat de uitkomst sterk afhankelijk is van de onderlinge schikking van de

niet-magnetische atoomgroepen rondom het magnetische ion; zo sterk, dat het onmogelijk is, hierover langs Röntgenografische weg voldoende nauwkeurige gegevens te verkrijgen.

Als voorbeeld noemen we het chroomaluin. Het Cr^{+++} -ion is hierin omgeven door zes moleculen kristalwater, die er volgens het structuur-onderzoek in een octaeder omheen gegroepeerd zijn. Nu kan men theoretisch aantonen, dat de elektrische niveausplitsing, veroorzaakt door een veld van zuiver kubische symmetrie, voor een Cr^{+++} -ion exact nul is. De gehele elektrische splitsing is dus bij chroomaluin een gevolg van een kleine afwijking van de kubusvorm in de schikking van de kristalwatermoleculen. Het is niet mogelijk, deze afwijking Röntgenografisch met voldoende nauwkeurigheid te meten.

Een quantitative theorie van de elektrische splitsing kan men dus niet geven. Men kan echter wel voor verschillende zouten formules voor soortelijke warmte en susceptibiliteit afleiden, die nog één of enkele parameters bevatten. Bij een bepaalde temperatuur kan men dan deze parameters aan de experimentele gegevens aanpassen, waarna de resultaten van de metingen bij andere temperaturen aan de theoretische betrekkingen moeten voldoen. Bij sommige stoffen heeft men zo uitstekende overeenstemming tussen theorie en experiment verkregen.

Alle door ons onderzochte paramagnetische ionen hebben hun magnetisme te danken aan een oneven aantal onderling evenwijdig gerichte electronenspins. Nu bestaat er een theorema van Kramers⁹⁾, dat zegt, dat in dit geval alle niveaus bij splitsing in een elektrisch veld minstens tweevoudig ontaard blijven.

Beschouw nu het Cu^{++} -ion. We hebben in dit geval te doen met één electronespin ($s = \frac{1}{2}$), dus het grondniveau is tweevoudig ontaard. Dit betekent, dat hier een elektrisch veld nooit een splitsing kan veroorzaken. De elektrische bijdrage tot de soortelijke warmte is bij koperzouten dus nul en ook afwijkingen van de wet van Curie ten gevolge hiervan treden niet op. Wil men dus de verschijnselen van de wisselwerking tussen de magnetische ionen bestuderen onafhankelijk van de elektrische splitsing, dan lijken koperzouten hiervoor zeer geschikt.

Bij het Cr^{+++} -ion hebben we drie electronenspins ($s = \frac{3}{2}$), dus een viervoudig niveau. Door het elektrische veld van het kristalwater kan het gesplitst worden in twee tweevoudig ont-aarde deel-niveaus. We merkten reeds op, dat een veld van zuiver kubische structuur deze splitsing niet kan veroorzaken. Hebb en Purcell⁸⁾ namen echter aan, dat er ten gevolge van een kleine afwijking van de kubusvorm in de schikking van de kristalwatermoleculen in het chroomaluin een resulterend veld ontstaat in de richting van één van de lichaams-diagonalen van de kubus. Dit z.g. „trigonale veld” zou dan een elektrische splitsing veroorzaken.

Als parameter voeren we het energieverval tussen de ontstane niveaus in en stellen dit $k \times \delta$. Hierin is k de constante van Boltzmann, dus δ heeft de dimensie van een temperatuur. We kunnen δ beschouwen als een karakteristieke temperatuur voor de elektrische splitsing.

De uitdrukking voor de elektrische soortelijke warmte kan nu direct uitgerekend worden. In een gramatoom stof hebben we N magnetische ionen. Bij de temperatuur T is het aantal hiervan, dat zich op het bovenste niveau bevindt:

$$N \frac{e^{-\frac{\delta}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\delta}{kT}}}$$

De gezamenlijke energie is:

$$E = Nk\delta \frac{e^{-\frac{1}{x}}}{1 + e^{-\frac{1}{x}}}$$

Hierin is $x = T/\delta$. De soortelijke warmte $\frac{dE}{dT}$ voldoet aan:

$$\frac{c}{R} = \frac{1}{x^2} \frac{e^{-\frac{1}{x}}}{\left(1 + e^{-\frac{1}{x}}\right)^2}$$

Voor niet te lage temperaturen kan men dit ontwikkelen:

$$\frac{c}{R} = \frac{1}{4x^2} \left(1 - \frac{1}{4x^2} + \dots\right)$$

Bij temperaturen, die hoog zijn ten opzichte van δ , is dus de elektrische soortelijke warmte evenredig met $1/T^2$. De evenredigheidsconstante hangt op een eenvoudige wijze met δ samen.

De door de elektrische splitsing geleverde bijdrage tot de entropie kan men berekenen uit $S = \int \frac{c}{T} dT$. Hieruit volgt:

$$\frac{S}{R} = \ln\left(1 + e^{-\frac{1}{x}}\right) + \frac{1}{x} \frac{e^{-\frac{1}{x}}}{1 + e^{-\frac{1}{x}}}$$

Voor $T = 0$ is dit nul, voor hoge T is het $\ln 2$. Voor temperaturen hoog ten opzichte van δ kan men ontwikkelen:

$$\frac{S}{R} = \ln 2 - \frac{1}{8x^2} \left(1 - \frac{1}{8x^2} + \dots \right).$$

De berekening van de invloed van de elektrische splitsing op de magnetische susceptibiliteit is veel ingewikkelder. De uitkomst is afhankelijk van de hoek tussen de richting van het uitwendige veld en de trigonale as. We geven alleen de formule voor een poeder van kristalletjes, die willekeurig georiënteerd zijn. Als we schrijven:

$$\sigma = C' \frac{H_{loc.}}{T^{(*)}} = \gamma C' \frac{H_{loc.}}{T},$$

dan voldoet γ , dus de verhouding $\frac{T}{T^{(*)}}$, aan:

$$\gamma = \frac{1}{5(1 + e^{-\frac{1}{\kappa}})} \left\{ (3 + 4x) + (3 - 4x)e^{-\frac{1}{\kappa}} \right\}.$$

Bij temperaturen, die hoog ten opzichte van δ zijn, is $T = T^{(*)}$ en dicht bij het absolute nulpunt wordt $T = 0,6 T^{(*)}$. T is altijd lager dan $T^{(*)}$.

Bij het Fe^{+++} -ion hebben we vijf electronenspinnen ($s = 5/2$), dus een zesvoudig ontaard grondniveau. Hierin kan een kubisch veld wel een splitsing veroorzaken. De formules voor het geval van ijzerammoniumaluin zijn wel uitgerekend, maar we zullen ze hier niet geven, daar wij slechts metingen gedaan hebben in het temperatuurgebied waar de invloed der splitsingen nog gering is.

Resumerend kunnen we zeggen, dat de theoretische behandeling van de werking van een gegeven elektrisch veld op een magnetisch ion geen onoplosbare problemen oplevert, maar de moeilijkheid is, dat de structuur der onderzochte stoffen niet voldoende bekend is om het kristalveld nauwkeurig te berekenen. We krijgen daardoor formules, die het verloop met de temperatuur exact weergeven, maar een of meer parameters bevatten.

Bij de theorie van de magnetische splitsing liggen de problemen juist andersom. De onderlinge schikking van de ionen is voldoende nauwkeurig bekend, maar hier hebben we te maken met een wisselwerking tussen een groot aantal deeltjes. Daar men dit statistische probleem nog niet exact kan oplossen, kunnen we alleen benaderingsformules geven voor relatief hoge temperaturen. Ze bevatten echter geen parameters, zodat men

bij die hoge temperaturen de soortelijke warmte en de susceptibiliteit in absolute grootte kan berekenen. „Hoge” temperaturen betekent hier hoog ten opzichte van een voor de verbreiding van het grondniveau karakteristieke temperatuur τ , die bij de door ons onderzochte zouten van de orde van enkele honderdste graden Kelvin is.

Het hier opgemerkte geldt slechts, als we alleen te doen hebben met zuiver magnetische wisselwerking tussen de ionen. Het is echter mogelijk, dat ook „exchange”-effecten een rol spelen. Voorlopig nemen we aan, dat dit niet het geval is; aan het einde van deze paragraaf zullen we dan enkele afzonderlijke woorden aan deze effecten wijden.

De invloed van de magnetische wisselwerking op de susceptibiliteit hebben we in de vorige paragraaf behandeld. Hierdoor ontstond het verschil tussen $T^* - \epsilon C'$ en T^* . Om dit verschil uit te rekenen hadden we drie benaderingsmethodes: die van Lorentz, Onsager en Van Vleck. Voor de resultaten verwijzen we naar de vorige paragraaf.

Dat de magnetische wisselwerking een bijdrage geeft tot de soortelijke warmte, is eenvoudig in te zien. We stellen ons daarvoor op het standpunt van de theorie van Onsager. Elk ion bevindt zich, ook bij afwezigheid van een uitwendig magneetveld, in zijn eigen reactieveld H_R en heeft daarin een potentiële energie $-\frac{1}{2} m H_R$. Hierin is m het moment van het ion. Daar H_R in eerste benadering evenredig blijkt te zijn met de susceptibiliteit van het omringende medium, is de eerste term in deze energie evenredig met $1/T$. In de soortelijke warmte krijgen we dus een term evenredig met $1/T^2$.

Van Vleck⁵⁾ heeft de coëfficiënt van deze term exact uitgerekend uit de wisselwerking tussen de ionen. Hij voert de karakteristieke temperatuur τ in, die voor de door ons onderzochte stoffen gelijk is aan:

$$\tau = 4\mu_B^2 \frac{N_0}{k} s(s+1),$$

dus $\tau = 3C'$, en vindt dan:

$$\frac{c}{R} = \frac{2Q}{12} \left(\frac{\tau}{T}\right)^2.$$

Hierin heeft Q dezelfde betekenis als op blz. 15. Voor de entropie volgt hieruit:

$$\frac{S}{R} = \ln 2 - \frac{Q}{12} \left(\frac{\tau}{T}\right)^2.$$

Ook enkele volgende termen zijn door Van Vleck uitgerekend.

Tot nu toe is niet in aanmerking genomen, dat de elektrische splitsing nog van invloed kan zijn op de magnetische wisselwerking. Aanwezigheid van elektrische splitsing betekent nl., dat het moment van het ion zelf van de temperatuur afhangt en ook de Curie-constante van het omringende medium. Het bovenstaande geldt dus alleen voor stoffen met een tweevoudig ontaard grondniveau, zoals koperkaliumsulfaat, en voor stoffen waarbij τ zeer klein is ten opzichte van δ . Dit laatste is het geval bij magnetisch sterk verdunde zouten, daar hierbij N_0 klein is. Bij deze zouten liggen de beide pieken in de soortelijke warmte ver uit elkaar; bij meer geconcentreerde zouten vallen ze gedeeltelijk over elkaar heen. Om deze reden werden een aantal metingen gedaan aan een met aluminiumaluin sterk verdund chroomaluin.

In het geval van chroomaluin leidden Hebb en Purcell af, dat de magnetische soortelijke warmte en de bijbehorende entropie bij niet te lage temperatuur voorgesteld kunnen worden door:

$$\frac{c}{R} = \left(\frac{\tau}{\delta}\right)^2 x \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{\Omega}{x}\right),$$

$$\frac{S}{R} = \ln 2 + \left(\frac{\tau}{\delta}\right)^2 \frac{d}{dx} \left(\frac{\Omega}{x}\right),$$

waarin:

$$\Omega = \frac{1.20}{(1 + e^{-\frac{1}{x}})^2} \left\{ \left(\frac{3}{50} + \frac{223}{150}x \right) + \left(\frac{88}{75} + \frac{8}{15}x \right) e^{-\frac{1}{x}} + \left(\frac{49}{150} - \frac{143}{150}x \right) e^{-\frac{2}{x}} \right\}.$$

Voor hoge temperaturen kan men ontwikkelen:

$$\frac{S}{R} = \ln 2 - 1.20 \frac{\tau^2}{T^2}.$$

Wij moeten nu nog enkele woorden wijden aan de mogelijkheid van het optreden van een „exchange”-effect. Dit is een electrostatische wisselwerking tussen de magnetische dipolen. Hij komt onder andere tot uiting in een veel hogere waarde van de magnetische soortelijke warmte dan de in het bovenstaande theoretisch berekende¹⁰). Voor de eerste term van de magnetische soortelijke warmte kunnen we in dit geval schrijven:

$$\frac{c}{R} = \frac{a_1 + a_2}{T^2},$$

waarin a_1 de bijdrage van de gewone magnetische wisselwerking

en a_2 die van de exchange-wisselwerking is. Ook de magnetische susceptibiliteit krijgt een afwijkende waarde: Hij voldoet aan de wet van Curie-Weiss, zodat:

$$\sigma = C' \frac{H_{loc.}}{T^{(*)} - \theta}.$$

Opechowski bewees¹¹⁾, dat a_2 en θ bij een directe exchange-wisselwerking tussen magnetische dipolen voldoen aan de betrekking:

$$a_2 = \frac{3}{2} \frac{\theta^2}{\nu}.$$

Hierin is ν het aantal buurionen van het beschouwde magnetische ion.

Bij de door ons onderzochte zouten, waarbij de ionen omgeven zijn door kristalwatermoleculen en andere niet-magnetische atoomgroepen, is het onwaarschijnlijk, dat deze directe exchange-wisselwerking tussen de ionen kan optreden. Er is echter nog een mogelijkheid: de „super-exchange”. Dit is een exchange-wisselwerking tussen de magnetische ionen, die tot stand komt via de niet-magnetische tussenliggende atomen. Kramers¹²⁾ heeft het eerst op de mogelijkheid hiervan gewezen. Opechowski toonde aan (een publicatie hierover zal binnenkort verschijnen), dat in dit geval de betrekking tussen a_2 en θ ook de vorm:

$$a_2 = p \theta^2$$

heeft. Het is echter niet mogelijk, p voor de onderzochte zouten exact uit te rekenen. Men kan slechts grenzen aangeven, waar binnen hij moet vallen.

Tot nu toe is alleen in koperkaliumsulfaat dit verschijnsel aangetoond. Bij deze stof is a_2 ongeveer vier keer zo groot als a_1 . De gemeten waarden van a_2 en θ voldoen op redelijke wijze aan het theoretische verband¹³⁾.

§ 5. *Het bepalen van de absolute temperatuur met behulp van calorische metingen.*

Deze methode kan als volgt uitgevoerd worden: Men doet demagnetisatie-experimenten vanuit twee velden H_1 en H_2 , die slechts weinig van elkaar verschillen ($H_1 > H_2$). De bijbehorende entropieën zijn S_1 en S_2 . Na demagnetisatie krijgt men de magnetische eindtemperaturen T_{f1}^* en T_{f2}^* , die elkaar ook weinig ontlopen. Het entropieverschil tussen T_{f1}^* en T_{f2}^* is $S_2 - S_1$.

Vervolgens wordt de hoeveelheid warmte bepaald, die moet

worden toegevoerd om van T_{f1}^* tot T_{f2}^* te komen. Stel deze gelijk aan ΔQ , dan is de thermodynamische temperatuur, die bij het gebied tussen T_{f1}^* en T_{f2}^* behoort, gelijk aan:

$$T = \frac{\Delta Q}{S_2 - S_1}.$$

Het komt er dus op aan, een bekende hoeveelheid warmte toe te voeren. Bij relatief hoge temperaturen kan dit met een met het zout in warmtecontact gebrachte stookdraad gebeuren. Bij de laagste temperaturen treedt het bezwaar op, dat dan de warmte zich niet meer gelijkmatig over het zout verdeelt.

Kürti en Simon¹⁴⁾ te Oxford hebben bij hun metingen gestookt door het zout te bestralen met γ -stralen. In dit geval is de warmtetoevoer vermoedelijk wel vrij homogeen over de stof. Het is echter niet zeker, dat alle aan het zout toegevoerde energie dan in warmte wordt omgezet. Het is mogelijk, dat een gedeelte gebruikt wordt om atomen uit het kristalrooster te ioniseren of in aangeslagen energietoestanden te brengen. Het kan dus voorkomen, dat de berekende absolute temperatuur te hoog is. Een tweede moeilijkheid is, dat de hoeveelheid per seconde in het zout ontwikkelde warmte niet in absolute grootte bekend is. Een manier om deze te meten is, dat men het zout ook enige tijd bestraalt in het temperatuurgebied boven 1°K , waar de soortelijke warmte bekend is. Daar echter de soortelijke warmte in het gebied boven 1°K vele malen kleiner is dan in het demagnetisatiegebied, valt de nauwkeurigheid van deze methode tegen. Voor de beschrijving van een methode, waarbij deze laatste moeilijkheid wordt ondervangen door de meting in het gebied boven 1°K te vervangen door metingen in een uitwendig veld, verwijzen we naar de oorspronkelijke publicatie¹⁴⁾.

Een andere methode, waarvan de praktische bruikbaarheid het eerst is aangetoond door MacDougall en Giauque¹⁵⁾ en waarmee de eerste numerieke resultaten te Leiden bereikt zijn¹⁶⁾, maakt gebruik van de in het zout optredende hysteresen-relaxatieverschijnselen. Deze methode is slechts bij de allerlaagste temperaturen bruikbaar.

Wanneer men een zout, dat ferromagnetisme of relaxatie vertoont, in een magnetisch wisselveld brengt, ontstaat er een phase-verschil tussen het veld en het magnetisch moment, dat men het best kan beschrijven met behulp van een complexe susceptibiliteit. Stel dus het wisselveld:

$$H = \text{Re} [h_0 e^{i\omega t}] = h_0 \cos \omega t,$$

dan is het moment gelijk aan:

$$M = \text{Re} [(\chi' + i\chi'') h_0 e^{i\omega t}] = h_0 (\chi' \cos \omega t - \chi'' \sin \omega t).$$

De per seconde in het zout ontwikkelde warmte wordt dus:

$$\frac{dU}{dt} = -\nu \int_0^{2\pi} H dM = \frac{1}{2} h_0^2 \omega \chi''.$$

Hebben we te doen met ferromagnetische hysteresis, dan is χ'' onafhankelijk van ω , dan is $\frac{dU}{dt}$ evenredig met de frequentie van de gebruikte wisselstroom. Bij relaxatieverschijnselen is, wanneer de relaxatietijd kort is ten opzichte van $\frac{1}{\omega}$, χ'' evenredig met ω en $\frac{dU}{dt}$ evenredig met ω^2 .

Terwijl χ' dus de magnetische temperatuur T^* bepaalt, bepaalt χ'' de hoeveelheid door het zout uit het magneetveld geabsorbeerde energie. Meet men dus na demagnetisatie met een wisselstroombrug tegelijkertijd χ' en χ'' als functie van de tijd, dan kent men zowel de door het zout per seconde opgenomen energie als de snelheid van de hierdoor veroorzaakte opwarming op de T^* -schaal. Men kent dus de grootte $\frac{dU}{dT^*}$ of c^* , de soortelijke warmte op de T^* -schaal. Door combinatie van deze metingen met bepalingen van de entropie kan men dan volgens de bovenbeschreven methode de absolute temperatuur berekenen.

De voordelen van deze methode zijn, dat de aan het zout toegevoerde energie direct in absolute grootte gemeten wordt; dat, als de temperatuur in het zout niet geheel homogeen is, de meeste energie ontwikkeld wordt op de koudste plaats, zodat de inhomogeniteit automatisch verminderd wordt; tenslotte, dat de energie direct wordt toegevoerd aan het systeem van magnetische ionen (het z.g. „spinsysteem”), waarvan ook de temperatuur wordt gemeten en dat de grootste bijdrage tot de soortelijke warmte levert. Er bestaat dus geen gevaar voor plaatselijke of tijdelijke oververhitting bij het stoken.

LITERATUUR.

- 1) H. B. G. Casimir. Magnetism and very low temperatures. Cambridge Physical Tracts, 1940.
- 2) H. A. Lorentz. The theory of electrons. pag. 138, 306. Leipzig 1909.
- 3) N. Kùrti, F. Simon. Phil. Mag. 26, 849, 1938.
- 4) L. Onsager. Journ. Am. Chem. Soc. 58, 1486, 1936.
Zie ook: C. J. F. Böttcher. Physica. 9, 937, 1942.
- 5) J. H. van Vleck. Journ. Chem. Phys. 5, 320, 1937.
- 6) G. Breit. Proc. Kon. Acad. Amst. 25, 293, 1922. Leiden Comm. Suppl. 46.
Zie ook: C. J. F. Böttcher. Rec. Trav. Chim. 64, 47, 1945.
J. C. van Vessel. Proefschrift Utrecht, 1947.

- 7) H. van Dijk. *Physica*. **6**, 371, 1946. Leiden Comm. 270a.
- 8) M. H. Hebb, E. M. Purcell. *Journ. Chem. Phys.* **5**, 338, 1937.
- 9) H. A. Kramers. *Proc. Kon. Acad. Amst.* **33**, 959, 1930.
- 10) J. H. Van Vleck. *The theory of electric and magnetic susceptibilities*. Oxford. 1932.
- 11) W. Opechowski. *Physica*. **4**, 181, 1937.
- 12) H. A. Kramers. *Physica*. **1**, 182, 1934.
- 13) D. de Klerk. *Physica*. **12**, 513, 1946. Leiden Comm. 270c.
- 14) N. Kúrti, F. Simon. *Phil. Mag.* **26**, 840, 1938.
- 15) D. P. MacDougall, W. F. Giaque. *Journ. Am. Chem. Soc.* **58**, 1032, 1936.
- 16) H. B. G. Casimir, W. J. de Haas, D. de Klerk. *Physica*. **6**, 255, 1936. Leiden Comm. 256b.

HOOFDSTUK II

Experimentele methoden.

§ 1. *Inleiding.*

Met de voor adiabatische demagnetisatie gebruikte apparatuur moet het mogelijk zijn, een paramagnetisch preparaat bij de laagste, met vloeibaar helium bereikbare temperatuur, isotherm te magnetiseren en daarna adiabatisch te demagnetiseren. Dit kan op verschillende manieren gebeuren. Wij geven hier slechts een bespreking van de in Leiden gebruikte opstelling. Voor de apparaturen in Oxford¹⁾, Cambridge²⁾ en Berkeley^{3) 4)} verwijzen we naar de betreffende publicaties. De Leidse apparatuur werd in 1934 gebouwd door de Haas en Wiersma⁵⁾ en is later gewijzigd en verbeterd door Casimir en schrijver dezes^{6) 7)}.

Tussen de poolschoenen van een magneet brengt men een kryostaat met vloeibaar helium. Om de temperatuur hiervan zo laag mogelijk te houden wordt het verdampende gas met een vacuumpomp snel weggepompt. Door de kap van de kryostaat is een glazen buis geleid, die zich onderin tot een reservoir verwijdt. Hierin is het paramagnetische zout bevestigd op een glazen voetje. De wand van dit voetje is zeer dun uitgetrokken om warmtetransport van het helium naar het zout er door tot een minimum te beperken. Ook de warmtestraling vanuit de kamer naar het zout wordt afgesneden; men bereikt dit door de glazen buis over zijn gehele lengte te verzilveren of zwart te verven en er boven het zout een aantal bochten in aan te brengen. Een en ander wordt nader toegelicht door fig. II-1.

Gedurende het magnetiseren moet het zout in thermisch contact zijn met het vloeibare helium. Hiervoor vult men de glazen buis met een beetje heliumgas, meestal tot een kwikdruk van enkele tiende millimeters. Na het inschakelen van het magneetveld wordt dit gas met een hoogvacuumpomp weer weggepompt. Hierdoor wordt het warmtecontact tussen het zout en het vloeibare helium verbroken, zodat men bij het afschakelen van het veld een adiabatisch proces krijgt.

Na de demagnetisatie moet de magnetische temperatuur van het zout gemeten worden. Men doet dit met een inductiemethode: Om het zout zijn twee spoelen aangebracht; hun coëfficiënt van wederkerige inductie is afhankelijk van de susceptibiliteit van het zout, dus van T^* . Men meet deze coëfficiënt van

wederkerige inductie met behulp van een wisselstroom meetbrug; in sommige gevallen wordt een ballistische methode toegepast.



Fig. II—1. Demagnetisatiekryostaat.

De grote moeilijkheid is nu, dat deze metingen niet uitgevoerd kunnen worden tussen de polen van de magneet. In de eerste plaats heeft het omringende ijzer een veel te grote invloed op de wederkerige inductie der meetspoelen — zowel op de grootte als op de phase — en in de tweede plaats wordt door het permanente veld de temperatuur van het zout aanmerkelijk verhoogd. In andere meetopstellingen ondervangt men deze moeilijkheid, door na de demagnetisatie de magneet weg te rijden. Bij ons is de gebruikte magneet hiervoor te groot. Daarom wordt, zodra het veld is afgezet, de kryostaat enige meters uit de magneet gedraaid. Gedurende en na deze uitdraai-beweging moeten de beide tot de apparatuur behorende pompen — de reduceerpomp voor het vloeibare helium in de kryostaat en de hoogvacuumpomp voor de glazen buis waarin het zout zich bevindt — blijven doorwerken. Om deze reden werd door Wiersma een zwaar, vier meter hoog statief gebouwd, waarop twee grote slijpstukken gemonteerd zijn. Het bovenste, het grootste,

maakt deel uit van de leiding van de reduceerpomp, het onderste is opgenomen in de leiding van de hoogvacuumpomp. Van deze slijpstukken lopen dus vaste koperen buizen naar de pompen toe; de kryostaat is opgehangen aan de twee leidingen, die om de beide slijpstukken gedraaid kunnen worden. Hij kan dientengevolge een cirkelboog beschrijven met een straal van ongeveer drie meter. Het statief is zo opgesteld, dat de kryostaat juist tussen de polen van de magneet gebracht kan worden (zie fig. II-2).

Als het veld is afgeschakeld, wordt de apparatuur over een hoek van ongeveer 90° gedraaid. Hierdoor komt de kryostaat enige meters buiten het veld te hangen. De beïnvloeding van het zout en de spoelen door de magneet is dan zeer klein, zodat met de uitvoering der metingen begonnen kan worden.

In de volgende paragrafen van dit hoofdstuk zullen we de verschillende onderdelen van de meetopstelling nader bespreken.

§ 2. *De vacuümtechniek.*

Als reduceerpomp voor het vloeibare helium in de kryostaat wordt een Leybold vacuumpomp gebruikt. De leiding tussen pomp en kryostaat heeft een lengte van 8 meter en een diameter van 13 cm. In deze leiding is het grootste der in § 1 besproken slijpstukken opgenomen. Aan het einde van de leiding is de kryostaat opgehangen met behulp van vier messing staven, die aan de kap bevestigd zijn. De koppelbuis tussen leiding en kryostaat is 60 cm lang en heeft een diameter van 3 cm. Daar men voor het vullen met vloeibaar helium de kryostaat uit de opstelling weg moet nemen en hem naar de liquefactor moet brengen bestaat de koppelbuis uit twee stukken, waarvan het ene bevestigd is aan de reduceerleiding en het andere aan de kryostaatkap. Met een rubberbuis worden de beide stukken aan elkaar verbonden. De laagste druk, die met deze combinatie van pomp en leiding aan een kryostaat met vloeibaar helium bereikt kan worden, is 0.3 mm, overeenkomend met een temperatuur van 1.1°K . Door middel van een kraan in de leiding kan elke gewenste druk tussen 1 atmosfeer en 0.3 mm ingesteld worden. Dit is, zoals in een volgende paragraaf zal blijken, aan het begin van elke serie metingen nodig om het verband tussen de coëfficiënt van wederkerige inductie van de meespoelen en de magnetische temperatuur van het gebruikte zout vast te leggen. De temperatuur van het helium wordt afgeleid uit de dampspanning. Deze wordt gemeten met een kwikmanometer, die door een aparte leiding direct aan de kap van de kryostaat verbonden is; de aflezing geschiedt met een kathetometer. Voor de laagste drukken wordt een klein type MacLeod manometer gebruikt, gevoelig in het gebied tussen 1 en 0.1 mm. In fig. II-2 zijn de manometers weggelaten.

Als hoogvacuumpomp voor de ruimte waarin het zout zich bevindt, wordt een Leybold vier-etappen kwik diffusiepompe gebruikt met een Megavac pomp voor het voorvacuum. Via een glazen vochtvanger is hij aangesloten op de koperen pompleiding. Deze is 6 meter lang en heeft een diameter van 4.5 cm. Het onderste der beide slijpstukken van het grote statief is er in opgenomen. Het einde van de leiding is via een flexibel stuk tombac en een kegelvormig slijpstuk gekoppeld aan de glazen buis, die door de kap naar het inwendige van de kryostaat voert. Het tombac is 30 cm lang en heeft een diameter van 1.3 cm. De glazen buis is boven de kap 40 cm lang en heeft een diameter van 1 cm. Als de kryostaat naar de liquefactor gebracht wordt moet het kegelvormige slijpstuk losgemaakt wor-

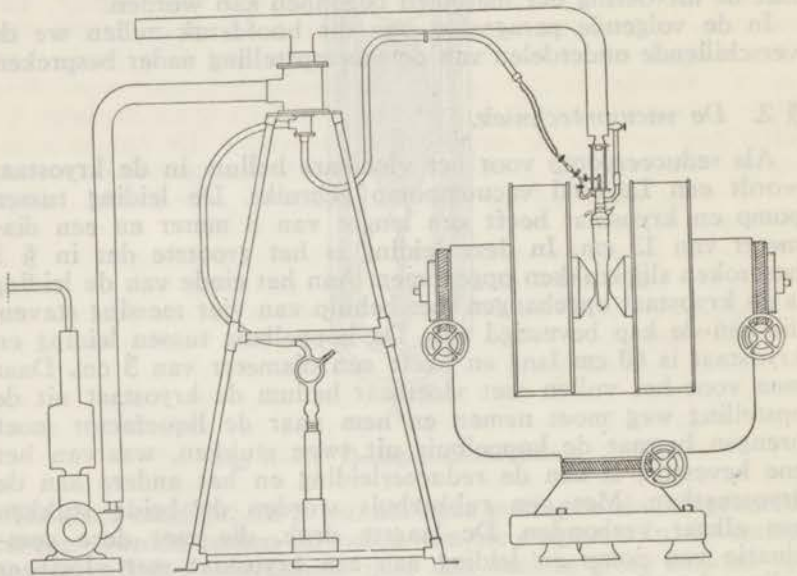


Fig. II—2. De opstelling.

den. Om te voorkomen, dat er hierbij lucht in de leidingen komt, zijn aan weerszijden kranen aangebracht. Bij de isotherme magnetisatie moet de pompbuis met een beetje gasvormig helium gevuld worden. Het eenvoudigste was hiervoor het uit de kryostaat verdampende gas te gebruiken. Daarvoor is tussen de kryostaatkap en de hoogvacuumleiding een sluis aangebracht, waarin ook nog twee kranen nodig waren. Om het gehele glazen buizen- en kranensysteem op de kryostaatkap te versterken werden zware messing steunbeugels aangebracht. De druk in de hoogvacuumleiding wordt gemeten met een MacLeod manometer. Daar het technisch onuitvoerbaar bleek, hem aan het bewegende deel van de opstelling vast te maken, werd hij direct

boven de diffusiepomp aan de bol van de glazen vochtvanger aangeblazen. Ondanks het grote aantal in de leiding voorkomende slijpstukken en kranen is het mogelijk, een eindvacuum van 10^{-5} à 10^{-6} mm kwikdruk te bereiken.

Over het inwendige van de kryostaat spraken we reeds uitvoerig in de vorige paragraaf. De hoeveelheid bij een experiment gebruikt paramagnetisch zout varieert van 20 tot 35 gram. Bij sommige metingen werd het in poedervorm gebruikt. Het was dan ingesloten in een glazen ellipsoïde, die aan het voetje in de pompbuis vastgeblazen was. Soms was de ellipsoïde van boven open, soms ook was hij dichtgetrokken; in het laatste geval werd hij, om het inwendige warmtecontact te bevorderen, met een beetje waterstof- en heliumgas gevuld. Beide systemen voldoen goed. Een groot deel der metingen werd verricht aan eenkristallen, geslepen in de vorm van een bol of ellipsoïde. Bij het eerste kristal dat wij gebruikten werd er van onderen een gat in geboord, waarmee het op een glazen buisje geschoven werd, zoals in fig. II-1. Later werden de kristallen in een glazen buisje in de vorm van een eierdopje bevestigd. De verzilvering van de pompbuis werd naar omstandigheden aan de binnen- of de buitenkant aangebracht.

Afmetingen en verdere details van de gebruikte paramagnetische preparaten worden tegelijk met de resultaten der metingen gegeven in hoofdstuk III. Een kryostaat, waarin twee zouten tegelijk gedemagnetiseerd werden, wordt in hoofdstuk IV beschreven.

§ 3. De Magneet.

De demagnetisatie-experimenten worden uitgevoerd met de z.g. grote magneet van het Kamerlingh Onnes Laboratorium. Het ligt niet op onze weg, hiervan een uitgebreide beschrijving te geven⁸⁾⁹⁾. Bij de in dit proefschrift beschreven onderzoekingen werden poolschoenen gebruikt met een diameter van 10 cm. De afstand varieerde bij de verschillende metingen van 6 tot 8.7 cm. Het maximale veld was dan respectievelijk 24×10^3 en 21×10^3 Oersted. Het is over een afstand van 4 cm homogeen tot op 1%. De magneetstroom bedraagt in deze gevallen 450 A.

De magneet wordt gecalibreerd door in het veld een spoeltje met bekend oppervlak om te klappen en de stroomstoot, die hierdoor ontstaat, ballistisch te meten. Wij gebruiken hierbij een Leeds en Northrup galvanometer met een slingertijd van 30 sec. De slingertijd moet lang zijn, om te voorkomen, dat de snelheid, waarmee het spoeltje wordt omgeklapt, van invloed is op de uitkomsten der calibraties. De galvanometer wordt geijkt met een normaalsolenoid; hierover geven wij nadere bijzonderheden in de volgende paragraaf. De twee gebruikte calibratiespoeltjes zijn gewikkeld op kwarts cilindres. Hun op-

pervlakken bedragen respectievelijk 55.25 en 6.25 cm². Het oppervlak van het eerste is nauwkeurig bepaald met een meetmicroscop; het tweede werd berekend door het te vergelijken met het eerste. Hiertoe werden de spoeltjes na elkaar op dezelfde plaats in een solenoïde, die een homogeen veld gaf, gehangen, waarna in beide gevallen met een wisselstroommethode de wederkerige inductie gemeten werd.

Bij onze metingen is het nodig, het magnetisch aardveld rondom de kryostaat te compenseren. Daar het lekveld van de magneet een onberekenbare bijdrage hiertoe levert, wordt steeds na het demagnetiseren met een accu een tegenstroom van enkele tiende ampères door de magneet geleid, waardoor de remanentie onderdrukt wordt.

§ 4. *De susceptibiliteitsmeting.*

Zoals we in § 1 reeds opmerkten wordt de magnetische susceptibiliteit gemeten met een inductiemethode: Om het zout zijn twee spoelen aangebracht; hun coëfficiënt van wederkerige inductie bepaalt de T^* .

De inductiemeting wordt uitgevoerd met een maatbrug volgens Hartshorn. De primaire spoel in de kryostaat staat in serie met een normaalsolenoïde. Hierop is een secundaire klos aangebracht met een varieerbaar aantal windingen. Hij is in serie geschakeld met de secundaire klos in de kryostaat en wel zó, dat bij een verandering van de stroom door de primaire spoelen de in de beide secundaire klossen optredende spanningen tegengesteld gericht zijn.

Er zijn nu twee manieren om te meten: ballistisch en met wisselstroom. Bij de eerste methode wordt met een accu een stroom door de beide primaire solenoïdes geleid. Het aantal secundaire windingen op de normaalsolenoïde wordt zo ingesteld, dat de spanningen, die bij commuteren van de primaire stroom in de beide secundaire spoelen ontstaat, elkaar ruwweg compenseren. Het verschil van deze spanningen wordt ballistisch gemeten met een daartoe geschikte galvanometer. De susceptibiliteit van het gebruikte zout wordt berekend uit het aantal secundaire windingen, de uitslag van de galvanometer en de sterkte van de gecommuteerde stroom.

Bij de tweede methode wordt door de beide primaire spoelen een wisselstroom geleid. De secundaire keten wordt aangesloten op een vibratiegalvanometer en men stelt het aantal windingen van de secundaire klos op de normaalsolenoïde zo in, dat de uitslag van de galvanometer juist gecompenseerd wordt. Nu kan de susceptibiliteit direct berekend worden uit het aantal ingeschakelde windingen. De uitkomst is in eerste benadering onafhankelijk van de stroomsterkte en de frequentie van de primaire stroom.

Het behoeft geen betoog, dat men met de wisselstroommethode gemakkelijker en sneller werkt dan met de ballistische. Bovendien kan men er een grotere nauwkeurigheid mee bereiken. Het merendeel der in dit proefschrift beschreven metingen werd ook met de wisselstroommethode uitgevoerd. Deze zullen we het eerst bespreken.

Een principiële moeilijkheid, die zich bij de wisselstroommethode voordoet, is, dat de in beide secundaire spoelen opgewekte spanningen nooit geheel dezelfde phase hebben. Meestal zijn wervelstromen en capaciteiten in de opstelling hiervan de oorzaak, soms echter ook hysteresef- of relaxatieverschijnselen in het onderzochte zout. Het gevolg hiervan is, dat men door alleen het aantal secundaire windingen van de normaalsolenoiden te variëren, de uitslag van de galvanometer nooit geheel nul kan maken. Daar wel de spanningen in beide secundaire spoelen een phase hebben, die ongeveer 90° ten opzichte van de primaire stroom gedraaid is, moet het niet-compenseerbare deel van de secundaire spanning in phase met de primaire stroom zijn. Dit betekent, dat men de galvanometeruitslag volkomen op nul kan brengen door in de secundaire keten een kleine spanning in te voeren, die in phase is met de primaire stroom. Dit doet men met een potentiometerschakeling tussen de beide ketens.

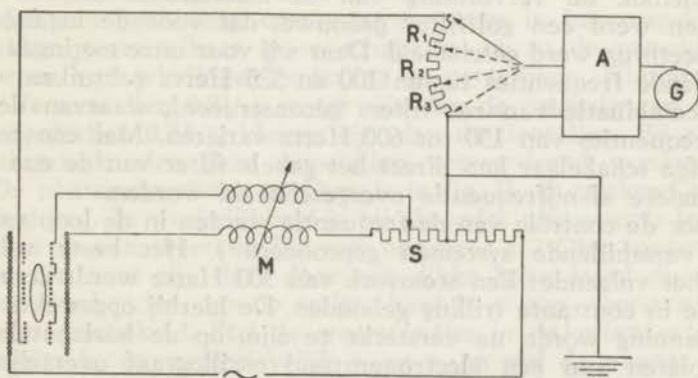


Fig. II-3. De wederkerige inductiebrug.

In fig. II-3 is het principeschema van de wisselstroombrug getekend. Elk van de onderdelen zullen we afzonderlijk bespreken.

De wisselstroombron. Bij de eerste onderzoekingen werd het stadsnet gebruikt. Daar hierbij de meting beïnvloed werd door storende invloeden uit de omgeving gingen we na korte tijd over op het gebruik van een laagfrequent generator. Sindsdien werd steeds gemeten op frequenties, die niet te dicht liggen bij de boventonen van het stadsnet. Aanvankelijk werd een zwe-

vingsgenerator gebruikt. Daar hierin de lage frequentie wordt verkregen door menging van de trillingen van twee oscillatoren voor hoge frequenties, wordt een signaal van zeer zuivere sinusvorm verkregen. Het zwakke punt bij dit systeem is echter de constantheid van de frequentie. Het blijkt, dat ook als de generator enkele uren ingeschakeld geweest is, de frequentie bij wijziging van het afgenomen vermogen merkbaar verandert. Daarom gingen wij over op een zogenaamde *R-C* generator, geleverd door de firma Peekel. Hiervan is de frequentie veel beter constant, terwijl ook de geleverde wisselspanning zeer goed sinusvormig is.

De impedantie van onze meetbrug is 30 Ohm. Direct hierop aangesloten kan de generator ruim 10 mA. afgeven; de vervorming is dan ongeveer 5⁰/₁₀₀. Bij gebruik van een kleine lineaire Philips-versterker kunnen wij bij dezelfde vervorming 100 mA. gebruiken. Voor hoge stromen wordt een krachtversterker, geleverd door de firma Multiper, gebruikt, die ruim 1 A. kan leveren bij een vervorming van 1¹/₂%. Met een paar schakelaars kan in enkele seconden van de ene versterker op de andere en direct op de toongenerator overgeschakeld worden. De stroom wordt gemeten met een volt- en ampèremeter van Trüb en Täuber.

Teneinde de vervorming van de meetstroom nog te verkleinen werd een golf-filter gebouwd, dat voor de ingang van de meetbrug werd geschakeld. Daar wij voor onze metingen verschillende frequenties tussen 100 en 525 Hertz gebruiken, werd een combinatie van zes filters geconstrueerd, waarvan de afsnijfrequenties van 150 tot 600 Hertz variëren. Met een zeventvoudige schakelaar kan direct het gehele filter van de ene naar de andere afsnijffrequentie overgeschakeld worden.

Voor de contrôle van de frequentie werden in de loop van de tijd verschillende systemen geprobeerd⁷⁾. Het beste voldeed ons het volgende: Een stemvork van 300 Hertz wordt door een triode in constante trilling gehouden. De hierbij opgewekte wisselspanning wordt, na versterkt te zijn, op de horizontale afbuigplaten van een electronenstraal oscillograaf overgebracht. De wisselspanning van de generator zet men op de verticale platen. Door in te stellen op eenvoudige figuren van Lissajous kan men een aantal frequenties zeer nauwkeurig instellen en constant houden. Daar boventonen van het stadsnet vermeden moeten worden, kozen wij 225 Hertz als standaardfrequentie. Ook met 120, 180, 375 en 525 Hertz kan goed gemeten worden.

De normaalsolenoid. De primaire wikkeling is gelegd op een marmeren cylinder van 6 cm middellijn en 60 cm lengte. Op het midden hiervan zijn de secundaire windingen aangebracht op een houten klosje. Primaire en secundaire wikkeling zijn van elkaar gescheiden door een geaard scherm van bladtin.

De secundaire windingen werden vervaardigd van tienvoudig

vertwijnd draad en aangesloten aan een krukkenbank waarmee honderdtallen, tientallen, eenheden en tiende delen van windingen geschakeld kunnen worden. Voor de tiende windingen werd een dubbele kruk geconstrueerd, waarmee telkens twee windingen tegelijk geschakeld worden. Eén hiervan bevindt zich midden op de solenoïde, de andere ligt meer naar het eind toe, op het punt waar het veld van de primaire wikkeling negen tiende van het centrale veld bedraagt. De beide windingen zijn tegen elkaar in geschakeld.

In serie met de normaalsolenoïde staat een variometer, waarvan de wederkerige inductie continu geregeld kan worden van + 0.1 tot - 0.1 winding. De primaire wikkeling hiervan bestaat uit vijf windingen; de secundaire wordt gevormd door één open messing ring. Eén toevoer is er in het midden aan bevestigd, de andere is aangesloten met een sleepcontact. Hiermee is het mogelijk, de wederkerige inductie tussen primaire en secundaire keten tot op een duizendste winding nauwkeurig in te stellen.

De wederkerige inductie van de meetbrug wordt geijkt op een Tinsley standaard inductie van 0.2 millihenry. Voor lage frequenties komt een winding overeen met 2.776 microhenry. Waarschijnlijk ten gevolge van capacitieve effecten in de normaalsolenoïde neemt deze waarde boven 270 Hertz iets toe. Bij 525 Hertz bedraagt hij 2.791 microhenry.

Met een eenvoudig commutatorsysteem is het mogelijk, de krukken tegen elkaar in te schakelen en zo de verschillende groepen van windingen onderling te vergelijken. Hierbij bleek, dat de tientallen 0.8⁰/₀₀ groter zijn dan de eenheden en dat de honderdtallen 0.2⁰/₀₀ kleiner zijn dan de tientallen. Bij al onze metingen konden deze verschillen verwaarloosd worden.

De phasepotentiometer. Deze is in fig. II-3 getekend als een sleepdraad. In werkelijkheid is hij als volgt uitgevoerd: In beide ketens is een weerstandje van ongeveer 0.2 Ohm opgenomen. Aan één kant zijn deze door een dikke koperdraad direct aan elkaar verbonden, aan de andere kant is er een weerstandsbank tussen geschakeld. Stel de weerstandjes in de primaire en secundaire keten respectievelijk r_1 en r_2 en stel de waarde waarop de weerstandsbank is ingesteld R , dan is de in de secundaire keten afgetakte spanning per ampère primair gelijk aan:

$$\frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2 + R}$$

Deze grootheid noemen wij R_{eff} ; hij is gelijk aan de weerstand, waarop de sleepdraad van fig. II-3 ingesteld zou moeten worden om dezelfde spanning in de secundaire keten af te takken. Voor de calibratie voerden we door de primaire keten een gelijkstroom. Met een Dieselhorst compensatiebank konden we dan aan de secundaire kant R_{eff} direct meten.

De meetspoelen. De primaire spoel om het zout werd bij al onze metingen gewikkeld op het heliumglas. Meestal had hij een diameter van 6 cm en was hij ongeveer 20 cm lang. In sommige gevallen was zijn veld ter plaatse van het onderzochte zout niet voldoende homogeen; extra windingen werden dan op de uiteinden gelegd. Een voorbeeld hiervan wordt besproken in hoofdstuk IV. Alle gebruikte spoelen gaven ongeveer 40 Oersted per Ampère. Daar zoals gewoonlijk in ons laboratorium om het heliumglas een waterstofkryostaat is aangebracht, bevindt de primaire spoel zich gedurende de metingen op de temperatuur van vloeibare waterstof, waardoor zijn weerstand zeer laag wordt.

De secundaire spoel wordt gelegd op de glazen buis, waarin het zout is opgesteld. Hij bevindt zich dus in het vloeibare helium. Op de verzilvering wordt een stuk zeer dun papier geplakt en hierop wordt gewikkeld; de windingen worden met een weinig celluloidlak vastgeplakt. Zoals men in fig. II—1 en II—3 ziet bestaat de spoel uit drie secties: de bovenste en onderste sectie hebben samen evenveel windingen als de middelste en zijn in de tegengestelde richting gewikkeld. Het zout bevindt zich in de middelste sectie. De voordelen van deze constructie springen direct in het oog: De wederkerige inductie van de lege spoelen wordt zeer klein, zodat hij met enkele secundaire windingen van de normaalsolenoïde gecompenseerd kan worden. Bovendien wordt deze „lege spoelen correctie" veel minder gevoelig voor kleine verplaatsingen van de primaire en de secundaire spoel ten opzichte van elkaar (deze kunnen bv. ontstaan door kleine bewegingen van het heliumglas in zijn kap gedurende het reduceren van het helium). Tenslotte wordt de invloed van wisselvelden van buitenaf op de meetspoelen er aanmerkelijk door verkleind. Vooral in de tijd, dat nog op het stadsnet gemeten werd, was dit van belang. Een nadeel van het wikkelen van de secundaire spoel op de glazen buis is, dat voor elk nieuw te onderzoeken paramagnetisch preparaat een nieuwe spoel gewikkeld moet worden. Het aantal windingen op de middensectie van de secundaire spoel varieerde bij de metingen aan verschillende zouten van 250 tot 600.

Daar de plaatsing van de spoelen onderling en van het zout in de spoelen een moeilijk berekenbare geometrische factor bevat, kan men het verband van de magnetische temperatuur met het aantal compensatiewindingen van de normaalsolenoïde niet theoretisch berekenen. In § 5 zullen wij uiteenzetten, hoe dit verband experimenteel bepaald wordt.

De galvanometer met voorversterker. Als nulinstrument wordt een door Prof. Casimir ontworpen vibratiegalvanometer gebruikt. Het is een naaldgalvanometer met een zeer licht trillend systeem. Dit laatste bestaat uit een stukje ticonal staal van $2 \times 2 \times 0.2$ mm, dat aan één kant spiegelend geslepen is, zodat het

tegelijkertijd als magneetnaald en als spiegel fungeert. Het is bevestigd op een zeer dun strak gespannen phosphorbronsbandje en is gemagnetiseerd in de dwarsrichting. Er voor bevindt zich een klein spoeltje, waardoor de te meten wisselstroom geleid wordt.

Om de gevoeligheid zo groot mogelijk te maken wordt de trilling van het galvanometersysteem op resonantie ingesteld met de frequentie van de wisselstroom. Hiertoe wordt een constant magneetveld aangebracht: Het trillend systeem bevindt zich tussen de polen van een electromagneet; met een paar schuifweerstand wordt de stroom hierdoor zo geregeld, dat bij een bepaalde wisselspanning de amplitude van het trillend systeem maximaal wordt. Om een snelle instelling te krijgen moet men de beweging van de galvanometer sterk dempen. Te dien einde is vlak achter het systeem een blokje rood koper aangebracht. De hierin optredende Foucault-stromen zijn voldoende om de gewenste demping te krijgen. De gevoeligheid wordt hierdoor verkleind, maar het meten wordt er zeer door vergemakkelijkt.

Vóór de galvanometer is een tweelamps versterker geschakeld. De eerste trap hiervan is een Philips CF 50, een microfoonpenhode met een zeer lage equivalente ruisweerstand; de secundaire keten van de meetbrug is direct aan het stuurrooster verbonden. De tweede trap is een EL 3, een eindpenhode; hij is met een aangepaste transformator aan de vibratiegalvanometer aangesloten. De beide trappen zijn aan elkaar gekoppeld met een LC-keten, die op resonantie wordt ingesteld met de frequentie van de gebruikte wisselstroom.

Met de hier beschreven combinatie van versterker en galvanometer is het mogelijk, spanningen van 10^{-7} Volt te meten, hetgeen er op neerkomt, dat bij een frequentie van 100 Hertz en een primaire stroom van 0.1 A. metingen verricht kunnen worden met een nauwkeurigheid van een duizendste winding.

Tussen de secundaire keten en de meetversterker is een potentiometer met acht weerstanden aangebracht, waardoor het mogelijk is, voorlopige brugcompensaties met verkleinde gevoeligheid in te stellen. In fig. II-3 is deze potentiometer aangeduid door R_1, R_2, R_3 . In de practijk bleek het gemakkelijk te zijn, ook over een dergelijke potentiometer te beschikken tussen de versterker en de galvanometer (deze is in fig. II-3 weggelaten).

De aarding. Belangrijk in de beschreven meetbrug is het punt van aarding. Het blijkt, dat een stabiele en reproduceerbare instelling slechts verkregen wordt, als het punt waar primaire en secundaire keten aan elkaar verbonden zijn direct in contact is met de nulleiding van de versterker en als dit punt aan aarde ligt.

Uit het bovenstaande blijkt, dat met de wisselstroommethode snel en nauwkeurig metingen van de magnetische temperatuur

gedaan kunnen worden. Bij de laagste temperaturen levert hij echter soms moeilijkheden op, daar hier, zoals we reeds eerder opmerkten, in de onderzochte zouten relaxatie- en hystereseeffecten optreden, die gepaard gaan met een zeer grote energie-absorptie in een magnetisch wisselveld. Dientengevolge wordt dit gebied in betrekkelijk korte tijd doorlopen. Om bij deze temperaturen gedurende langere tijd te kunnen meten moet men dus soms zijn toevlucht tot de ballistische methode nemen.

Bij de ballistische methode worden dezelfde meetspoelen en dezelfde normaalsolenoïde gebruikt als bij de wisselstroommetingen. De laagfrequent generator wordt vervangen door een accu met regelweerstand. Voor de stroommeting wordt een Hartmann en Braun milliampèremeter gebruikt. Met een commutator en een schakelaar kan men de stroom commuteren of in de gewenste richting aan- en afzetten (dit laatste wordt gedaan bij het meten van remanenties).

De in de secundaire keten optredende spanningsstoot wordt gemeten met een Zernike galvanometer, type Zc. Deze heeft tegelijk een hoge ballistische gevoeligheid en een korte slinger-tijd, zodat er nauwkeurig en snel mee gemeten kan worden. De galvanometer wordt steeds gebruikt bij aperiodieke instelling.

Een moeilijkheid deed zich bij onze eerste metingen voor, doordat de ballistische gevoeligheid van de galvanometer afhankelijk is van de weerstand van de secundaire keten. Dit betekent, dat voor elk aantal ingeschakelde secundaire windingen op de normaalsolenoïde, waarbij gemeten werd, de ballistische gevoeligheid afzonderlijk bepaald moest worden. Op een meetdag was dit veel te omslachtig. Om hieraan te ontkomen werden in de krukken, waarmee de secundaire windingen geschakeld worden, een dubbel stel contacten gebouwd. Telkens, als een groep windingen wordt ingeschakeld, wordt een draadklosje uitgeschakeld, waarvan de weerstand nauwkeurig gelijk is gemaakt aan die van de windingen. De secundaire keten van de meetbrug heeft nu een constante weerstand (140 Ohm), zodat de ballistische gevoeligheid onafhankelijk is van het aantal ingeschakelde secundaire windingen.

De ballistische gevoeligheid van de galvanometer wordt in de loop van een meetdag enige malen bepaald door de primaire stroom alleen in de normaalsolenoïde te commuteren. De uitkomsten (ook die van verschillende meetdagen) ontlopen elkaar weinig. Bij het commuteren van een meetstroom van 25 mA krijgen we een uitslag van ongeveer een millimeter per ingeschakelde secundaire winding. Met kijkeraflezing kunnen we dus meten met een nauwkeurigheid van enkele tiende windingen.

Door omzetten van een paar schakelaars is het mogelijk, in enkele seconden over te gaan van de wisselstroom naar de ballistische methode. Hierbij wordt de laagfrequent generator vervangen door de gelijkspanningsbron, de vibratiegalvanometer

door de Zernikegalvanometer en de phasepotentiometer wordt buiten werking gesteld.

§ 5. Beschrijving van een experiment.

Aan het begin van een meetdag wordt het buitenglas van de kryostaat gevuld met vloeibare waterstof. Daar de ruimte tussen de wanden van het heliumglas niet vacuum is, maar een weinig neon bevat, en aangezien het heliumglas en de pompbuis gevuld zijn met heliumgas, worden hierbij het zout en de secundaire spoel ook tot de temperatuur van vloeibare waterstof afgekoeld.

Hierna wordt de kryostaat uit de opstelling losgemaakt, naar de liquefactor gebracht en gevuld met vloeibaar helium. Door het eerste binnenkomende helium wordt het neon gecondenseerd op de binnenwand van het heliumglas, zodat het warmtecontact met het buitenglas verbroken wordt.

Als de kryostaat in de opstelling is teruggebracht, moet eerst het verband van T^* met het aantal compensatiewindingen van de normaalsolenoïde worden bepaald. Hiertoe wordt met de reduceerpomp de druk boven het helium in een aantal stappen verminderd tot de laagst bereikbare waarde. Na elke stap wordt de compensatiestand van de meetbrug met een nauwkeurigheid van een duizendste winding bepaald. Stel het aantal compenserende windingen n_w . Men meet de dampspanning van het helium en berekent hieruit de temperatuur. Voor de temperaturen boven 1.6°K . worden de dampspanningswaarden van Schmidt en Keesom¹⁰⁾ gebruikt, daar beneden die van Bleaney en Simon¹¹⁾. Nu moeten T en n_w voldoen aan een formule van de vorm:

$$n_w - n_0 = \frac{q}{T - \Delta}.$$

n_0 is het aantal windingen, nodig om de lege meetspoelen te compenseren, Δ is de in I-§ 3 beschreven grootheid. Men kan Δ berekenen uit de Curie-constante en de vorm van het onderzochte zout, q en n_0 vindt men het gemakkelijkst grafisch door n_w uit te zetten tegen $\frac{1}{T - \Delta}$.

Als de laagste heliumdruk bereikt is, wordt de kryostaat tussen de polen van de magneet gedraaid, waarna het veld wordt opgezet. Uit de temperatuur van het helium en de waarde van het magneetveld kan de entropievermindering bij het magnetiseren berekend worden. Nadat het veld is aangezet wordt enige minuten gewacht opdat het zout de bij het magnetiseren vrijgekomen warmte aan het omringende helium kan afstaan. Hierna wordt met de hoogvacuumpomp de ruimte rondom het zout leeggepompt.

Zodra een druk van 10^{-5} à 10^{-6} mm bereikt is (meestal is dit na plm. 10 minuten het geval) wordt het veld afgezet, de kryostaat wordt uit de magneet gedraaid, het aardveld wordt gecompenseerd, en de meetstroom wordt ingeschakeld. Over de aardveldcompensatie zullen wij hieronder nog iets zeggen. De temperatuurmeting geschiedt als volgt: Het aantal secundaire windingen van de normaalsolenoïde wordt op een iets te kleine waarde ingesteld en de tijd wordt genoteerd, waarop ten gevolge van de opwarming van het zout de amplitude van de vibratiegalvanometer door nul gaat. Hierna verkleint men het aantal windingen iets en herhaalt deze bepaling. Door dit een aantal malen te doen krijgt men een verband tussen n_w en de tijd. Door extrapolatie naar het moment, dat de magneetstroom werd afgezet, kan men de bij het demagnetiseren bereikte n_w vinden. De bijbehorende magnetische temperatuur bepaalt men uit:

$$T^* - \Delta = \frac{q}{n_w - n_0}.$$

Voert men deze metingen uit in een temperatuurgebied, waarin het zout geen merkbare hysteresis- of relaxatieverschijnselen vertoont, dan verandert de phase van de secundaire stroom niet gedurende het opwarmen. Men behoeft dan de fasepotentiometer niet te verstellen gedurende de metingen. In dit geval kan men gemakkelijk twaalf compensatiestanden per minuut bepalen. Bij de laagste temperaturen verandert ook R_{eff} sterk bij stijgende T^* . In dit gebied moet men de compensatie dus als functie van twee parameters verrichten. Is één van de twee niet geheel juist ingesteld, dan vertoont de galvanometer wel een minimum, maar de amplitude gaat niet door nul. Het meten in dit gebied vereist enige handigheid en ervaring; met wat routine lukt het echter wel, enkele goede compensaties per minuut te verkrijgen*).

Werkt men volgens de ballistische methode, dan stelt men het aantal secundaire windingen zo in, dat de brug ongeveer gecompenseerd is en meet de stroomstoot, die ontstaat bij commuteren of in- of uitschakelen van de primaire stroom. De slingertijd van de Zernike galvanometer bedraagt zeven seconden. Als men er voor zorgt, dat de uitslagen steeds kleiner blijven dan 2 cm (wat men bereikt met het aantal ingeschakelde secundaire windingen) kan men gemakkelijk zes aflezingen per minuut doen.

Heeft men een serie metingen beëindigd, dan wordt door de in

*) Daar het tegelijk compenseren van twee met de tijd veranderende grootheden met behulp van één meetinstrument altijd moeilijk blijft, wordt op het ogenblik in het Kamerlingh Onnes Laboratorium een apparaat geconstrueerd met twee phase-gevoelige detectoren, waarmee de beide componenten van de secundaire spanning onafhankelijk van elkaar gemeten kunnen worden.

§ 2 besproken sluis een weinig heliumgas uit de kryostaat in de pompbuis toegelaten, waardoor het warmtecontact tussen zout en vloeistof wordt hersteld. De kryostaat wordt weer tussen de polen van de magneet gebracht, waarna een ander veld opgezet en een nieuwe serie metingen verricht kan worden. Na het vullen duurt het tien à elf uur, vóórdát het helium uit de kryostaat verdampt is. Dit is de tijd, gedurende welke gemeten kan worden.

In het laagste gebied wordt de temperatuur van het zout merkbaar beïnvloed door het aardmagnetisch veld. Daarom wordt dit bij onze metingen gecompenseerd. Hiervoor zijn drie Helmholtz-spoelen met een diameter van 60 cm onderling loodrecht opgesteld. Elke spoel is voorzien van een regelweerstand en een ampèremeter. Hiermee is het mogelijk, het aardveld tot op 0.5 % te compenseren. De calibratie geschiedt weer ballistisch door een grote spoel om te klappen. Zoals wij reeds eerder opmerkten, wordt gedurende het meten ook steeds een kleine stroom door de magneet gestuurd, waardoor zijn lekveld gecompenseerd wordt.

LITERATUUR.

- 1) N. Kürti, F. Simon. Proc. Roy. Soc. London. A-149, 152, 1935.
- 2) E. S. Shire, J. F. Allen. Proc. Cambr. Phil. Soc. 34, 301, 1938.
- 3) W. F. Giaque, D. P. MacDougall. Journ. Am. Chem. Soc. 57, 1175, 1935.
- 4) D. P. MacDougall, W. F. Giaque. Journ. Am. Chem. Soc. 58, 1032, 1936.
- 5) W. J. de Haas, E. C. Wiersma. Physica. 2, 81, 1935. Leiden Comm. 236a.
- 6) H. B. G. Casimir, W. J. de Haas, D. de Klerk. Physica. 6, 241, 1939. Leiden Comm. 256a.
- 7) H. B. G. Casimir. Physica. 7, 887, 1940. Leiden Comm. 261c.
- 8) G. Häder. Siemens Zeitschrift. 8, 3, 1930.
- 9) W. J. de Haas. Physica, Ned. Tijdschr. Nat. 12, 113, 1932.
- 10) G. Schmidt, W. H. Keesom. Physica. 4, 971, 1937. Leiden Comm. 250c.
- 11) B. Bleaney, F. Simon. Trans. Faraday Soc. 35, 1205, 1939.

HOOFDSTUK III.

Het vastleggen van de temperatuurschaal met zuiver magnetische metingen.

§ 1. *Inleiding.*

Bij de in dit hoofdstuk te bespreken metingen gaan wij uit van de formules van Hebb en Purcell (zie I—§ 4). Uit de theorie van de elektrische splitsing en van de magnetische wisselwerking kan men de soortelijke warmte in het demagnetisatiegebied zowel als het verband tussen T en T^* berekenen. De entropiedaling bij de isotherme magnetisatie vindt men uit de Brillouin-functie (I—§ 2). Als men dus, uitgaande van een bekende begintemperatuur en een bekend magneetveld de bereikte T^* meet, kan men formule (4) uit I—§ 1 direct verifiëren.

Voor de eerste oriënterende metingen werd een zeer eenvoudig geval gekozen: IJzerammoniumaluin werd gedemagnetiseerd vanaf het kookpunt van helium (4.2°K.) tot temperaturen in en vlak beneden het heliumgebied¹⁾. Daar hier de magnetische temperatuur gelijk is aan de thermodynamische en ook de soortelijke warmte aan een eenvoudige relatie voldoet, hadden we een goede controle op de deugdelijkheid van de methode.

Vervolgens werd een groot aantal metingen verricht aan chroomzouten. Onderzocht werden achtereenvolgens: chroomaluin^{2) 3)}, chroomnitraat³⁾ en een met aluminiumaluin sterk verdund chroomaluin⁴⁾. Bij de eerste twee zouten werd tot beneden 0.1°K. een fraaie overeenstemming met de theorie gevonden; bij het verdunde zout gelukte dit minder goed, maar het onderzoek leverde toch interessante kwalitatieve resultaten op.

Tenslotte werd gemeten aan koperkaliumsulfaat³⁾. De resultaten waren volkomen in strijd met de theorie. Daarom werd aan dit zout een tweede serie onderzoeken verricht, waarbij het gedemagnetiseerd werd in warmtecontact met chroomaluin. Deze metingen worden behandeld in hoofdstuk IV.

§ 2. *IJzerammoniumaluin.* $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($s = \frac{5}{2}$).

De eerste metingen werden verricht aan een ellipsoïde, geslepen uit een groot blok zout (Brocades en Stheeman). Het was niet zeer zuiver en de numerieke resultaten moeten met een zekere reserve beschouwd worden. Bij analyse bleek het ijzergehalte 6% te laag te zijn. De voornaamste verontreiniging was

aluminium. Later werden nog enige metingen gedaan met veel zuiverder materiaal, dat was verkregen door het door de industrie geleverde zout om te kristalliseren. Hierin kon geen aluminium meer aangetoond worden.

De massieve ellipsoïde was 56 mm lang en had een diameter van 26.6 mm. De Curie-constante van ijzeraluin voldoet aan:

$$\frac{C}{R} = 5.24 \times 10^{-8}.$$

Het soortelijk gewicht is 1.70, het moleculair gewicht 482. De temperatuurcorrectie Δ (zie I-§ 3) wordt dan 0.0324°K .

De demagnetisaties werden uitgevoerd vanaf het kookpunt van helium (4.226°K), vanuit velden, die varieerden van 1000 tot 5000 Oersted. Daar hierbij van verzadiging nog niets te merken is, voldoet de entropie in het magneetveld aan:

$$\frac{S_m}{R} = \ln 6 - \frac{1}{2} \frac{C}{R} \left(\frac{H}{T_f} \right)^2. \quad (1)$$

De T_f werd bij deze metingen niet lager dan 0.5°K . Aangezien de elektrische splitsing dan nog geen merkbare invloed heeft op de susceptibiliteit, is $T^* = T$. Ook de soortelijke warmte krijgt een eenvoudige gedaante. Die van het kristalrooster is volgens Debye evenredig met T^3 en de bijdragen van de elektrische en de magnetische wisselwerking voldoen aan de $1/T^2$ -wet. We krijgen dus:

$$\frac{c}{R} = \frac{a}{T^2} + bT^3.$$

Het verloop van de entropie met de temperatuur wordt dus weergegeven door:

$$\frac{S(T)}{R} = -\frac{1}{2} \frac{a}{T^2} + \frac{1}{3} b T^3 + p. \quad (2)$$

De resultaten van een aantal experimenten zijn vermeld in tabel III-I. De entropieën in de derde kolom zijn berekend uit (1), die in de vierde kolom uit (2), waarbij wij kozen:

$$a = 0.0165 (\text{°K})^2 \quad b = 0.000363 (\text{°K})^{-3},$$

terwijl p zo werd gekozen, dat $\frac{S(T_f)}{R}$ bij het kookpunt van helium nul werd. De experimentele punten en de theoretische kromme zijn ook gegeven in fig. III-1 (in andere eenheden dan de hier gebruikte!). Het blijkt, dat de resultaten zeer bevredigend zijn.

Voor de beschrijving van een contrôle-experiment op de hier gevonden soortelijke warmte verwijzen wij naar de oorspronkelijke publicatie¹⁾.

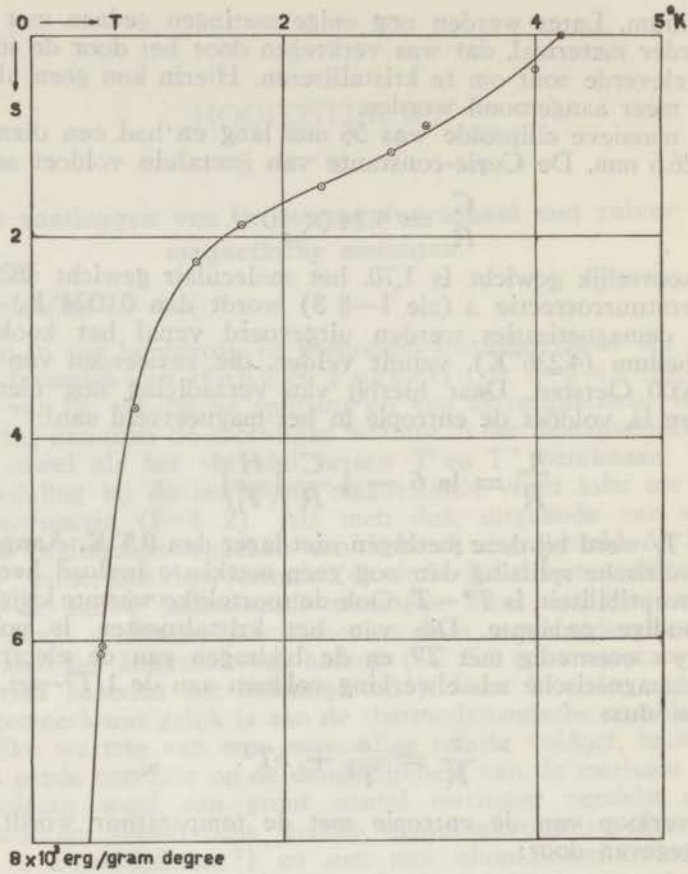


Fig. III—1. Entropie van ijzerammoniumaluin als functie van de temperatuur.
 ○ meetpunten. Getrokken lijn: theoretische kromme.

TABEL III—1.
 Onzuiver ijzerammoniumaluin.

H	T_f	$\ln 6 - \frac{S_m}{R}$	$\frac{S(T_f)}{R}$
0	4.226	0	0
1159	3.999	0.0020	0.0013
1879	3.133	0.0052	0.0056
2146	2.849	0.0068	0.0067
2432	2.300	0.0088	0.0085
2719	1.673	0.0109	0.0108
2974	1.303	0.0131	0.0131
3812	0.820	0.0215	0.0207
4870	0.560	0.0351	0.0348
4903	0.555	0.0356	0.0352

Ook voerden wij enige demagnetisaties uit vanaf de temperatuur van vaste waterstof (9.0°K). Begin- en eindtemperatuur werden hierbij beide gemeten met de magnetische methode. Uitgaande van een temperatuur van 9.08°K . en een veld van 22×10^3 Oersted bereikten wij een temperatuur van 2.38°K . Hieruit volgt:

$$\frac{S(9.08)}{R} - \frac{S(2.38)}{R} = 0.151,$$

terwijl extrapolatie van de wet van Debye zou opleveren:

$$\frac{S(9.08)}{R} - \frac{S(2.38)}{R} = 0.087.$$

Dit betekent, dat de soortelijke warmte tussen 4.2° en 9°K veel hoger ligt, dan met bovenstaande waarde van b in overeenstemming zou zijn. Door metingen van Kürti, Lainé en Simon⁵⁾ wordt dit bevestigd.

Bij de demagnetisatie-experimenten vanuit het waterstofgebied is de meetnauwkeurigheid ten gevolge van de snelle opwarming niet groot. Bij een tweede experiment, uitgaande van 24×10^3 Oersted was de opwarming van het zout zo snel, dat we de bereikte temperatuur niet goed konden meten, ofschoon het wel zeker is, dat hij beneden 1°K . lag. Toch lijkt het ons belangrijk, dat we aangetoond hebben, dat men, uitgaande van waterstoftemperaturen, met de demagnetisatiemethode temperaturen in en beneden het heliumgebied kan bereiken.

Door de metingen, uitgevoerd vanaf het kookpunt van helium, werd formule (2) op bevredigende wijze bevestigd. Daar het gebruikte zout niet zeer zuiver was en de waarde van de constante a van groot theoretisch belang is, werd besloten, deze nog eens te bepalen met veel zuiverder, omgekristalliseerd materiaal. Het bestond uit kleine kristalletjes en was ingesloten in een glazen ellipsoïde. De metingen werden gedaan, uitgaande van de laagste heliumtemperatuur. Hierdoor was het niet mogelijk, de constante b uit formule (2) experimenteel te bepalen. Daar echter de rooster soortelijke warmte beneden 1.2°K . nog maar een kleine correctie in de entropie levert, kon voor b de bij de vorige metingen gevonden waarde genomen worden.

De temperatuurcorrectie Δ moest nu afgeleid worden uit de formule:

$$\Delta = f\left(\frac{1}{3}\pi - \epsilon\right) C'$$

(zie I—§ 3), waarin f de vulfactor is. Deze werd bepaald uit het volume van de ellipsoïde en het gewicht van de zoutkristallen. Wij vonden $f = 0.66$. Uit de lengte en de diameter van de ellipsoïde volgde: $\epsilon = 1.36$, zodat we kregen: $\Delta = 0.029^\circ\text{K}$.

Om bij het demagnetiseren in het gebied tussen 1° en 0.5° K. te komen, moesten nu zeer lage velden gebruikt worden (lager dan 2000 Oersted). Daar ze ten gevolge van de remanentie van de magneet niet voldoende zenuwduidelijk van de magneetstroom afhingen, werd vóór iedere demagnetisatie het veld gecalibreerd.

Aangezien de invloed van verzadiging in de magnetisatie niet geheel te verwaarlozen was, werd de entropie in veld berekend uit:

$$\frac{S_m}{R} = \ln 6 - \frac{1}{2} \frac{C}{R} \left(\frac{H}{T_1} \right)^2 \left\{ 1 - 3.7 \left(\frac{\mu_B H}{kT_1} \right)^2 \right\}.$$

Hierin moest nog een correctie van 2.5% aangebracht worden ten gevolge van het optreden van Lorentz- en ontmagnetisatiecorrecties in het veld van de grote magneet.

De resultaten der metingen zijn vermeld in tabel III-II. De entropieën in de vierde kolom zijn berekend uit (3), die in de vijfde kolom uit een formule van de vorm:

$$\frac{S(T)}{R} = \frac{a}{T^2} + p.$$

De roosterentropie is in de p opgenomen.

TABEL III-II.

IJzerammoniumaluin.

H	T_1	T_f	$\ln 6 - \frac{S_m}{R}$	$\frac{S(T_f)}{R}$
615	1.164	0.76	0.0071	0.0070
825	1.164	0.62	0.0127	0.0125
1055	1.172	0.51	0.0203	0.0205
1260	1.173	0.44	0.0288	0.0289
2180	1.162	0.269	0.0844	0.0841

De beste overeenstemming tussen de kolommen 4 en 5 werd verkregen met:

$$a = 0.0128 (\text{°K})^2.$$

Dit wijkt sterk af van de boven gevonden waarde. Het ziet er dus naar uit, dat a (althans voor ijzeraluin) sterk afhankelijk is van de zuiverheid van het onderzochte materiaal, en wel zo, dat a lager wordt, naarmate het zout zuiverder is.

De constanten a en b zijn ook vanuit theoretisch standpunt van belang. Uit b kan een geluidssnelheid afgeleid worden. Bij de door ons gevonden waarde is deze 2.3×10^5 cm/sec, wat niet onaannemelijk is. Volgens de theorie van Hebb en Purcell bestaat a uit twee bijdragen: een van de elektrische

splitsing en een van de magnetische wisselwerking. Voor ijzer-aluin kunnen we schrijven:

$$a = 2.40 \tau^2 + \frac{2}{3} \delta^2,$$

waarin de karakteristieke temperatuur τ gelijk is aan 0.0472°K (zie I—§ 4). Uit de bovenstaande a -waarde volgt voor de splitsingsparameter:

$$\delta = 0.183^\circ \text{K}.$$

De door ons gevonden waarde van δ is behoorlijk in overeenstemming met de resultaten van andere onderzoekers. Uit metingen over paramagnetische relaxatie in het heliumgebied vindt Du Pré⁶⁾: $\delta = 0.187^\circ \text{K}$. Uit relaxatiemetingen in het vloeibare luchtgebied van Dijkstra, Gorter en Volger⁷⁾ en van Broer⁸⁾ volgt: $\delta = 0.200^\circ \text{K}$. Starr⁹⁾ vindt bij dezelfde temperatuur: $\delta = 0.193^\circ \text{K}$. Alleen Hebb en Purcell¹⁰⁾ berekenen uit adiabatische demagnetisatiemetingen van Kürti en Simon een hogere waarde: $\delta = 0.222^\circ \text{K}$. Deze metingen werden echter uitgevoerd in een vrij laag temperatuurgebied (tussen 0.05° en 0.20°K), waarin het ijzeraluin waarschijnlijk niet meer aan de theorie van Hebb en Purcell voldoet.

§ 3. Chromkaliumaluin. $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($s = 3/2$).

De eerste metingen aan dit zout²⁾ werden uitgevoerd met kleine kristalletjes, verkregen door omkristalliseren van materiaal van Brocades en Stheeman „purissimum”. Het was ingesloten in een glazen ellipsoïde. Uit de vulfactor en de afmetingen berekenden we: $\Delta = 0.012^\circ \text{K} \pm 0.002$ (zie I—§ 3, formule (2)).

Gedemagnetiseerd werd uit een groot aantal velden, variërend van 600 tot 15000 Oersted. De resultaten zijn weergegeven in tabel III—III, kolom 1, 2 en 4.

Voor de berekening van de entropie in het magneetveld moest nu de volledige Brillouin-functie (I—§ 2) toegepast worden (met $s = 3/2$). Lorentz- en ontmagnetisatiecorrecties werden hierbij niet aangebracht, daar ze zeker beneden 1% zouden

blijven. In de waarde van $\ln 4 - \frac{S_m}{R}$ van kolom 3 van tabel III—III werden twee correcties aangebracht, die samengevat

zijn in $\frac{S(T_1)}{R}$. Afgetrokken werd een bedrag $\frac{1}{3} b T^3 / T_f$. Dit

was een zeer kleine correctie (de term met T_f kan praktisch altijd weggelaten worden), zodat we voor b de in de vorige paragraaf voor ijzeraluin gevonden waarde konden nemen. Ver-

volgens werd bij $\ln 4 - \frac{S_m}{R}$ een bedrag $\frac{1}{2} \frac{a}{T^2} / \infty$ opgeteld. Hoe

a bepaald werd, wordt hieronder uiteengezet. Gedurende de berekening werd voor a een voorlopige waarde genomen. De correcties bedroegen samen ongeveer 0.0070. Pas nadat ze aangebracht waren, konden de waarden uit de derde kolom van tabel III—III vergeleken worden met de entropieën, die uit de formules van Hebb en Purcell berekend werden.

TABEL III—III.
Chroomkaliumaluinpoeder.

H	T_1	$\ln 4 - \frac{S_m}{R} + \frac{S(T_1)}{R}$	T_f^*	T_f	$\ln 4 - \frac{S(T_f)}{R}$
628	1.174	0.0102	0.946	0.944	0.0107
823	1.184	0.0124	0.877	0.875	0.0124
1022	1.177	0.0154	0.784	0.782	0.0155
1209	1.174	0.0189	0.701	0.699	0.0192
1645	1.158	0.0296	0.570	0.566	0.0292
1905	1.157	0.0369	0.508	0.502	0.0368
2183	1.155	0.0461	0.453	0.448	0.0455
2762	1.152	0.0687	0.365	0.359	0.0691
3572	1.149	0.1085	0.288	0.280	0.1082
4152	1.153	0.1380	0.251	0.242	0.1392
5805	1.148	0.2480	0.178	0.166	0.2541
8120	1.142	0.4180	0.124	0.108	0.4295
10310	1.143	0.5710	0.095	0.077	0.5655
12060	1.142	0.6831	0.078	0.060	0.6370
15750	1.142	0.8802	0.048	0.033	0.7224

Nu gingen we als volgt te werk: Eerst zetten wij

$$\left(\ln 4 - \frac{S_m}{R} \right) T^{*2},$$

uit tegen T^{*2} . De eerste zes punten bleken dan op een rechte lijn te liggen. Daar bij niet te lage temperaturen moet gelden:

$$\ln 4 - \frac{S_m}{R} + \frac{S(T_1)}{R} = \frac{1}{2} \frac{a}{T^2},$$

konden we a uit het snijpunt met de ordinaat direct bepalen. Wij vonden $a = 0.0192(^{\circ}\text{K})^2$. Volgens Hebb en Purcell (zie I—§ 4) voldoet deze a voor chroomaluin aan:

$$a = 2.40 \tau^2 + \frac{1}{4} \delta^2,$$

waarin $\tau = 0.0204^{\circ}\text{K}$. Hieruit volgt:

$$\delta = 0.27^{\circ}\text{K}.$$

Daar τ veel kleiner is dan δ kan een fout in de theoretische waarde van τ de δ slechts weinig beïnvloeden.

Toen δ bekend was konden wij uit de gevonden waarden van T_f^* de bijbehorende waarden van de absolute temperatuur T_f berekenen (zie I—§ 4). Deze zijn gegeven in kolom 5 van tabel III—III. Daarna konden we uit de formules van Hebb en Purcell de $\frac{S(T_f)}{R}$ berekenen. Deze zijn vermeld in kolom 6 van genoemde tabel. De theoretische kromme en de meetpunten zijn ook gegeven in fig. III—2.

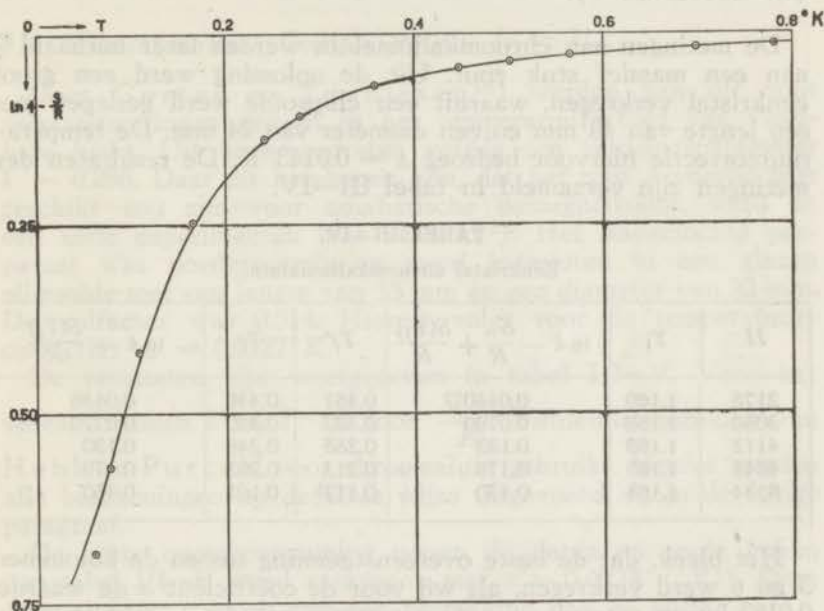


Fig. III—2. Entropie van chromkaliumaluin als functie van de temperatuur. \odot meetpunten. Getrokken lijn: theoretische kromme.

De overeenstemming tussen de kolommen 3 en 6 van tabel III—III is tot 0.077°K behoorlijk, hetgeen betekent, dat tot die temperatuur het door Hebb en Purcell opgestelde verband tussen T en T^* met een nauwkeurigheid van 0.01°K bevestigd is. Ongeveer met die nauwkeurigheid is dus de temperatuurschaal voor chromaluin vastgelegd. Tussen 0.2 en 0.1°K is de experimentele kromme iets vlakker dan de theoretische, daar beneden iets steiler. De betekenis hiervan is, dat tussen 0.2 en 0.1°K de soortelijke warmte iets kleiner is dan de theoretische, daar beneden iets groter. Dit wordt bevestigd door niet gepubliceerde metingen van Bleaney, die ons welwillend ter inzage werden afgestaan. Soortelijke warmte metingen van P. H. Keesom²⁴) geven beneden 0.25°K grote afwijkingen van de theoretische waarde.

Beneden 0.07°K treden grote afwijkingen tussen de kolommen 3 en 6 op. Waarschijnlijk geeft hier de formule van Lorentz geen goede beschrijving meer van de invloed van de magnetische wisselwerking op de susceptibiliteit. Als we aannemen, dat de entropiekromme nog bij grote benadering juist is, betekent dit, dat beneden 0.07°K de absolute temperatuur veel sneller afneemt dan T^* . Dit is bevestigd door metingen van Kürti, Lainé en Simon¹¹⁾ en door recente metingen van ons zelf (zie hoofdstuk V).

De metingen aan chroomkaliumaluin werden later herhaald³⁾ aan een massief stuk zout. Uit de oplossing werd een groot eenkristal verkregen, waaruit een ellipsoïde werd geslepen met een lengte van 48 mm en een diameter van 24 mm. De temperatuurcorrectie hiervoor bedroeg $\Delta = 0.0143^\circ\text{K}$. De resultaten der metingen zijn verzameld in tabel III—IV.

TABEL III—IV.
Eenkristal chroomkaliumaluin.

H	T_1	$\ln 4 - \frac{S_m}{R} + \frac{S(T_1)}{R}$	T_f^*	T_f	$\ln 4 - \frac{S(T_f)}{R}$
2175	1.169	0.0440	0.451	0.446	0.0436
3050	1.166	0.0790	0.337	0.330	0.0770
4112	1.169	0.133	0.255	0.246	0.130
4845	1.165	0.178	0.213	0.203	0.179
8334	1.164	0.430	0.117 ⁵⁾	0.101	0.450

Het bleek, dat de beste overeenstemming tussen de kolommen 3 en 6 werd verkregen, als wij voor de coëfficiënt a de waarde 0.0183 kozen, waaruit voor de parameter van de elektrische splitting volgt:

$$\delta = 0.263^\circ\text{K}.$$

Deze waarde is fraai in overeenstemming met de uit relaxatiemetingen in het heliumgebied gevonden waarde. Du Pré⁶⁾ vindt $\delta = 0.262$, Casimir, Bijl en Du Pré¹³⁾ vinden $\delta = 0.260$, Keesom²⁴⁾ vindt $\delta = 0.258$. De door Bleaney gevonden waarde is $\delta = 0.24$. Recente metingen, door ons aan een bolvormig eenkristal verricht (zie hoofdstuk V), leverden op: $\delta = 0.251$. Misschien is dus de waarde van δ nog een weinig afhankelijk van de bereidingswijze van het zout. Relaxatiemetingen in het gebied van vloeibare lucht geven echter een lagere waarde: Gorter, Dijkstra en van Paemel¹⁴⁾ vinden $\delta = 0.236$. Dit is ook de waarde van Broer⁸⁾. Starr⁹⁾ vindt $\delta = 0.232$. Recente metingen van Bagguley en Griffith¹⁵⁾, bij kamertemperatuur uitgevoerd met centimetergolven, leverden een nog lagere waarde: $\delta = 0.19$. Het ziet er

op grond van deze uitkomsten dus naar uit, dat de splitsingsparameter bij chroomaluin lager wordt naarmate de temperatuur stijgt. Dit zou een interessant resultaat zijn*). Een waarde, die hier geheel buiten valt, wordt opgegeven door Hebb en Purcell¹⁰). Uit demagnetisatiemetingen berekenen zij $\delta = 0.20$. Deze metingen werden echter uitgevoerd in het gebied tussen 0.03 en 0.15° K., zodat een groot deel der resultaten ligt in een gebied, waarin volgens onze metingen de theorie van Hebb en Purcell geen goede resultaten meer geeft.

§ 4. Chroomnitraat. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($s = 3/2$).

Door Gorter en Teunissen¹⁶) werden aan dit zout relaxatiemetingen gedaan in het temperatuurgebied van vloeibare lucht. Uit hun resultaten volgde een splitsingsparameter $\delta = 0.296$. Daar dit betekenen kon, dat het zout eveneens zeer geschikt zou zijn voor adiabatische demagnetisatie, werd er een serie experimenten mee verricht³). Het onderzochte preparaat was poedervormig en werd ingesloten in een glazen ellipsoïde met een lengte van 55 mm en een diameter van 22 mm. De vulfactor was 0.514. Hieruit volgt voor de temperatuurcorrectie: $\Delta = 0.0127^\circ \text{K}$.

De resultaten zijn weergegeven in tabel III—V. Voor het verband tussen T en T^* en voor $\frac{S(T)}{R}$ werden de formules van Hebb en Purcell voor chroomaluin gebruikt. Verder werden alle berekeningen op dezelfde wijze uitgevoerd als in de vorige paragraaf.

De beste overeenstemming tussen de derde en zesde kolom van tabel III—V werd verkregen met $a = 0.0228$ ($^\circ \text{K}$)². Deze a moet weer voldoen aan een betrekking van de vorm:

$$a = \frac{1}{8} Q \tau^2 + \frac{1}{4} \delta^2.$$

Hierin is τ gelijk aan $4 \mu_B^2 \frac{N_0}{k} s(s+1)$ (zie I—§ 4), waarin N_0 het aantal magnetische ionen per volume-eenheid is. Dit kon berekend worden uit het soortelijk gewicht ($d = 2.411$). De waarde van τ bleek dan 0.0336°K . te zijn. De grootheid Q is gelijk aan $2 N_0^{-2} \sum_{i \neq j} \tau_{ij}^6$. Daar de kristalstructuur van chroomnitraat niet bekend is, werd voor Q de waarde van het

*) Recente metingen van Bleaney en Penrose (Proc. Phys. Soc. 60, 395, 1948) met centimetergolven aan chroomammoniumaluin toonden aan, dat dit zout bij ongeveer 80°K een omzettingpunt heeft. Boven dit punt neemt δ lineair toe met stijgende T . Beneden dit punt krijgt δ plotseling een veel grotere waarde en neemt hij langzaam toe met dalende T . Voorbereidende metingen aan chroomkaliumaluin gaven analoge resultaten, de sprong in de waarde van δ bij het overgangspunt leek echter veel minder groot.

chromaluin genomen (12×1.20) en aangezien de waarde van Q voor verschillende kristalstructuren niet sterk uiteenloopt, kan hierdoor in de δ hoogstens een fout van 2% ontstaan. Vullen we Q en τ in de betrekking voor a in, dan vinden we $\delta = 0.283^\circ \text{K.}$, wat in behoorlijke overeenstemming is met de waarde 0.296°K. van Gorter en Teunissen.

TABEL III—V.
Chroomnitraat.

H	T_1	$\ln 4 - \frac{S_m}{R} + \frac{S(T_1)}{R}$	T_f^*	T_f	$\ln 4 - \frac{S(T_f)}{R}$
322.6	1.169	0.0092	1.118	1.116	0.0091
592.3	1.170	0.0111	1.015	1.012	0.0110
850	1.173	0.0140	0.904	0.901	0.0138
1110	1.193	0.0175	0.804	0.801	0.0172
1380	1.193	0.0227	0.704	0.700	0.0223
1370	1.181	0.0229	0.704	0.700	0.0223
1636	1.162	0.0301	0.598	0.593	0.0310
2160	1.183	0.0445	0.495	0.490	0.0448
2760	1.159	0.0691	0.388	0.381	0.0713
3020	1.188	0.0759	0.371	0.364	0.0777
3546	1.158	0.1063	0.310	0.302	0.1089
4090	1.175	0.1324	0.276	0.267	0.1350
5460	1.166	0.2188	0.207	0.195	0.2225
5450	1.164	0.2186	0.205	0.193	0.2266
6460	1.157	0.2897	0.174	0.160	0.2941
7520	1.152	0.368	0.151	0.136	0.3605
8730	1.147	0.459	0.128	0.110	0.4515
10440	1.146	0.580	0.104	0.0857	0.553
11490	1.145	0.648	0.0892	0.0701	0.620
12630	1.145	0.718	0.0774	0.0558	0.677
13380	1.146	0.759	0.0602	0.043	0.730
14160	1.147	0.802	0.0481	0.033	0.787
15360	1.145	0.863	0.0417	0.028	0.827
17320	1.145	0.949	0.0401	0.027	0.845

De resultaten der metingen zijn ook weergegeven in fig. III—3 en 4. Het blijkt, dat ook voor dit zout het magnetisch en calorisch gedrag tot beneden 0.1°K. goed met de formules van Hebb en Purcell beschreven wordt.

§ 5. Verdund chromaluin.

De eerste metingen aan een verdund chromaluin werden verricht door De Haas en Wiersma¹⁷⁾. Hierbij bleek, dat bij gebruik van zeer hoge velden veel lagere magnetische temperaturen verkregen werden dan met normaal chromaluin (de laagste T^* , die zij maten was 0.0043°K.). Daar De Haas en Wiersma ook gevonden hadden, dat bij demagnetisatie uit lagere velden de bereikte temperatuur niet lager was dan bij normaal chromaluin, leek het ons de moeite waard, aan een

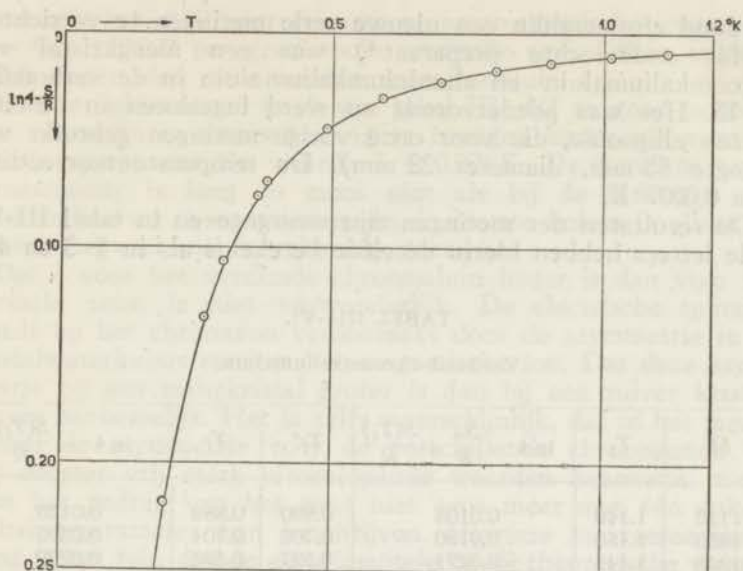


Fig. III—3. Entropie van chroomnitraat als functie van de temperatuur.

⊙ meetpunten. Getrokken lijn: theoretische kromme.

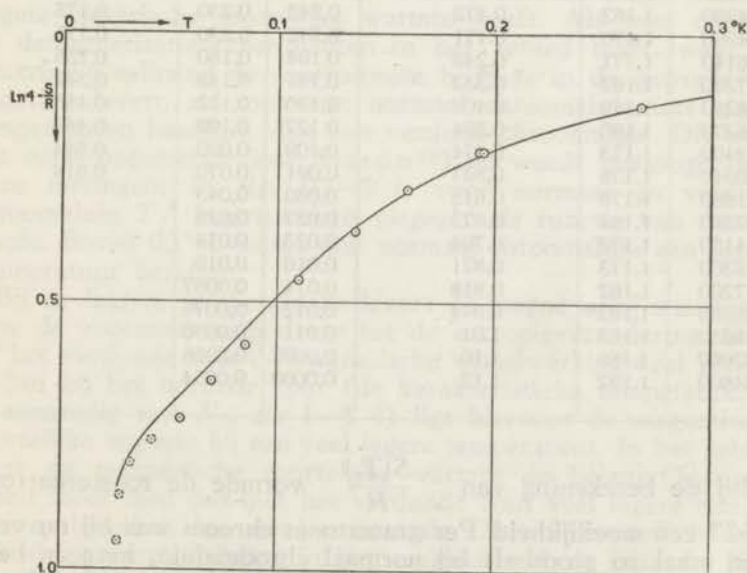


Fig. III—4. Entropie van chroomnitraat als functie van de temperatuur.

⊙ meetpunten. Getrokken lijn: theoretische kromme.

Bij de gestippelde punten werden grote wisselstroomverliezen waargenomen.

verdund chromaluin een nieuwe serie metingen te verrichten.

Het onderzochte preparaat⁴⁾ was een mengkristal van chromkaliumaluin en aluminiumkaliumaluin in de verhouding 1:13. Het was poedervormig en werd ingesloten in dezelfde glazen ellipsoïde, die voor onze vorige metingen gebruikt was (lengte 55 mm, diameter 22 mm). De temperatuurcorrectie Δ was 0.0007°K .

De resultaten der metingen zijn weergegeven in tabel III-VI. Alle letters hebben hierin dezelfde betekenis als in § 3 en 4.

TABEL III—VI.

Verdund chromkaliumaluin.

H	T_1	$\ln 4 - \frac{S_m}{R} + \frac{S(T_1)}{R}$	T_f^*	T_f	$\ln 4 - \frac{S(T_f)}{R}$
1120	1.149	0.0108	0.890	0.889	0.0126
1650	1.159	0.0190	0.706	0.704	0.0200
1925	1.145	0.0271	0.597	0.592	0.0279
2520	1.142	0.0401	0.495	0.489	0.0402
3030	1.181	0.0628	0.417	0.411	0.0624
3060	1.174	0.0656	0.406	0.400	0.0659
4160	1.174	0.121	0.299	0.289	0.119
4200	1.149	0.130	0.287	0.277	0.128
4960	1.162	0.172	0.242	0.230	0.175
4980	1.470	0.171	0.242	0.230	0.175
6140	1.171	0.249	0.194	0.180	0.255
7290	1.162	0.333	0.161	0.145	0.342
8210	1.149	0.406	0.130	0.112	0.455
8270	1.180	0.394	0.127	0.109	0.463
9400	1.173	0.474	0.109	0.090	0.544
10340	1.178	0.537	0.091	0.070	0.619
11500	1.176	0.615	0.060	0.043	
12550	1.184	0.672	0.037	0.025	
14100	1.176	0.764	0.023	0.014	
16300	1.173	0.871	0.016	0.010	
17200	1.162	0.918	0.014	0.0087	
18650	1.162	0.974	0.012	0.0076	
19650	1.162	1.01	0.011	0.0070	
22600	1.159	1.10	0.0096	0.0058	
24800	1.162	1.17	0.0090	0.0054	

Bij de berekening van $\frac{S(T_0)}{R}$ vormde de roosterentropie $\frac{1}{3} bT^3$ een moeilijkheid. Per gramatoom chroom was hij nu veertien maal zo groot als bij normaal chromaluin, hetgeen betekent, dat we nu niet zonder meer de in § 2 voor ijzeraluin gevonden waarde konden nemen. Wij hebben nu door proberen de waarde gezocht waarmee de beste overeenkomst tussen de kolommen 3 en 6 van tabel III—VI verkregen kon worden.

Deze was $b = 0.027$ per gramatoom paramagnetische ionen, dus $b = \frac{1}{14} \times 0.027$ per gramatoom verdunde stof. Dit is aanmerkelijk hoger dan onze waarde voor ijzeraluin.

Om de kolommen 3 en 6 van tabel III—VI zo goed mogelijk met elkaar in overeenstemming te brengen kozen we voor de splitsingsparameter de waarde $\delta = 0.30^\circ \text{K}$. De bereikte overeenstemming is lang zo mooi niet als bij de metingen aan chroomaluin en chroomnitraat. In de laatste kolom is alleen de elektrische entropie in rekening gebracht.

Dat δ voor het verdunde chroomaluin hoger is dan voor het normale zout, is niet verwonderlijk. De elektrische splitsing wordt bij het chroomion veroorzaakt door de asymmetrie in de kristalwaterkubus rondom het magnetische ion. Dat deze asymmetrie bij een mengkristal groter is dan bij een zuiver kristal, is zeer aannemelijk. Het is zelfs waarschijnlijk, dat in het mengkristal de asymmetrie voor de verschillende chroomionen uit het rooster vrij sterk uiteenlopende waarden aanneemt, zodat men het gedrag van het zout niet eens meer met één enkele splitsingsparameter kan beschrijven. Hiermee in overeenstemming is het feit, dat de experimentele en de theoretische waarde van de entropie reeds bij veel hogere temperatuur uit elkaar gaan lopen dan bij chroomaluin en chroomnitraat.

Het feit, dat verdund chroomaluin een hogere splitsingsparameter heeft dan normaal chroomaluin, betekent, dat het een hogere elektrische soortelijke warmte heeft. Als men dus bij de demagnetisatie-experimenten in het gebied blijft, waar de elektrische splitsing de voornaamste bijdrage in de entropieverandering levert, zal men met normaal chroomaluin iets lagere temperaturen bereiken dan met verdund chroomaluin. Dit werd het eerst opgemerkt door Simon¹⁸⁾ en wordt bevestigd door onze metingen. In fig. III—5 is voor normaal en verdund chroomaluin T_f^* logaritmisch uitgezet als functie van de entropie. Boven 0.1°K wordt met normaal chroomaluin een lagere temperatuur bereikt.

Bij de laagste temperaturen levert de magnetische wisselwerking de voornaamste bijdrage tot de entropieverandering. Daar bij het verdunde zout de magnetische wisselwerking veel kleiner is dan bij het normale zout (de karakteristieke temperatuur τ is evenredig met N_0 , zie I—§ 4) ligt hiervoor de magnetische soortelijke warmte bij een veel lagere temperatuur. In het gebied waar de magnetische soortelijke warmte de belangrijkste rol speelt moet men dus met het verdunde zout veel lagere temperaturen bereiken dan met het normale. Dit effect wordt belangrijk als de entropiedaling in het magneetveld de waarde $\ln 2$ bereikt. Dit is volledig in overeenstemming met onze meetresultaten: In fig. III—5 is het punt aangegeven, waar de magnetische entropie de waarde $\ln 2$ bereikt. Voor oneindig verdund chroomaluin zou T_f hier tot nul naderen. In het werkelijk ge-

bruikte zout wordt de entropiekromme hier veel vlakker dan voor normaal chromaluin.

Door Bijl¹⁹⁾ werden in het heliumgebied relaxatiemetingen aan verdund chromaluin gedaan. Hij gebruikte hiervoor zout, dat tegelijk met het onze bereid was. Hij vond een lagere waarde voor de splitsingsparameter dan wij ($\delta = 0.281$). Waarschijnlijk wordt dit verschil veroorzaakt door de onnauwkeurigheid in onze metingen ten gevolge van de kleine susceptibiliteit van het verdunde chromaluin en door de onzekerheid in de waarde van de coëfficiënt b van de rooster soortelijke warmte. Wij zijn echter van mening, dat door een kleine verandering in δ de

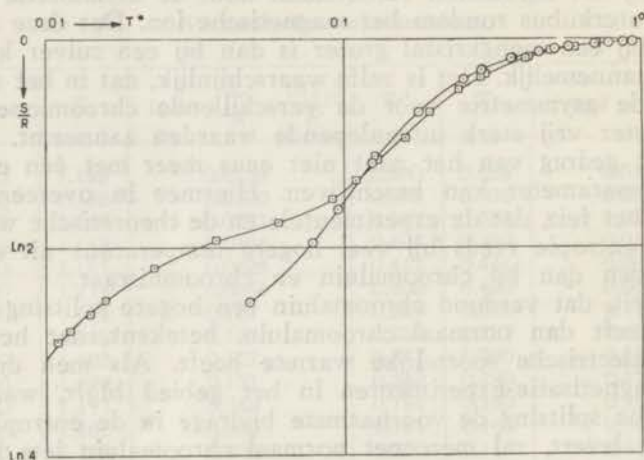


Fig. III—5. Entropie van normaal en verdund chromaluin als functie van $\ln T^*$.
 ○ normaal chromaluin. □ verdund chromaluin.

qualitatieve resultaten der metingen, zoals ze in fig. III—5 tot uiting komen, niet sterk beïnvloed kunnen worden.

Resumerend kunnen wij zeggen, dat de metingen aan het verdunde chromaluin een goede kwalitatieve bevestiging van de theorie der demagnetisatie geven, maar dat, in verband met de afwijkingen tussen de theoretische en experimentele waarde van de entropie, dit zout beneden 0.15°K . niet geschikt is om er volgens de methode van Hebb en Purcell metingen van de absolute temperatuur mee te doen. Dit betekent ook, dat er bij de laagste magnetische temperatuur, die door de Haas en Wiersma met dit zout bereikt is ($T^* = 0.0043^\circ \text{K}$), tot nu toe niets met zekerheid over de absolute temperatuur vaststaat.

§ 6. Koperkaliumsulfaat. $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($s = \frac{1}{2}$).

Op het eerste gezicht is de theorie voor dit zout zéér eenvoudig. Daar $s = \frac{1}{2}$, treedt er geen elektrische splitsing in op (I—§ 4),

zodat wij verwachten, alleen met de magnetische bijdrage in de soortelijke warmte te maken te hebben. De coëfficiënt van de $\frac{1}{T^2}$ -term kan in dit geval theoretisch uitgerekend worden. Hij is gelijk aan:

$$a = \frac{Q\tau^2}{6},$$

met $\tau = 4\mu_B^2 \frac{N_0}{k} s(s+1)$ en $Q = 2N_0^{-2} \sum_{i \neq j} r_{ij}^{-6}$. Met behulp van de bekende dichtheid en kristalstructuur (zie III-§ 4) vonden wij $\tau = 0.00677^\circ \text{K.}$ en $\frac{Q}{6} = 2.95$. Wij krijgen dus:

$$a = 1.35 \times 10^{-4}.$$

Bovendien geldt bij afwezigheid van elektrische splitsing:

$$T = T^*,$$

zodat het gedrag van dit zout bij demagnetisatie quantitatief te voorspellen was.

De metingen³⁾ werden uitgevoerd aan kleine kristalletjes, die werden ingesloten in dezelfde glazen ellipsoïde, die voor de vorige metingen was gebruikt (lengte 55 mm, diameter 22 mm). De vulfactor was 0.616, zodat de temperatuurcorrectie werd: $\Delta = 0.0035^\circ \text{K.}$ Hierbij is voor de Curie-constante de door Reekie²⁰⁾ gevonden waarde gebruikt. Deze is 19.5% hoger dan de theoretische waarde voor $s = \frac{1}{2}$.

De resultaten der metingen zijn weergegeven in tabel III-VII. In fig. III-6 en 7 is de entropie uitgezet tegen de magnetische

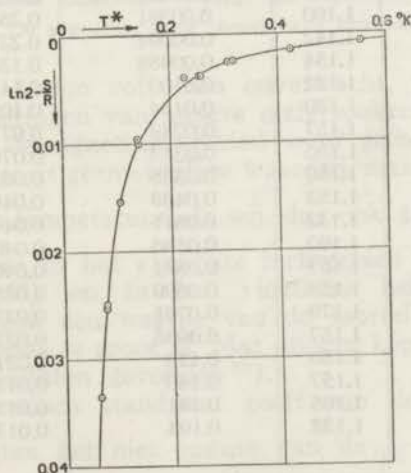


Fig. III-6. Entropie van koperkaliumsulfaat als functie van T^* .

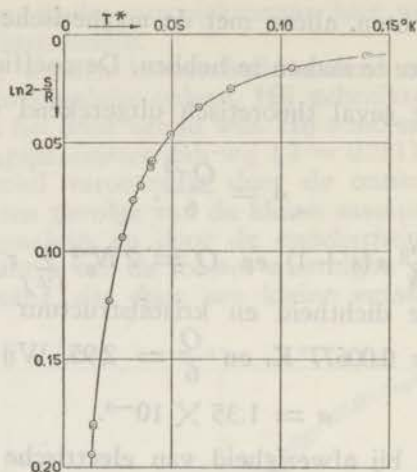


Fig. III—7. Entropie van koperkaliumsulfaat als functie van T^* .

TABEL III—VII.

Koperkaliumsulfaat.

H	T_1	$\ln 2 - \frac{S_m}{R} + \frac{S(T_1)}{R}$	T_f^*
601.3	1.143	0.00074	0.554
857.2	1.155	0.00148	0.424
1118	1.160	0.00250	0.318
1115	1.136	0.00259	0.308
1384	1.160	0.00381	0.258
1384	1.160	0.00381	0.255
1383	1.142	0.00394	0.227
2188	1.154	0.00958	0.139
2192	1.132	0.0100	0.141
2774	1.150	0.0154	0.105
3570	1.157	0.0249	0.0772
3570	1.150	0.0253	0.0766
4130	1.150	0.0335	0.0623
4900	1.153	0.0463	0.0493
5570	1.132	0.0611	0.0401
5580	1.160	0.0586	0.0404
5540	1.157	0.0581	0.0408
6095	1.153	0.0699	0.0357
6540	1.179	0.0765	0.0321
7200	1.157	0.0936	0.0272
8340	1.150	0.123	0.0212
10450	1.157	0.180	0.0139
10600	1.165	0.181	0.0139
10600	1.132	0.194	0.0131

temperatuur. Het blijkt, dat hij niet aan een $\frac{1}{T^2}$ -wet voldoet! Door grafisch differentieren werd uit de entropie de soortelijke warmte afgeleid. De uitkomsten zijn weergegeven in fig. III-8. Ze zijn bij de hoogste temperaturen een factor 4 à 5 groter dan de theoretische waarde $\frac{c}{R} = \frac{1.35 \times 10^{-4}}{T^2}$, die door de gestippelde kromme wordt voorgesteld.

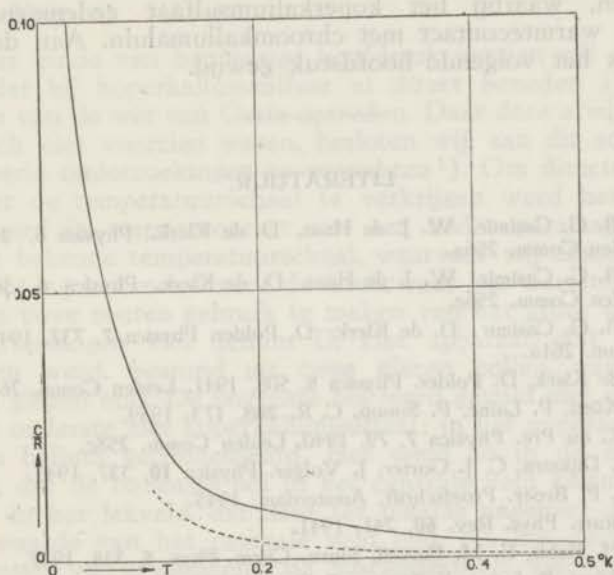


Fig. III-8. Soortelijke warmte van koperkaliumsulfaat. De stippellijn is de theoretische kromme.

Dit resultaat kwam volkomen onverwacht, maar wordt bevestigd door metingen van andere onderzoekers. De soortelijke warmte in het demagnetisatiegebied werd gemeten door Ashmead²¹⁾. Hij geeft geen absolute waarden, maar vindt hetzelfde verloop met de temperatuur als wij, dus ook geen $\frac{1}{T^2}$ -wet. Uit relaxatiemetingen in het vloeibare luchtgebied door Broer en Kemperman²²⁾ en in het vloeibare heliumgebied door Bijl²³⁾ volgt ook een waarde van de soortelijke warmte, die ongeveer vijf maal te groot is. Met andere koperzouten werden soortgelijke resultaten gevonden²²⁾.

Vanuit theoretisch standpunt geeft van deze twee onverwachte resultaten het niet opgaan van de $\frac{1}{T^2}$ -wet de grootste moeilijkheden. Daar het niet gemakkelijk is, een theoretisch

beeld te maken, waarbij de soortelijke warmte bij temperaturen hoog ten opzichte van τ niet met $\frac{1}{T^2}$ afneemt, wijst dit er op, dat er in het koperkaliumsulfaat afwijkingen van de wet van Curie optreden. (Om die reden schreven we in tabel III—VI en fig. III—6 en 7 ook T^* in plaats van T). Op theoretische gronden werd dit zeker niet verwacht. Om hierover nadere gegevens te verkrijgen, verrichtten wij een nieuwe serie onderzoeken, waarbij het koperkaliumsulfaat gedemagnetiseerd werd in warmtecontact met chroomkaliumaluin. Aan deze metingen is het volgende hoofdstuk gewijd.

LITERATUUR.

- 1) H. B. G. Casimir, W. J. de Haas, D. de Klerk. *Physica* **6**, 241, 1939. Leiden Comm. 256a.
- 2) H. B. G. Casimir, W. J. de Haas, D. de Klerk. *Physica* **6**, 365, 1939. Leiden Comm. 256c.
- 3) H. B. G. Casimir, D. de Klerk, D. Polder. *Physica* **7**, 737, 1940. Leiden Comm. 261a.
- 4) D. de Klerk, D. Polder. *Physica* **8**, 508, 1941. Leiden Comm. 262d.
- 5) N. Kürti, P. Laíné, F. Simon. *C. R.* **208**, 173, 1939.
- 6) F. K. du Pré. *Physica* **7**, 79, 1940. Leiden Comm. 258c.
- 7) L. J. Dijkstra, C. J. Gorter, J. Volger. *Physica* **10**, 337, 1943.
- 8) L. J. F. Broer. Proefschrift, Amsterdam, 1945.
- 9) C. Starr. *Phys. Rev.* **60**, 241, 1941.
- 10) M. H. Hebb, E. M. Purcell. *Journ. Chem Phys.* **5**, 338, 1937.
- 11) N. Kürti, P. Laíné, F. Simon. *C. R.* **204**, 754, 1937.
- 12) H. B. G. Casimir, W. J. de Haas, D. de Klerk. *Physica* **6**, 255, 1939. Leiden Comm. 256b.
- 13) H. B. G. Casimir, D. Bijl, F. K. du Pré. *Physica* **8**, 449, 1941. Leiden Comm. 262a.
- 14) C. J. Gorter, L. J. Dijkstra, O. van Paemel. *Physica* **9**, 673, 1942.
- 15) D. M. S. Bagguley, J. H. E. Griffith. *Nature* **160**, 532, 1947.
- 16) P. Teunissen. Proefschrift, Groningen, 1939.
- 17) W. J. de Haas, E. C. Wiersma. *Physica* **2**, 335, 1935. Leiden Comm. 236b.
- 18) Zie: H. B. G. Casimir. *Magnetism and very low temperatures*, 1940; pag. 78.
- 19) D. Bijl. *Physica* **8**, 497, 1941. Leiden Comm. 262c.
- 20) J. Reekie. *Proc. Roy. Soc. London.* **A-173**, 367, 1939.
- 21) J. Ashmead. *Nature* **143**, 853, 1939.
- 22) L. J. F. Broer, J. H. Kemperman. *Physica* **13**, 465, 1947.
- 23) D. Bijl. *Physica* **8**, 461, 1941. Leiden Comm. 262b.
- 24) P. H. Keesom. Proefschrift, Leiden, 1948.

HOOFDSTUK IV.

Het optreden van "super-exchange" in koperkaliumsulfaat.

§ 1. *Inleiding.*

Aan het einde van het vorige hoofdstuk vonden wij aanwijzingen, dat bij koperkaliumsulfaat al direct beneden 1°K afwijkingen van de wet van Curie optreden. Daar deze afwijkingen theoretisch niet voorzien waren, besloten wij, aan dit zout een nieuwe serie onderzoeken te verrichten¹⁾). Om directe gegevens over de temperatuurschaal te verkrijgen werd het gedemagnetiseerd in warmtecontact met een ander paramagnetisch zout met bekende temperatuurschaal, waarvoor wij chroomaluin kozen. Het lag het meest voor de hand, voor het warmtecontact tussen de twee zouten gebruik te maken van het grote warmtegeleidingsvermogen van helium II. Het apparaat, dat hiertoe ontworpen werd, bestond uit twee glazen bollen, verbonden door een glazen buis. De bovenste bol werd gevuld met chroomaluin, de onderste met koperkaliumsulfaat; in het apparaat werd vloeibaar helium gecondenseerd. Het werd zo in de magneet gebracht, dat de bovenste bol in het centrale veld kwam en de onderste in het lekveld, dat daar ter plaatse ongeveer de helft van de waarde van het centrale veld had. Na het demagnetiseren maten we afwisselend de susceptibiliteit van de beide bollen als functie van de tijd. De opwarming werd gevolgd tot de temperatuur van vloeibaar helium bereikt was. Achteraf werd een tweede serie experimenten gedaan, waarin beide bollen gevuld waren met chroomaluin. Uit dit laatste experiment werden enige gegevens afgeleid over het warmtegeleidingsvermogen van vloeibaar helium in dit gebied en met behulp hiervan konden we uit het eerste experiment het verband tussen susceptibiliteit en temperatuur van koperkaliumsulfaat berekenen.

§ 2. *Het apparaat.*

Het inwendige van de kryostaat is getekend in fig. IV—1. De beide bollen hadden een diameter van 36 mm, de verbindingsbuis was 10.5 cm lang, zijn inwendige diameter was 3.2 mm.

Daar een warmtelek kon ontstaan door een heliumfilm in de binnenruimte van het apparaat, werd een kraan A aangebracht, die afzonderlijk getekend is in fig. IV—2. Aangezien het onmogelijk was, hem te smeren, moest het kegelvormige eind van de plug zo nauwkeurig gecentreerd worden in de zitting, dat

de film, die naar schatting een dikte heeft van 3.5×10^{-6} cm, er niet doorheen kon kruipen. Dit was een zeer hoge eis. De kraan werd geopend en gesloten met een lange staaf C, die met een pakking door de kap van de kryostaat was geleid. Na het sluiten van de kraan werd de staaf ongeveer 10 cm opgetrokken (in deze stand is hij in fig. IV-1 getekend).

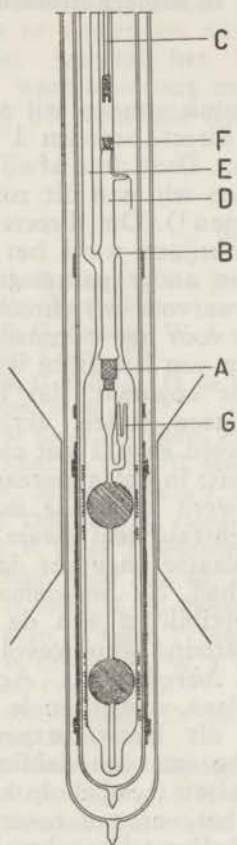


Fig. IV-1. Het apparaat.

Bij de eerste experimenten was de kraan vervaardigd van koper en de plug van phosphorbrons. Daar koper-glas lassen mechanisch niet zeer sterk zijn en daar ze vaak afbraken, wanneer de binnen- en de buitenwand bij B aan elkaar geblazen werden, werd de koperen kraan bij latere metingen vervangen door een van chroomijzer. De plug werd toen van staal gemaakt, daar een phosphorbronzen kraan in de chroomijzeren zitting krassen kreeg. Uit een schatting volgde, dat de chroomijzeren kraan met stalen plug het magneetveld ter plaatse van

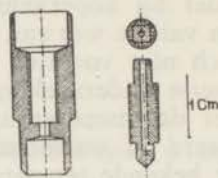


Fig. IV-2. De kraan.

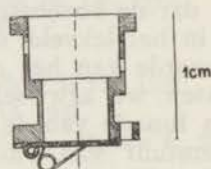


Fig. IV-3. Het stralingsscherm.

de bovenste bol niet merkbaar beïnvloedde. Dit werd bevestigd door het feit, dat geen verschil werd waargenomen tussen de metingen met de koperen en met de chroomijzeren kraan.

Aangezien het nu niet mogelijk was bochten in de buis *D* aan te brengen, werd de straling van boven afgesneden door een scherm *F* (afzonderlijk getekend in fig. IV—3). Als de staaf *C* opgetrokken werd boven het scherm, werd het gesloten door een phosphorbronzen veertje. Om de stralingswarmte af te voeren werd er een platinadraad aan vastgesoldeerd, die door de glazen wand naar buiten geleid werd naar het heliumbad. In latere experimenten werden twee stralingsschermen boven elkaar aangebracht, maar hierdoor werd geen merkbare verbetering verkregen.

De ruimten boven de kraan en rondom de bollen werden afzonderlijk leeggepompt door de buizen *D* en *E*. Door een systeem van glazen kranen op de kap van de kryostaat waren zij verbonden met de leiding van de hoogvacuumpomp. *G* is een dunwandige glazen veiligheid. In latere experimenten werd deze vervangen door een bolvormige verwijding in de buis vlak onder kraan *A*.

Nadat het apparaat geblazen was, werden de bollen van onder af gevuld met poedervormig zout, waarna beide wanden werden dichtgetrokken. Het zout werd op zijn plaats gehouden door kleine stukjes watten in de buis vlak onder en boven de bollen. Uit het gewicht en het soortelijk gewicht volgde, dat de vulfactoren der beide bollen zoals gewoonlijk ongeveer $\frac{2}{3}$ waren, zodat we de hoeveelheid helium konden schatten, die nodig was om het apparaat te vullen. Ter contrôle vulden we het apparaat een keer met vloeibare zuurstof en vingen het verdampende gas op. Zo bleek, dat wij 15 liter helium van kamertemperatuur en atmosferedruk nodig hadden. Eén keer condenseerden wij 18 liter en dit was klaarblijkelijk te veel, want toen moesten wij enige uren pompen om boven de kraan een goed vacuum te bereiken. Na het demagnetiseren warmde het zout sneller op dan gewoonlijk, maar het verloop van de opwarming was net als anders. Hierdoor waren wij er zeker van, dat bij al onze andere experimenten het heliumoppervlak boven de bovenste bol gestaan had.

Beide bollen waren omgeven door een lange primaire spoel. Daar het meest homogene deel van een solenoïde in het midden ligt, moesten, ter verkrijging van een homogeen veld ter plaatse van de bollen, extra windingen op de uiteinden gelegd worden. Bovendien moest het veld ter plaatse van de kraan gecompenseerd worden om te voorkomen, dat het metaal verwarmd zou worden door Foucault-stromen, en bovendien, in het geval van de chroomijzeren kraan, door hystereseverliezen. In fig. IV—4 is de onderlinge ligging van de eindwindingen schematisch aangegeven. Bij de hier getekende spoelenconfiguratie was het veld

ter plaatse van de onderste bol homogeen tot op $4^0/00$, ter plaatse van de bovenste bol tot op $6^0/00$ en over de lengte van de kraan was het veld gecompenseerd tot op $3^{1/2}0/00$. Dit was in verband met de nauwkeurigheid der meetresultaten ruimschoots voldoende.

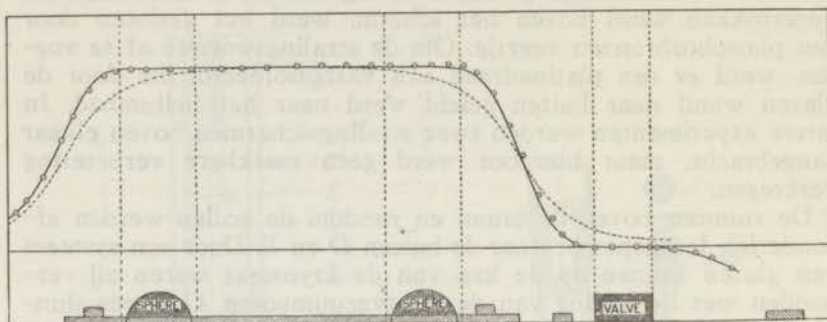


Fig. IV—4.

Het veld van de primaire spoel langs de as; stippellijn: veld van de lange solenoïde alleen; getrokken lijn: veld van de lange solenoïde met correctie-spoelen. \odot calibratiepunten.

////// spoelen, gewikkeld in dezelfde richting als de lange solenoïde.

\\\\\\\\ spoelen, gewikkeld in de tegengestelde richting als de lange solenoïde.

Elke bol was omgeven door een afzonderlijke secundaire spoel, die, zoals gewoonlijk, uit drie secties bestond (zie II-§ 4). Nu moesten de secundaire spoelen bij deze meting zo gewikkeld worden, dat in de spoel, die bij de ene bol hoorde, geen inductie van de andere bol mee gemeten kon worden. Door een juiste keuze van de verhouding der windingstallen op de compenserende secties van een spoel bleek het mogelijk, hem ter plaatse van de andere bol tot op $3^{1/2}0/00$ te compenseren.

De metingen werden op dezelfde wijze uitgevoerd als bij onze vorige experimenten. Daar de gebruikte preparaten bolvormig waren, was voor beide de temperatuurcorrectie $\Delta = 0$.

In de volgende paragraaf zullen wij eerst de metingen met in beide bollen chromaluin bespreken en hieruit de noodzakelijke gegevens over de warmtegeleiding van vloeibaar helium afleiden; in § 4 behandelen we de experimenten met koperkalium-sulfaat in de onderste bol.

§ 3. De metingen met chromaluin in beide bollen.

De opwarmingskromme vertoonde altijd hetzelfde karakter. Een typisch voorbeeld is gegeven in fig. IV—5. Hier zijn de temperaturen berekend uit de gemeten T^* -waarden met als splitsingsparameter $\delta = 0.263$ (zie III—§ 3). Direct na het demag-

netiseren bereikte de bovenste bol, die uit het centrale veld gedemagnetiseerd werd, een lagere temperatuur dan de onderste. Ten gevolge van straling en warmtelekage van bovenaf werd de bovenste bol opgewarmd; de temperatuur van de onderste bleef constant, daar hij blijkbaar door de bovenste tegen het lek beschermd werd. In dit temperatuurgebied is dus het warmtegeleidingsvermogen van het helium zeer slecht. Als de bovenste bol een temperatuur van 0.2°K bereikte, begon de warmtegeleiding van het helium merkbaar te worden: De onderste bol begon warmer te worden en de temperatuurstijging van de bovenste werd vertraagd. Als de onderste bol bijna de temperatuur van de bovenste bereikt had, stegen hun temperaturen samen verder tot de temperatuur van de kryostaat.

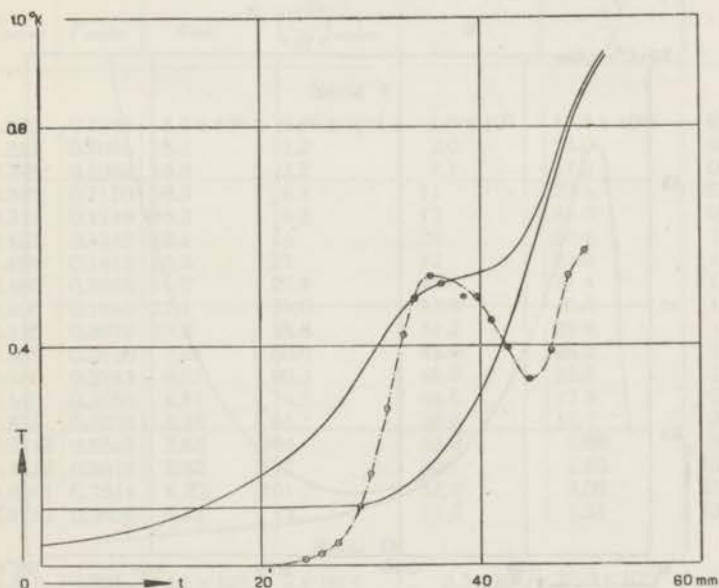


Fig. IV—5.

Opwarmingskromme met chromaluin in beide bollen. Getrokken kromme: temperaturen der bollen als functie van de tijd. Stippellijn: dichtheid van de warmtestroom naar de onderste bol (in 10^4 erg/sec.cm.²).

Gedurende het eerste deel van de opwarmingskromme bleef de temperatuur van de onderste bol zéér nauwkeurig constant (in het in fig. IV—5 getekende geval gedurende 20 minuten tot op 0.001°K ; intussen steeg de temperatuur van de bovenste bol van 0.04° tot 0.18°K). Hieruit concluderen wij, dat er naar de onderste bol geen warmtetransport plaats vond door straling of geleiding door de vacuumruimte, maar dat alle warmte vanuit de bovenste bol kwam via het helium in de verbindingsbuis. De

onderste bol bevatte 22.6^5 gram chroomaluin en naar schatting 8.5 cm^3 vloeibaar helium. De totale warmtecapaciteit van deze bol konden we dus berekenen uit de in dit temperatuurbied bekende soortelijke warmte van chroomaluin (zie III—§ 3) en van vloeibaar helium (gemeten door Keesom en Westmijze²⁾). De soortelijke warmte van het glas kon verwaarloosd worden. De warmtecapaciteit van de bol is getekend in fig. IV—6. Beneden 0.4°K hebben we practisch alleen te doen met de soortelijke warmte van chroomaluin, bij de hoogste temperaturen speelt het helium de belangrijkste rol. Met behulp van deze warmtecapaciteit konden we uit de opwarmingssnelheid van de bol de totale warmtestroom per oppervlakte eenheid door de verbindingbuis berekenen. Deze wordt voorgesteld door de stippellijn in fig. IV—5.

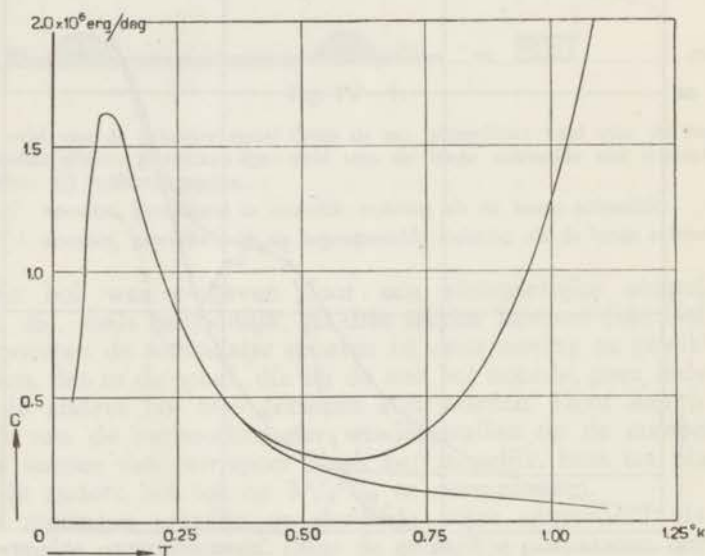


Fig. IV—6.

Warmtecapaciteit van de bol, gevuld met chroomaluin en helium. Onderste lijn: warmtecapaciteit van het chroomaluin. Bovenste lijn: warmtecapaciteit van de gehele bol.

De warmtegeleidingscoëfficiënt λ is gedefinieerd door de vergelijking:

$$\varphi = \lambda \frac{dT}{dx},$$

waarin φ de warmtestroomdichtheid is. Om hem op onze experimenten te kunnen toepassen schreven wij:

$$\varphi = \lambda \frac{\Delta T}{l},$$

waarin l de lengte van de verbindingsbuis is en ΔT het temperatuurverschil tussen de bollen. De in tabel IV—I gegeven waarden zijn op deze manier berekend. Hier is c_{bol} gegeven in erg per graad, $\frac{dT}{dt}$ in graden per seconde, φ in erg per $\text{cm}^2 \times \text{sec}$, $\frac{\Delta T}{l}$ in graden per cm en λ in erg per graad \times cm \times sec.

TABEL IV—I.
Warmtegeleiding van vloeibaar helium.

t	T_{boven}	T_{onder}	c_{bol}	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\text{onder}}$	φ	$\frac{\Delta T}{l}$	λ
Serie I							
24/	0.222	0.1047	16.3×10^5	0.65×10^{-5}	1.0×10^2	11.1×10^{-3}	0.09×10^5
25'30''	0.252	0.1054	16.3	1.2	2.0	14.0	0.14
27'	0.288	0.1069	16.3	2.2	4.1	17.2	0.23
29'	0.346	0.1110	16.3	5.3	11	22.4	0.48
30'	0.377	0.1149	16.3	8.2	17	25.0	0.67
31'30''	0.425	0.1246	16.1	14	28	28.6	1.00
33'	0.466	0.1413	15.3	22	42	31.0	1.35
34'	0.486	0.1565	14.2	27.5	48.6	31.4	1.54
35'30''	0.506	0.1848	12.1	35.0	52.8	30.6	1.72
36'30''	0.515	0.2072	10.6	38.8	51.2	29.4	1.74
38'30''	0.525	0.2610	7.81	50.0	48.6	25.2	1.95
39'30''	0.530	0.2943	6.51	60.3	48.9	22.5	2.19
41'	0.540	0.3550	4.81	74.5	44.6	17.6	2.53
42'30''	0.558	0.4308	3.38	94.1	39.6	12.1	3.27
44'30''	0.6143	0.5546	2.62	104	33.9	5.69	5.93
46'30''	0.7122	0.6816	2.82	111	39.1	2.92	13.4
48'	0.8031	0.7814	4.20	101	52.8	2.07	25.5
49'30''	0.8742	0.8605	6.21	74	57.3	1.31	43.8
Serie II							
7/	0.321	0.081	14.1×10^5	2×10^{-5}	3.5×10^2	22.9×10^{-3}	0.15×10^5
8/	0.398	0.082	14.5	7	13	30.1	0.42
9'30''	0.525	0.094	16.1	23	46	41.1	1.12
10'30''	0.576	0.116	16.3	40	77	43.8	1.85
12'30''	0.613	0.203	10.8	80	110	39.1	2.74
13'30''	0.618	0.257	8.07	100	101	34.4	2.92
14'30''	0.624	0.326	5.54	130	90.6	28.4	3.19
16'	0.651	0.478	3.00	190	71.0	16.5	4.30
17'	0.695	0.599	2.50	203	63.1	9.1	6.91
18'	0.770	0.710	3.10	165	63.6	5.7	11.1
18'30''	0.806	0.757	3.78	140	65.9	4.7	14.1

Uit metingen in het gebied boven 1°K weten wij, dat het warmtegeleidingsvermogen van helium II snel afneemt bij dalende temperatuur³). Daarom kan men van bovenstaande for-

mule slechts betrouwbare resultaten voor λ verwachten als ΔT klein is ten opzichte van de absolute temperatuur. Hieraan is bij onze laagste temperaturen zeker niet voldaan. Derhalve kunnen onze waarden, speciaal die beneden 0.6°K , slechts beschouwd worden als een soort gemiddelde waarden van λ . Ze geven de goede orde van grootte, maar een theoretische interpretatie zal men er nauwelijks van kunnen geven. Wel tonen zij duidelijk aan, dat λ beneden 1°K met dalende temperatuur snel blijft afnemen en bij onze laagste temperaturen van dezelfde orde van grootte wordt als de warmtegeleiding van helium I. De hier opgegeven waarden van λ zijn echter nauwkeurig genoeg om er het magnetisch gedrag van koperkaliumsulfaat mee te berekenen uit onze tweede serie experimenten, daar ze daarbij slechts in een kleine correctieterm voorkomen. Dit zullen wij uiteenzetten in de volgende paragraaf.

Keesom, Saris en Meyer³⁾ toonden aan, dat in het gebied tussen 1.6° en 1.1°K de warmtegeleiding van vloeibaar helium in buizen, wijder dan 0.1 mm , beschreven kan worden met de formule:

$$\lambda = 0.623 \times 10^7 T^5 \left(\frac{dT}{dx}\right)^{-2/3} \text{ erg. cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{graad}^{-1}. \quad (1)$$

Ofschoon niet van te voren verwacht behoeft te worden, dat de formule beneden 1°K geldig blijft, zullen we toch enkele opmerkingen in verband er mee maken over het gebied boven 0.6°K , waar ΔT niet al te groot is in verhouding tot de absolute temperatuur. In fig. IV-7 is $\log \lambda$ uitgezet tegen $\log T$ van de bovenste bol. Boven 0.6°K is aan de T^5 -wet bij benadering voldaan. Dit is ook het geval met de $\left(\frac{dT}{dx}\right)^{-2/3}$ -wet. Deze laatste is er de oorzaak van, dat de punten van serie II lager liggen dan die van serie I en dat de kromme voor $\log \lambda$ steiler wordt als ΔT toeneemt.

Aan de punten beneden de bocht moet niet te veel aandacht besteed worden, daar hier ΔT van dezelfde orde van grootte wordt als de absolute temperatuur. De enige warmtegeleidingsmetingen, die door anderen aan vloeibaar helium verricht zijn in dit gebied, zijn die van Kürti en Simon⁴⁾ tussen 0.2 en 0.5°K . Ze zijn uitgevoerd volgens een methode, tamelijk analoog aan de onze. Hun resultaten zijn ook weergegeven in fig. IV-7; ze zijn in overeenstemming met onze metingen. Toch is zelfs dit geen voldoende steun voor de juistheid van onze resultaten: ofschoon Kürti en Simon de grootte van de bij hun metingen gebruikte temperatuurverschillen niet opgeven, kregen we uit hun publicatie toch de indruk, dat ze met veel kleinere temperatuurgradiënten werkten dan wij.

De numerieke factor, die uit onze metingen volgt, is veel kleiner dan 0.623×10^7 . Het verschil is meer dan een factor 10, zelfs bij onze hoogste temperaturen. Voor deze zeer grote afwijking werd echter een aannemelijke verklaring gevonden. Als men vergelijking (1) integreert, blijkt, dat bijna de gehele verbindingsbuis op de temperatuur van de bovenste bol is en dat de temperatuursprong geheel gelocaliseerd is onderin de buis. Men moet dus bij de berekening van φ niet de diameter gemiddeld over de lengte van de buis gebruiken, maar de waarde onderin. In de vorige paragraaf merkten wij reeds op, dat het zout op zijn plaats gehouden werd door kleine stukjes watten in de buizen vlak boven en onder de bollen. Daardoor wordt de effectieve buisdiameter, juist aan de uiteinden, veel kleiner dan de gemiddelde. Dientengevolge zijn onze waarden van λ en φ , die berekend zijn uit de gemiddelde buisdiameter, te laag.

Daar we bij de metingen met koperkaliumsulfaat alleen te maken hebben met de totale warmtestroom door de buis (niet die per cm^2), zullen onze met dit zout gevonden resultaten waarschijnlijk niet zo erg beïnvloed worden door de onzekerheid, die hierdoor ontstaat.

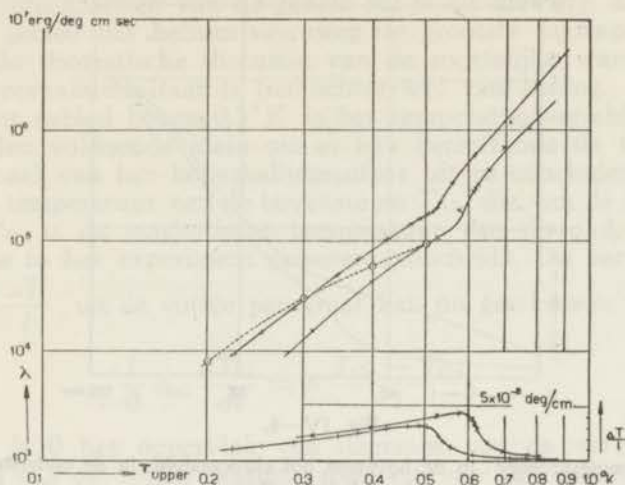


Fig. IV-7.

Warmtegeleidingsvermogen van vloeibaar helium als functie van de temperatuur. + punten van serie I; × punten van serie II; ○ waarden van Simon. Onder in de figuur zijn voor beide series de waarden van $\frac{\Delta T}{l}$ gegeven (schaal rechts).

§ 4. De metingen met koperkaliumsulfaat in de onderste bol.

Bij deze metingen had de opwarmingskromme een iets ander karakter dan bij de vorige experimenten. Hij is getekend in fig. IV-8. De bovenste curve is de absolute T van het chroomaluin, die weer uit de gemeten T^* berekend is met $\delta = 0.263$; de onderste curve is de T^* van het koperkaliumsulfaat. Het eerst valt op, dat het koperkaliumsulfaat, dat vanuit het lekveld van de magneet gedemagnetiseerd werd, een lagere temperatuur bereikte dan het chroomaluin, dat uit het centrale veld gedemagnetiseerd werd. Dit is echter in overeenstemming met de entropiemetingen uit het vorige hoofdstuk. Het verdere verloop van de kromme is tamelijk analoog met de resultaten van de vorige paragraaf, alleen ligt het punt, waar de temperaturen van de bollen dicht bij elkaar komen, nu veel lager (ongeveer bij 0.3°K). Dit komt, doordat bij deze meting de soortelijke warmte van de onderste bol veel kleiner en de opwarming naar heliumtemperatuur veel langzamer was.

De warmtecapaciteit van de onderste bol is getekend in fig. IV-9. Voor de bijdrage van het koperkaliumsulfaat gebruikten we beneden 0.5°K onze eigen metingen (zie III-§ 6). Boven 0.5°K gebruikten wij de gegevens van Ashmead⁵⁾. Hij publiceerde een kromme in willekeurige eenheden, waarvan wij de

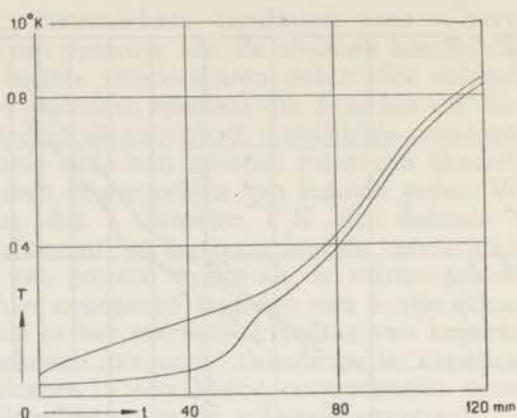


Fig. IV-8.

Opwarmingskromme; in de bovenste bol chroomaluin, in de onderste bol koperkaliumsulfaat.

punten zo nauwkeurig mogelijk aflazen. Tussen 0.2°K en 0.5°K pasten wij zijn resultaten aan de onze aan. Daar de ordinaten van zijn punten boven 0.5°K minder dan een millimeter bedroegen, is de nauwkeurigheid hier niet groter dan 10%. Voor

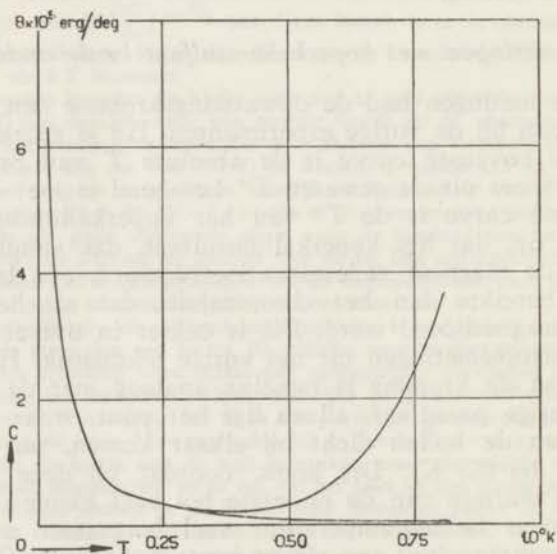


Fig. IV-9.

Warmtecapaciteit van de bol gevuld met koperkaliumsulfaat en helium.
Onderste lijn: warmtecapaciteit van het koperkaliumsulfaat.
Bovenste lijn: warmtecapaciteit van de gehele bol.

de warmtecapaciteit van de gehele bol is dit niet erg, aangezien in dit gebied het helium verreweg de grootste bijdrage levert. Voor de theoretische discussie van de soortelijke warmte van het koperkaliumsulfaat is het echter wel van belang.

In het gebied boven 0.3°K is het temperatuurverschil tussen de bollen voldoende klein om er iets betreffende de temperatuurschaal van het koperkaliumsulfaat uit te concluderen. Stel T_{Cr} de temperatuur van de bovenste en T_{Cu} die van de onderste bol; T_{Cu}^* is de magnetische temperatuur van de onderste bol (dus de in het experiment gemeten grootheid). De vergelijking

$\varphi = \lambda \frac{\Delta T}{l}$ uit de vorige paragraaf kan nu geschreven worden:

$$\frac{1}{0} c_{\text{bol}} \frac{dT_{\text{Cu}}}{dt} = \lambda \frac{T_{\text{Cr}} - T_{\text{Cu}}}{l}. \quad (1)$$

Hierin is 0 het oppervlak van doorsnee van de verbindingsbuis en c_{bol} de totale warmtecapaciteit van de onderste bol. We voeren in:

$$\frac{T_{\text{Cu}}}{T_{\text{Cu}}^*} = \gamma$$

(deze γ is natuurlijk niet identiek met de grootheid γ , die Hebb en Purcell invoerden om de invloed van de elektrische splitsing op het magnetisch moment van het zout te beschrijven, zie I-§ 4). We kunnen vergelijking (1) nu herleiden tot:

$$\gamma = \frac{T_{\text{Cr}} - \frac{l}{\lambda} \frac{1}{0} c_{\text{bol}} T_{\text{Cu}}^* \frac{d\gamma}{dt}}{T_{\text{Cu}}^* + \frac{l}{\lambda} \frac{1}{0} c_{\text{bol}} \frac{dT_{\text{Cu}}^*}{dt}}.$$

Als in teller en noemer de tweede termen klein zijn ten opzichte van de eerste, kunnen we schrijven:

$$\gamma = \frac{T_{\text{Cr}}}{T_{\text{Cu}}^*} - \frac{l}{\lambda} \frac{1}{0} c_{\text{bol}} \left(\frac{d\gamma}{dt} + \frac{T_{\text{Cr}}}{T_{\text{Cu}}^*{}^2} \frac{dT_{\text{Cu}}^*}{dt} \right).$$

Vervangen we in de laatste term $\frac{d\gamma}{dt}$ door $\frac{d}{dt} \left(\frac{T_{\text{Cr}}}{T_{\text{Cu}}^*} \right)$, dan krijgen we de betrekking:

$$\gamma = \frac{T_{\text{Cr}} - \frac{l}{\lambda} \frac{1}{0} c_{\text{bol}} \frac{dT_{\text{Cr}}}{dt}}{T_{\text{Cu}}^*}.$$

Om voor γ een voorlopige waarde te verkrijgen, schreven wij in plaats van deze uitdrukking:

$$\gamma = \frac{T_{Cr} - \frac{l-1}{\lambda} \frac{1}{0} c^*_{bol} \frac{dT_{Cr}}{dt}}{T^*_{Cu}}$$

waarin c^*_{bol} de warmtecapaciteit van de onderste bol op de T^*_{Cu} -schaal is, dus de in fig. IV—9 weergegeven grootheid. In deze formule zijn alle grootheden bekend, zodat we γ en ook T_{Cu} kunnen uitrekenen. Voor λ gebruikten we de waarden van § 3, waarin een correctie werd aangebracht in verband met de $\left(\frac{dT}{dx}\right)^{-2/3}$ -wet. Ten gevolge van de onzekerheid in de waarden van λ en in het verschil tussen c_{bol} en c^*_{bol} konden we voor γ en T_{Cu} slechts betrouwbare resultaten verwachten in het geval, dat de correctieterm $\frac{l-1}{\lambda} \frac{1}{0} c^*_{bol} \frac{dT_{Cr}}{dt}$ klein was ten opzichte van T_{Cr} , dat wil zeggen, in het gebied waar T_{Cr} en T_{Cu} weinig van elkaar verschillen, dus boven $0.3^\circ K$. Met behulp van de op bovenstaande manier verkregen waarden van γ kon c^*_{bol} herleid worden tot c_{bol} , waarna de gehele berekening herhaald werd.

TABEL IV—II.

Temperatuurschaal van koperkaliumsulfaat.

T_{Cr}	T^*_{Cu}	T_{Cu}	corr.
0.30	0.257	0.297	0.0028
0.35	0.310	0.349	0.0010
0.40	0.362	0.400	0.0003
0.45	0.415	0.450	0.0002
0.50	0.466	0.500	0.0002
0.55	0.516	0.550	
0.60	0.569	0.600	
0.65	0.624	0.650	
0.70	0.673	0.700	
0.75	0.725	0.750	
0.80	0.778	0.800	

In tabel IV—II zijn enige waarden van T^*_{Cu} en T_{Cu} vermeld. De correctieterm $\frac{l-1}{\lambda} \frac{1}{0} c_{bol} \frac{dT_{Cr}}{dt}$ is gegeven in de laatste kolom. In fig. IV—10 zijn de waarden van T^* uitgezet tegen die van T . Daar T^* omgekeerd evenredig is met de susceptibiliteit, ziet men hieruit, dat het magnetisch gedrag van koperkaliumsulfaat beschreven kan worden met een formule van de vorm:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

Dit is de z.g. „wet van Curie-Weiss”. Voor θ vinden wij 0.052°K . In verband hiermede kunnen we nog een interessante opmerking maken: Bij onze vroegere metingen aan koperkaliumsulfaat hadden wij steeds gevonden, dat het laagste calibratiepunt (bij ongeveer 1.16°K , zie II—§ 5) afweek van de Curie-rechte, zodanig, dat de susceptibiliteit iets te hoog was. Dit kan niet verklaard worden door aan te nemen, dat er iets niet in orde is met de dampspanning van het helium, daar de metingen met chroomaluin deze afwijking niet vertoonden. Nu kunnen we voor deze calibratiepunten een T^* -waarde berekenen uit de magnetische susceptibiliteit en een T -waarde uit de dampspanning van het helium. Enkele van deze punten zijn ook uitgezet in fig. IV—10. Als men in aanmerking neemt, dat ze alle

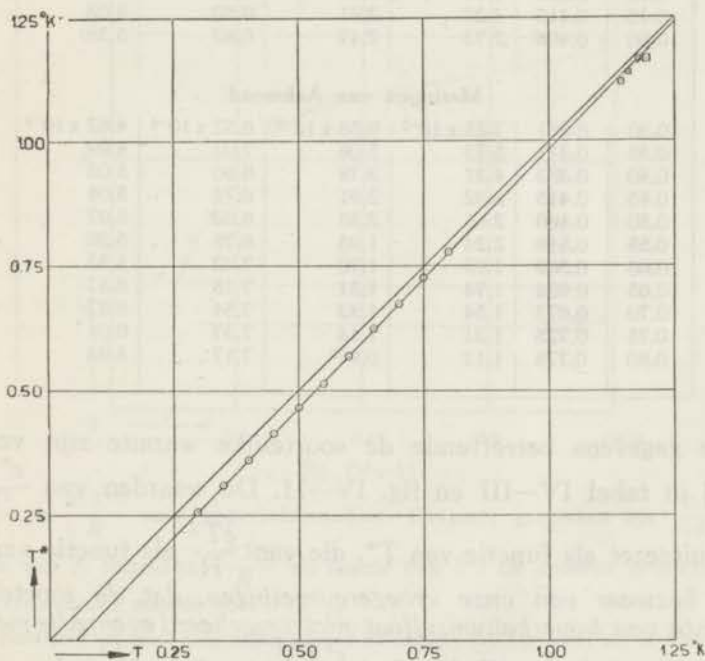


Fig. IV—10.

Magnetische temperatuur van koperkaliumsulfaat als functie van de thermodynamische temperatuur. \odot berekend uit de metingen van dit hoofdstuk; \square berekend uit de laagste calibratiepunten van vroegere metingen.

van verschillende meetdagen afkomstig zijn, is het niet verwonderlijk, dat hun spreiding vrij groot is. Wij kunnen dus zeggen, dat ze onze hier gevonden resultaten bevestigen. Het lijkt vreemd, dat de helling van de rechte in fig. IV—10 van één verschilt. Dit komt, doordat wij bij onze T^* -definitie aannamen,

dat in de omgeving van 2°K $T^* = T$ is en dat wij daar de wet van Curie als geldig hebben aangenomen. Onze nauwkeurigheid in dat gebied was (afgezien van het punt bij 1.16°K) niet groot genoeg om een θ van 0.05°K te bemerken.

TABEL IV—III.

Soortelijke warmte van koperkaliumsulfaat.

T	T^*	$\frac{c}{R}$	$\frac{c^*}{R}$	$\frac{cT^2}{R}$	$\frac{c^*T^{*2}}{R}$
Onze metingen					
0.30	0.261	7.57×10^{-3}	6.61×10^{-3}	6.81×10^{-4}	4.64×10^{-4}
0.35	0.311	5.63	4.89	6.90	4.82
0.40	0.363	4.16	3.66	6.62	4.87
0.45	0.415	3.26	2.91	6.60	5.03
0.50	0.466	2.73	2.47	6.82	5.38
Metingen van Ashmead					
0.30	0.261	7.25×10^{-3}	6.58×10^{-3}	6.52×10^{-4}	4.62×10^{-4}
0.35	0.311	5.73	5.06	7.02	4.99
0.40	0.363	4.31	3.78	6.90	5.03
0.45	0.415	3.32	2.91	6.72	5.04
0.50	0.466	2.65	2.33	6.62	5.07
0.55	0.516	2.24	1.95	6.78	5.26
0.60	0.569	1.95	1.70	7.02	5.53
0.65	0.624	1.74	1.51	7.35	5.87
0.70	0.673	1.54	1.33	7.54	6.07
0.75	0.725	1.31	1.14	7.37	6.01
0.80	0.778	1.12	0.97 ⁵	7.17	5.93

De gegevens betreffende de soortelijke warmte zijn verzameld in tabel IV—III en fig. IV—11. De waarden van $\frac{c^*T^{*2}}{R}$

zijn uitgezet als functie van T^* , die van $\frac{cT^2}{R}$ als functie van T .

Het bezwaar van onze vroegere metingen, dat de soortelijke warmte van koperkaliumsulfaat niet omgekeerd evenredig met T^2 was, vervalt hier volledig. Stel $\frac{c^*T^{*2}}{R} = a^*$ en $\frac{cT^2}{R} = a$. De

waarden van a^* nemen regelmatig af met dalende temperatuur, maar die van a spreiden rondom een constante waarde. Het maximum bij 0.7°K kan gemakkelijk verklaard worden uit de kleine nauwkeurigheid, waarmee de c^* -waarden van Ashmead in dit gebied bekend zijn. De grootte a is over een zeer groot temperatuurgebied constant. Als we onze Curie-Weisswet extrapoleren beneden 0.3°K , blijkt, dat pas bij 0.15°K ernstige afwijkingen gaan optreden; hier neemt $\frac{cT^2}{R}$ plotseling

sterk toe. (De punten, die berekend zijn uit de extrapolatie van de Curie-Weiss-wet zijn in fig. IV—11 aangegeven door cirkels; de punten, die een merkbare afwijking van de $\frac{1}{T^2}$ -wet vertonen, door gestippelde cirkels.

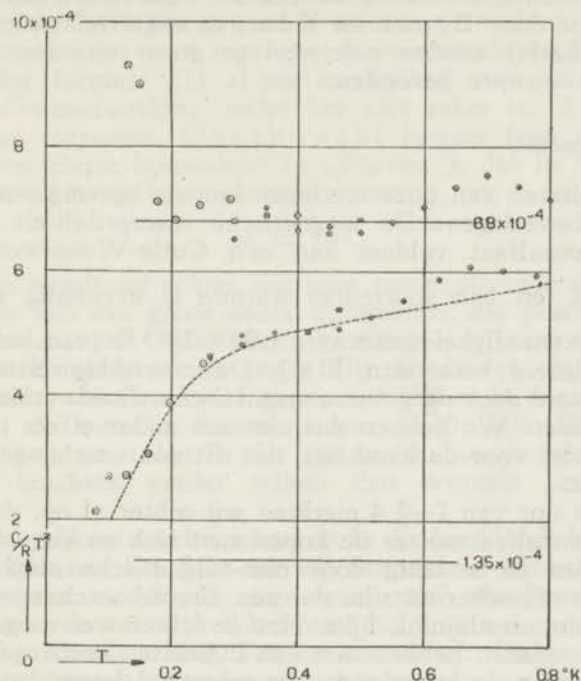


Fig. IV—11.

$\frac{c T^2}{R}$ en $\frac{c^* T^{*2}}{R}$ voor koperkaliumsulfaat. Bovenste getrokken lijn: $\frac{c T^2}{R}$ als functie van T . Stippellijn: $\frac{c^* T^{*2}}{R}$ als functie van T^* . De onderste getrokken lijn is de theoretische waarde voor $s = 1/2$.

□ berekend uit onze soortelijke warme metingen; ◇ berekend uit de soortelijke warmte metingen van Ashmead; ○ berekend met behulp van de extrapolatie van ons verband tussen T^* en T .

De waarde, die voor $\frac{c T^2}{R}$ uit onze metingen volgt, is 6.8×10^{-4} . Hij is veel hoger dan de waarde, die theoretisch voor de magnetische wisselwerking is afgeleid in het geval $s = \frac{1}{2}$. Deze is nl. $a = 1.35 \times 10^{-4}$. Onze waarde is echter in overeenstemming met die van andere onderzoekers: Broer en Kemperman⁶⁾ vinden uit relaxatiemetingen in het vloeibare luchtgebied: $a = 6.4 \times 10^{-4}$, wat binnen de meetnauw-

keurigheid gelijk is aan onze waarde. In het heliumgebied zijn relaxatiemetingen gedaan door Bijl⁷⁾. Ze geven geen constante waarde voor a . Tussen 1.71° K en 3.02° K neemt hij toe van 5.6×10^{-4} tot 7.2×10^{-4} . Ofschoon dit systematische verloop niet verklaard is, is de orde van grootte, die hij vindt, in overeenstemming met onze resultaten. Ook aan andere koperzouten zijn door Broer en Kemperman relaxatiemetingen gedaan. Hierbij werden ook veel te grote waarden voor de soortelijke warmte gevonden.

§ 5. *Discussie.*

De resultaten van onze metingen kunnen samengevat worden in twee beweringen: De magnetische susceptibiliteit van het koperkaliumsulfaat voldoet aan een Curie-Weiss-wet met $\theta = 0.052^\circ \text{K}$ en zijn soortelijke warmte is evenredig aan $\frac{1}{T^2}$ met een evenredigheidsconstante $6.8 \times 10^{-4} R$ (van beide is de nauwkeurigheid beter dan 10%). Deze verschijnselen worden niet verklaard door de gewone magnetische wisselwerking tussen de koperionen. We hebben dus met een ander effect te maken en het meest voor de hand ligt, dat dit een „exchange”-wisselwerking is.

Aan het slot van I—§ 4 merkten wij echter al op, dat in het koperkaliumsulfaatrooster de koperionen zich zo ver van elkaar af bevinden en zodanig door niet-magnetische atoomgroepen van elkaar afgeschermd zijn, dat een directe „exchange”-wisselwerking onwaarschijnlijk lijkt. Het is echter wel mogelijk, dat wij hier te maken hebben met een indirecte „exchange”-wisselwerking tussen de koperionen, die tot stand komt door bemiddeling van de tussenliggende niet-magnetische ionen. Dit is de „super-exchange”, die het eerst theoretisch afgeleid is door Kramers⁸⁾.

Opechowski⁹⁾ bewees, dat tussen θ en de „exchange”-bijdrage a_2 in de constante van de soortelijke warmte een betrekking van de vorm:

$$a_2 = \frac{3}{2} \frac{\theta^2}{\nu} \quad (1)$$

moet bestaan (zie I—§ 4), waarin ν het aantal magnetische buurionen is. Het koperion heeft in het door ons beschouwde zout¹⁰⁾ twee burenen op een afstand van 6 Å en vier op een afstand van 7.5 Å. Dan volgen er twee op 9 Å en twee op 9.5 Å, terwijl alle volgende burenen verder verwijderd zijn dan 12 Å. Het lijkt dus redelijk, het aantal burenen op zes te stellen. Vullen we in het rechterlid van vergelijking (1) in $\nu = 6$ en $\theta = 0.052^\circ \text{K}$ dan wordt dit lid gelijk aan 6.75×10^{-4} . Tellen

we hier de bijdrage van de gewone magnetische wisselwerking bij op, dan vinden we voor de coëfficiënt van de met $\frac{1}{T^2}$ evenredige term in de soortelijke warmte: $6.75 \times 10^{-4} + 1.35 \times 10^{-4} = 8.10 \times 10^{-4}$, wat in verband met de nauwkeurigheid der experimentele resultaten behoorlijk in overeenstemming is met de bij de metingen gevonden waarde 6.8×10^{-4} .

Een bezwaar, dat men tegen het bovenstaande in kan brengen, is, dat formule (1) alleen is afgeleid voor de normale „exchange”-wisselwerking, zodat het niet zeker is, of we hem hier mogen toepassen. Opechowski bewees (een publicatie hierover verschijnt binnenkort in „Physica”), dat in het geval van „super-exchange” het verband tussen a_2 en θ de vorm:

$$a_2 = p\theta^2$$

behoudt. p wordt nu echter een zeer gecompliceerde grootheid, afhankende van een groot aantal parameters, die practisch niet uit te rekenen zijn. Opechowski slaagde er in, voor deze p een minimumwaarde aan te geven. Hij toonde aan, dat de door ons gevonden waarden van θ en a_2 met elkaar in overeenstemming zijn, als men het aantal burens op 10 stelt. Dit aantal lijkt vrij hoog, maar het is niet onaannemelijk, dat de „super-exchange”-krachten verder reiken dan normale „exchange”-krachten.

Het belangrijkste resultaat van de in dit hoofdstuk besproken metingen lijkt ons het feit, dat wij aangetoond hebben, dat er stoffen bestaan, waarin de „super-exchange”-wisselwerking tussen de ionen een aanmerkelijk grotere rol speelt dan de gewone magnetische wisselwerking. Tot nu toe waren slechts bij tysोनiet¹¹⁾ aanwijzingen gevonden voor het bestaan van deze wisselwerking.

Kort na de publicatie van onze metingen verscheen een artikel van Broer en Kemperman⁶⁾, waarin relaxatiemetingen besproken werden aan enkele andere koperzouten en een zilverzout. Bij al deze stoffen was de soortelijke warmte veel groter dan de theoretisch voorspelde waarde. Hieronder volgen de door hen gevonden verhoudingen tussen de experimentele en theoretische waarde van $\frac{cT^2}{R}$:

$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7
$\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4.5
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	110—220
$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{NO}_3)_2$	23
$\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{NO}_3)_2$	230

Het ziet er dus naar uit, dat het optreden van een grote

„super-exchange” een vrij normaal verschijnsel is bij koperzouten. Behalve voor koperkaliumsulfaat is de Curie-temperatuur alleen bekend voor kopersulfaat¹²⁾. Ofschoon de soortelijke warmte voor dit zout het minst nauwkeurig gemeten kon worden, blijkt toch, dat hier de verhouding tussen a_2 en θ^2 van dezelfde orde van grootte is als bij koperkaliumsulfaat. Wij moeten er echter de aandacht op vestigen, dat bij kopersulfaat de θ negatief is.

LITERATUUR.

- 1) D. de Klerk. *Physica*. **12**, 513, 1946. Leiden Comm. 270c.
- 2) W. H. Keesom, W. K. Westmijze. *Physica*. **8**, 1044, 1941.
- 3) W. H. Keesom, B. F. Saris, L. Meyer. *Physica*. **7**, 817, 1940. Leiden Comm. 260a.
- 4) N. Kürti, F. Simon. *Nature*. **142**, 207, 1938.
- 5) J. Ashmead. *Nature*. **143**, 853, 1939.
- 6) L. J. F. Broer, J. Kemperman. *Physica*. **13**, 465, 1947.
- 7) D. Bijl. *Physica*. **8**, 461, 1941. Leiden Comm. 262b.
- 8) H. A. Kramers. *Physica*. **1**, 182, 1934.
- 9) W. Opechowski. *Physica*. **4**, 181, 1937.
- 10) Landolt-Börnstein. *Physikalisch-Chemische Tabellen*, dritter Ergänzungsband II, pag. 1232.
- 11) J. Becquerel, W. J. de Haas, J. van den Handel. *Physica*. **1**, 383, 1933—1934. Leiden Comm. 231a.
- 12) J. Reekie. *Proc. Roy. Soc. London*. **A-173**, 367, 1939.

HOOFDSTUK V.

Het vastleggen van de temperatuurschaal met calorische metingen.

§ 1. Inleiding.

De in dit hoofdstuk te bespreken metingen berusten op de theorie van I—§ 5. Beschouw in het demagnetisatiegebied twee toestanden, die weinig van elkaar verschillen. Stel hun magnetische temperaturen T_1^* en T_2^* en hun entropieën S_1 en S_2 . Indien de hoeveelheid warmte, die toegevoerd moet worden om van T_1^* tot T_2^* te komen gelijk is aan ΔQ , voldoet de absolute temperatuur, die bij het gebied tussen T_1^* en T_2^* behoort, aan:

$$T = \frac{\Delta Q}{S_2 - S_1}.$$

Bij deze experimenten werden de entropieën gemeten op de in het derde hoofdstuk beschreven methode. Voor de bepaling van ΔQ werd gebruik gemaakt van de warmteabsorptie door het zout in een wisselend magneetveld. De experimenten konden dus slechts uitgevoerd worden in het gebied beneden dat, waarin de metingen van hoofdstuk III gedaan werden, dus juist in het gebied waar de afwijkingen van de formules van Hebb en Purcell¹⁾ groot gaan worden.

Na het demagnetiseren werden n_w en R_{eff} (zie II—§ 4) gemeten als functie van de tijd. Zij hangen direct met de in I—§ 5 besproken grootheden χ' en χ'' samen. Stel namelijk de wisselstroom door de primaire keten = I . Om de inductie van het zout in de secundaire keten te compenseren wordt door de normaalsolenoïde een spanning:

$$\omega M(n_w - n_0)I$$

geleverd; M is de wederkerige inductie per ingeschakelde secundaire winding (zie II—§ 5). De phasepotentiometer levert een spanning:

$$IR_{\text{eff}}.$$

De verhouding van χ' en χ'' voldoet dus aan:

$$\frac{\chi'}{\chi''} = \frac{\omega M(n_w - n_0)}{R_{\text{eff}}}.$$

Nu is:

$$\chi' = \frac{C}{T^* - \Delta} = \frac{C(n_w - n_0)}{q}$$

(zie II—§ 5), zodat we voor χ'' vinden:

$$\chi'' = \frac{C}{q} \frac{R_{\text{eff}}}{\omega M}.$$

Uit formule (1) van I—§ 5 volgt dan, dat de per seconde door het zout uit het magneetveld geabsorbeerde energie gelijk is aan:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{1}{2} h_0^2 \frac{C}{q} \frac{R_{\text{eff}}}{M}. \quad (1)$$

h_0 is de amplitude van het magnetisch wisselveld. Om hieruit $\frac{dU}{dT^*}$, de soortelijke warmte op de T^* -schaal, te vinden, moeten we delen door $\frac{dT^*}{dt}$. Hieruit volgt:

$$\frac{c^*}{R} = \frac{C/R}{qM} R_{\text{eff}} \frac{\frac{1}{2} h_0^2}{\frac{dT^*}{dt}}.$$

$\frac{dT^*}{dt}$ kan direct bepaald worden uit het verloop van n_w met de tijd. Alle grootheden in deze betrekking zijn bekend, zodat we $\frac{c^*}{R}$ direct in absolute maat kunnen berekenen.

In de gemeten $\frac{dT^*}{dt}$ komt behalve de opwarming ten gevolge van het stoken met de wisselstroom een bijdrage voor van het warmtelek uit de omgeving. Om hiervoor de correctie te bepalen wordt de wisselstroom gedurende de metingen van tijd tot tijd een minuut afgezet.

Ook in de gemeten waarde van R_{eff} moet een correctie aangebracht worden. Er blijken namelijk wisselstroomverliezen in de meetbrug op te treden, onafhankelijk van het onderzochte zout. Voor een deel zijn ze afkomstig van de secundaire windingen van de normaal-solenoïde: bij het inschakelen van bepaalde groepen windingen vertoonde R_{eff} een discontinuïteit. Om de correctie hiervoor nauwkeurig te bepalen werden twee spoelen geconstrueerd met een continu regelbare wederkerige inductie. Als bij het compenseren hiervan die groepen windingen ingeschakeld werden, vertoonde R_{eff} dezelfde discontinuïteiten als bij de meting. Verder trad in R_{eff} een term op, evenredig met het aantal ingeschakelde windingen. Deze werd bepaald door een aantal metingen te verrichten in het gebied

boven 0.1°K , waar in het zout geen merkbare wisselstroomverliezen meer optraden. De hier gevonden waarden werden lineair geëxtrapoleerd naar het gebied beneden 0.1°K en van de daar gemeten R_{eff} afgetrokken.

Verder kunnen fouten in de meetresultaten ontstaan, wanneer de wisselstroom onvoldoende sinusvormig is. Harmonischen in de meetstroom worden namelijk door onze vibratiegalvanometer niet meegemeten. Het gevolg is, dat ze de waarde van R_{eff} niet beïnvloeden, maar de $\frac{dT^*}{dt}$ wel. In II—§ 4 is

uiteengezet, dat de vervorming in het door onze spanningsbron afgegeven signaal zo klein is, dat hierdoor geen merkbare invloed op onze uitkomsten uitgeoefend kan worden. Het is echter mogelijk, dat er harmonischen ontstaan, doordat het zout zelf verzadigingsverschijnselen vertoont. Er moeten dan afwijkingen van formule (1) verwacht worden, daar in dat geval de warmteontwikkeling minder snel dan kwadratisch met h_0 toeneemt. Binnen onze meetnauwkeurigheid is hiervan echter niets gebleken, zodat we deze mogelijkheid kunnen uitsluiten.

Daar onze calorische metingen werden uitgevoerd bij temperaturen beneden 0.1°K , kregen we te maken met een moeilijke, die ook reeds in de inleiding van dit proefschrift werd aangeduid: In dit gebied wordt de inwendige warmtegeleiding van het kristalrooster der paramagnetische zouten zeer slecht. Als dus door warmtegeleiding of straling van buitenaf het zout plaatselijk wordt verwarmd, ontstaan er inhomogeniteiten in de temperatuur, hetgeen in de loop van de tijd steeds ernstiger wordt. Anders uitgedrukt: Na enige tijd is de gemeten n_w alleen een maat voor een gemiddelde T^* en er komen gebieden in het zout voor, die veel kouder zijn. Daar de R_{eff}

met dalende temperatuur veel sneller toeneemt dan $\frac{1}{T^*}$, meet men in dit geval een waarde voor R_{eff} , die bij een lagere T^* behoort.

Bij onze onderzoekingen bleek, dat na ongeveer een kwartier meten de gevonden waarden voor R_{eff} te hoog begonnen te worden. Hierna moesten we of opnieuw demagnetiseren en een nieuwe meetserie beginnen of de temperatuur van het zout op een andere manier homogeniseren. Hiervoor werd in het Kamerlingh Onnes Laboratorium een zeer eenvoudige methode gevonden: Wanneer het zout in een veld van enige duizenden Oersted gebracht wordt, komt het op een temperatuur van enige tiende graden Kelvin. Aangezien hier de inwendige warmtegeleiding veel beter is, kan het temperatuurevenwicht zich in een paar minuten herstellen. Hierna kunnen de metingen voortgezet worden en men vindt weer het goede verband tussen R_{eff} en T^* .

Het zal nu zonder meer duidelijk zijn, dat deze metingen het best aan éénkristallen uitgevoerd kunnen worden. Bij gebruik van een poeder is reeds bij 0.5°K van warmte-evenwicht in de stof geen sprake meer. Homogeniseren in een uitwendig magneetveld wordt dus onmogelijk.

§ 2. Ijzerammoniumaluin.

De eerste oriënterende metingen werden verricht met ijzerammoniumaluin²⁾. We gebruikten hiervoor dezelfde ellipsoïde van onzuiver materiaal, waaraan de eerste metingen van III—§ 2 waren verricht. Voor de meetstroom maakten wij gebruik

TABEL V—I.
Ijzerammoniumaluin.

T^*	R_{eff}	$\frac{dT^*}{dt}$	$\frac{c^*}{R}$
0.0633	4.37×10^{-3}	3.5×10^{-4}	1.016
0.0644	3.08	3.1	0.803
0.0656	1.71	2.7	0.503
0.0672	1.12	2.1	0.416
0.0679	0.94	1.9	0.377
0.0694	0.714	1.1	0.485
0.0700	0.566	0.92	0.461
0.0709	0.464	0.80	0.423
0.0714	0.394	0.76	0.377
0.0719	0.385	0.75	0.375
0.0727	0.312	0.71	0.317
0.0732	0.312	0.60	0.375
0.0739	0.312	0.55	0.401
0.0663	1.34×10^{-3}	2.1×10^{-4}	0.511
0.0672	0.953	1.7	0.456
0.0680	0.872	1.3	0.516
0.0688	0.753	1.1	0.525
0.0694	0.694	1.0	0.542
0.0700	0.565	0.88	0.496
0.0705	0.479	0.77	0.483
0.0628	5.58×10^{-3}	4.5×10^{-4}	1.073
0.0645	2.73	3.3	0.702
0.0653	2.22	3.0	0.624
0.0666	1.40	2.4	0.487
0.0668	1.23	2.2	0.458
0.0684	0.816	1.4	0.509
0.0687	0.767	1.3	0.527
0.0691	0.722	1.2	0.520
0.0702	0.542	0.90	0.471
0.0707	0.479	0.83	0.450
0.0719	0.384	0.72	0.410
0.0743	0.257	0.40	0.487
0.0747	0.249	0.37	0.481
0.0751	0.249	0.34	0.545

van het stadsnet ($\nu = 50$ Hertz), de sterkte van het wisselveld bedroeg 1.87 Oersted. De resultaten zijn weergegeven in tabel V-1.

Uit de gemeten waarden van R_{eff} en $\frac{dT^*}{dt}$ berekenden wij de soortelijke warmte $\frac{c^*}{R}$; deze is weergegeven in fig. V-1. Wij willen niet te veel aandacht besteden aan de discontinuïteit bij $T^* = 0.068^\circ\text{K}$. Misschien hangt dit samen met onzuiverheden in het zout, misschien ook met het bestaan van een Curie-punt. Bij chromaluin werd een dergelijke discontinuïteit niet gevonden (zie de volgende paragraaf).

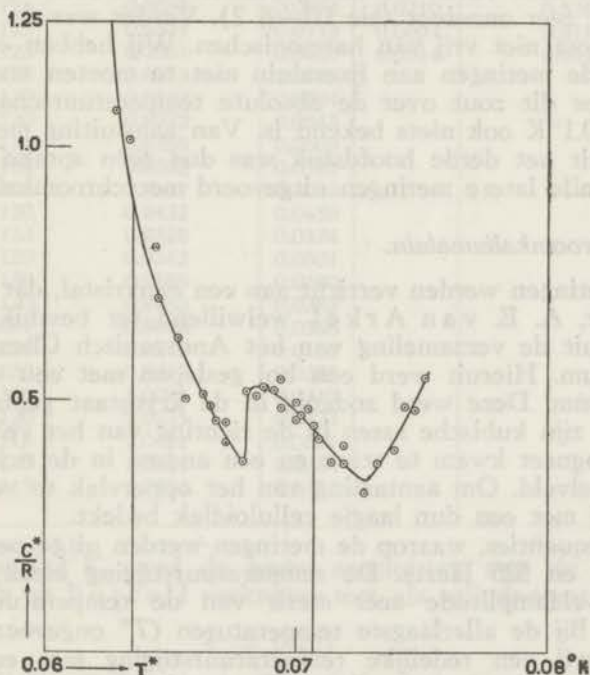


Fig. V-1.

$\frac{c^*}{R}$ als functie van de magnetische temperatuur voor ijzerammoniumaluin.

De verticale lijnen in fig. V-1 zijn getrokken bij $T^* = 0.0635$ en $T^* = 0.0707^\circ\text{K}$. Deze temperaturen werden verkregen door demagnetisatie vanaf 1.15°K vanuit velden van respectievelijk 15370 Oersted en 13160 Oersted. Uit de theoretische magnetisatiekromme voor ijzeraluin volgt voor het entropieverschil tussen deze toestanden:

$$\frac{\Delta S}{R} = 0.126.$$

De totale hoeveelheid warmte, die toegevoerd moet worden om van $T^* = 0.0635$ tot $T^* = 0.0707^\circ \text{K}$ te komen, kan men vinden door de kromme van fig. V-1 tussen deze grenzen te integreren. Met behulp van een planimeter vonden wij:

$$\int \frac{c^*}{R} dT^* = 0.00396.$$

Hieruit volgt voor de absolute temperatuur:

$$T = 0.0314^\circ \text{K}.$$

Tegen de hier beschreven metingen kunnen enkele ernstige bezwaren naar voren worden gebracht. In de eerste plaats was het zout zeer onzuiver (zie III-§ 2). Verder was de gebruikte meetstroom niet vrij van harmonischen. Wij hebben echter gemeend, de metingen aan ijzeraluin niet te moeten voortzetten, daar voor dit zout over de absolute temperatuurschaal tussen 0.5° en 0.1°K ook niets bekend is. Van aansluiting met de metingen uit het derde hoofdstuk was dus geen sprake. Daarom werden alle latere metingen uitgevoerd met chroomkaliumaluin.

§ 3. Chroomkaliumaluin.

De metingen werden verricht aan een eenkristal, dat ons door Prof. Dr. A. E. van Arkel welwillend ter beschikking was gesteld uit de verzameling van het Anorganisch Chemisch Laboratorium. Hieruit werd een bol geslepen met een middellijn van 38 mm. Deze werd zodanig in de kryostaat geplaatst, dat één van zijn kubische assen in de richting van het veld van de grote magneet kwam te staan en een andere in de richting van het wisselveld. Om aantasting van het oppervlak te voorkomen werd hij met een dun laagje celluloidlak bedekt.

De frequenties, waarop de metingen werden uitgevoerd, waren 225, 375 en 525 Hertz. De temperatuurstijging bleek bij constante veldamplitude zeer sterk van de temperatuur af te hangen. Bij de allerlaagste temperaturen (T^* ongeveer 0.03°K) kregen wij een redelijke temperatuurstijging met een meetstroom van 3 mA (een wisselveld van 0.129 Oersted). Bij gebruik van een hogere meetstroom konden we de opwarming van het zout met de meetbrug niet bijhouden. Bij $T^* = 0.07^\circ \text{K}$ moesten we een Ampère (43.1 Oersted) gebruiken, daar anders het stoeffect van het wisselveld niet groot genoeg was in verhouding tot het warmtelek uit de omgeving. Ofschoon ook bij hogere temperaturen nog enige verwarming door de wisselstroom werd geconstateerd, moesten we bij $T^* = 0.07^\circ \text{K}$ de metingen beëindigen, daar hier R_{eff} zo klein werd, dat we hem niet meer met voldoende nauwkeurigheid konden bepalen.

Wij komen nu tot de resultaten der metingen. Allereerst werd van de onderzochte bol een entropiediagram opgenomen tussen

$T^* = 0.2^\circ \text{K}$ en de allerlaagste bereikbare temperatuur. Het resultaat is weergegeven in tab. V—II en fig. V—2. In de om-

TABEL V—II.

Entropie van chroomkaliumaluin.

H	T_1	$\ln 4 - \frac{S_m}{R} + \frac{S(T_1)}{R}$	T_f^*	$T_{f \text{ theor.}}$	$\ln 4 - \frac{S(T_f)}{R} \text{ theor.}$
4970	1.107	0.2032	0.189	0.179	0.2037
6690	1.110	0.3256	0.140	0.127	0.3310
8375	1.115	0.4538	0.1068	0.0913	0.4725
10010	1.118	0.5658	0.0874	0.0710	0.5760
11400	1.120	0.6571	0.0772	0.0607	0.6186
13100	1.123	0.7581	0.0676	0.0514	0.6578
14030	1.125	0.8073	0.0635		
15020	1.130	0.8542	0.0594		
15920	1.130	0.8972	0.0545		
16580	1.131	0.9258	0.0509		
16580	1.130	0.9263	0.0521		
16550	1.103	0.9417	0.0503		
16850	1.120	0.9432	0.0459		
17130	1.123	0.9528	0.0434		
17130	1.120	0.9542	0.0501		
17390	1.130	0.9588	0.0400		
17630	1.130	0.9682	0.0383		
17140	1.097	0.9698	0.0385		
17630	1.120	0.9748	0.0350		
18070	1.120	0.9913	0.0325		
18410	1.120	1.0091	0.0317		
18960	1.120	1.0231	0.0327		
19410	1.115	1.0411	0.0331		
19940	1.115	1.0584	0.0334		
22600	1.115	1.1434	0.0361		

geving van 0.2°K werd de beste aansluiting met de theorie van Hebb en Purcell verkregen met als splittingsparameter:

$$\delta = 0.251.$$

Dit is iets lager, dan de in III—§ 3 gevonden waarde ($\delta = 0.263$). Het verschil is echter wel reëel. Wellicht varieert de waarde van δ nog een weinig met de herkomst van het zout.

Belangrijk is, dat T^* een minimum vertoont. Dit was reeds eerder aangetoond door Kürti, Lainé en Simon⁶⁾. Het ligt bij $T^* = 0.032^\circ \text{K}$. Wanneer $\ln 4 - \frac{S_m}{R} + \frac{S(T_1)}{R}$ groter wordt dan 1.01, neemt T^* weer iets toe. Dit betekent, dat de susceptibiliteit bij deze waarde van de entropie een maximum vertoont. Het niet meer opgaan van de formules van Hebb en Purcell wordt hierdoor wel zeer duidelijk gedemonstreerd. Ook heeft het tot gevolg, dat in dit temperatuurgebied

de T^* geen bruikbare toestandsparameter meer is. Willen we in het gebied voorbij het maximum van de susceptibiliteit een geschikte voorlopige thermometer hebben, dan zullen we een andere grootte moeten gebruiken. Hier beperken wij ons echter tot het temperatuurgebied boven dit maximum. Op het gebied er beneden komen we in de volgende paragraaf terug.

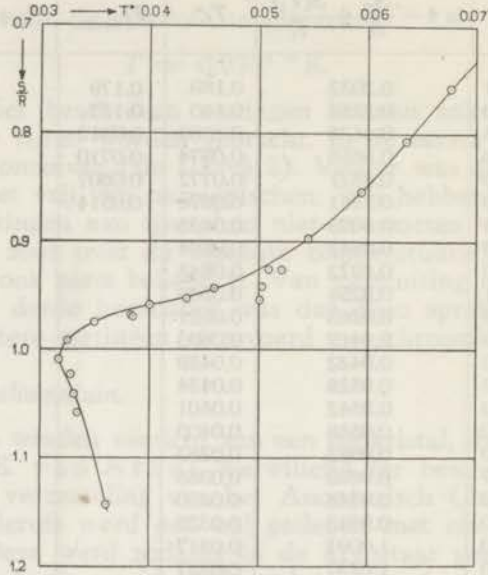


Fig. V-2.

Entropie als functie van de magnetische temperatuur voor chroomkaliumaluin.

Enkele resultaten van de calorische metingen zijn verzameld in tabel V-III. Voor de drie gebruikte meetfrequenties worden hier bij verschillende meetstromen R_{eff} , $\frac{dT^*}{dt}$ en $\frac{dT^*}{dt} / \frac{1}{2} h_0^2$ als functie van T^* weergegeven. Uit het quotiënt van R_{eff} en $\frac{dT^*}{dt} / \frac{1}{2} h_0^2$ is $\frac{c^*}{R}$ berekend. Deze is ook in fig. V-3 uitgezet.

Bij de metingen bleek, dat terwijl R_{eff} en $\frac{dT^*}{dt} / \frac{1}{2} h_0^2$ voor verschillende meetseries bij eenzelfde frequentie slecht met elkaar overeenstemden, hun quotiënt, dus $\frac{c^*}{R}$, veel beter reproduceerde. Dit is niet verwonderlijk. Ten gevolge van de in § 1 van dit hoofdstuk besproken slechte warmtegeleiding van het chroomaluin kunnen we het onderzochte preparaat enige tijd na het demagnetiseren beschouwen als een koude kern,

TABEL V—III.

 $\frac{c^*}{R}$ van Chromokaliumaluin.

		T^*	R_{eff}	$\frac{dT^*}{dt}$	$\frac{dT^*}{dt} / \frac{1}{2} h_0^2$	$\frac{c^*}{R}$	
$\nu = 225$	3 mA	0.0327	25.8×10^{-3}	0.299×10^{-5}	1.80×10^{-1}	6.46×10^{-2}	
		0.0329	25.0	0.369	2.22	5.11	
		0.0339	20.7	0.740	4.45	2.10	
		0.0343	19.3	0.677	4.08	2.14	
		0.0362	12.6	1.03	6.20	0.917	
	10 mA	0.0444	1.89×10^{-3}	0.936×10^{-5}	0.504×10^{-4}	1.69×10^{-2}	
		0.0452	1.43	0.571	0.307	2.11	
	30 mA	0.0465	0.85×10^{-3}	2.14×10^{-5}	12.9×10^{-6}	2.98×10^{-2}	
		0.0477	0.83	1.26	7.59	4.93	
		0.0484	0.72	0.916	5.51	5.92	
	100 mA	0.0534	0.41×10^{-3}	1.77×10^{-5}	0.952×10^{-6}	19.5×10^{-2}	
		0.0545	0.38	1.31	0.705	24.4	
		0.0561	0.36	0.95	0.511	31.8	
	$\nu = 375$	3 mA	0.0335	31.7×10^{-3}	0.666×10^{-5}	4.01×10^{-4}	3.61×10^{-2}
			0.0343	26.3	0.964	5.80	2.07
			0.0358	19.2	1.40	8.43	1.04
0.0367			14.5	0.959	5.77	1.15	
0.0377			12.4	0.850	5.12	1.11	
0.0389			9.8	0.633	3.81	1.17	
10 mA		0.0413	6.32×10^{-3}	3.23×10^{-5}	1.74×10^{-4}	1.66×10^{-2}	
		0.0425	4.95	1.83	0.985	2.30	
		0.0438	4.13	1.54	0.829	2.28	
		0.0445	3.69	1.11	0.597	2.82	
		0.0457	3.28	0.874	0.470	3.19	
		0.0462	2.51	0.760	0.409	2.81	
100 mA		0.0558	0.47×10^{-3}	2.04×10^{-5}	1.10×10^{-6}	19.5×10^{-2}	
		0.0564	0.50	1.76	0.947	24.1	
		0.0571	0.49	1.53	0.823	27.2	
		0.0582	0.42	1.19	0.640	30.0	
		0.0592	0.40	1.03	0.554	33.0	
300 mA		0.0621	0.30×10^{-3}	4.82×10^{-5}	0.290×10^{-6}	47.2×10^{-2}	
		0.0653	0.22	3.16	0.190	53.0	
$\nu = 525$		3 mA	0.0357	24.4×10^{-3}	1.80×10^{-5}	10.8×10^{-4}	1.03×10^{-2}
	0.0375		16.9	1.42	8.55	0.90	
	0.0393		13.4	0.946	5.69	1.07	
	0.0418		9.2	0.511	3.08	1.36	
	10 mA	0.0466	3.3×10^{-3}	0.893×10^{-5}	48.0×10^{-6}	3.13×10^{-2}	
		0.0481	3.0	0.560	35.0	3.91	
	30 mA	0.0516	1.81×10^{-3}	1.54×10^{-5}	9.27×10^{-6}	8.89×10^{-2}	
		0.0524	1.69	1.00	6.02	12.8	
		0.0534	1.66	0.866	5.21	14.5	
	100 mA	0.0559	1.36×10^{-3}	4.68×10^{-5}	2.52×10^{-6}	24.6×10^{-2}	
		0.0571	1.03	3.16	1.70	27.6	
		0.0585	1.00	2.74	1.47	31.0	
		0.0604	0.87	1.63	0.877	45.2	
		0.0615	0.64	1.45	0.780	37.4	

omgeven door een warmere oppervlaktelaag. De gemeten waarden van R_{eff} en $\frac{dT^*}{dt}$ worden, omdat ze zeer snel veranderende functies van T zijn, in hoofdzaak bepaald door de temperatuur van de kern. Tussen deze beide bestaat dus een samenhang. T^* verandert veel minder snel met T , daarom is de gevonden T^* een gemiddelde over de kern en de oppervlaktelaag. Het verband hiermee is dus veel losser.

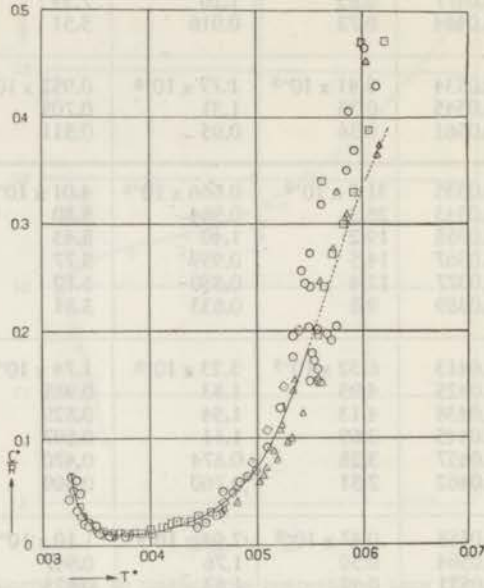


Fig. V-3.

$\frac{c}{R}$ als functie van de magnetische temperatuur voor chroomkaliumaluminium.

○ $\nu = 225$; □ $\nu = 375$; △ $\nu = 525$.

Het gevolg hiervan is echter, dat men uit deze metingen moeilijk kan afleiden, hoe de warmteabsorptie in het zout van de frequentie afhangt. Dat ook andere onderzoekers hiermede te kampen hebben gehad, volgt wel hieruit, dat Cooke en Hull uit hun metingen aan ijzeraluminium concluderen³⁾, dat $\frac{dT^*}{dt}$ evenredig is met ν^2 , terwijl Shire en Barkla in hetzelfde temperatuurgebied een evenredigheid met ν vinden⁴⁾. Een paar malen hebben wij in één meetserie afwisselend $\nu = 225$ en $\nu = 525$ gebruikt. Hierbij leek het er op, dat $\frac{dT^*}{dt} / \frac{1}{2} h_{11}^2$ en R_{eff} beide iets minder snel dan met ν^2 toenamen. In het gebied tussen $T^* = 0.045$ en 0.075°K waren namelijk onze uitkomsten voor

beide evenredig met $\nu^{1.7 \pm 0.15}$. Het ziet er dus naar uit, dat we met een relaxatie-effect te doen hebben. Dit is ook het meest plausibel, omdat al deze metingen uitgevoerd zijn boven het gebied waar remanentie aangetoond is. (Het Curie-punt blijkt nl. vrij nauwkeurig samen te vallen met het maximum in de susceptibiliteit; zie volgende paragraaf). Onze resultaten zijn dus in strijd met de door Temperley gegeven theorie, waarin de wisselstroomverliezen evenredig met ν zijn⁵⁾.

Uit fig. V-3 volgt, dat de spreiding in de gevonden waarden voor $\frac{c^*}{R}$ betrekkelijk groot is. Beneden $T^* = 0.054^\circ \text{K}$ is het niet moeilijk, er een kromme door te trekken. Boven deze temperatuur legden we de kromme door de onderste meetpunten, daar dit de enige manier was om aansluiting te verkrijgen met niet-gepubliceerde door Bleaney met behulp van gammastralen verrichte metingen^{*)}. Over het gehele temperatuurgebied is echter de nauwkeurigheid van onze meetresultaten niet veel beter dan 20 %.

TABEL V-IV.

Temperatuurschaal voor chroomkaliumaluin.

T^*	$\frac{c^*}{R}$	$\ln 4 - \frac{S_m}{R} + \frac{S(T_1)}{R}$	$\frac{d}{dT^*} \left(\frac{S}{R} \right)$	T
0.064	0.38	0.801	12.0	0.035
0.060	0.28	0.847	10.7	0.031
0.054	0.159	0.901	7.3	0.022
0.052	0.108	0.914	6.4	0.018
0.050	0.074	0.926	5.5	0.015
0.048	0.050	0.936	4.5	0.012
0.046	0.034	0.944	3.6	0.010
0.044	0.023 ⁵⁾	0.950	2.7	0.0088
0.042	0.016	0.955	2.25	0.0075
0.040	0.012	0.959	2.05	0.0065
0.038	0.011	0.963 ⁵⁾	2.6	0.0056
0.036	0.011	0.970	4.1	0.0047
0.034	0.024	0.980	6.1	0.0041
0.033	0.047	0.987	8.5	0.0039

Om uit bovenstaande gegevens de absolute temperatuur te berekenen werd de $\frac{S}{R}$ (T^*)-kromme in een aantal punten grafisch gedifferentieerd, waarna we gebruik maakten van de formule:

$$T = \frac{c^*}{R} / \frac{d}{dT^*} \left(\frac{S}{R} \right)$$

*) We are greatly indebted to Dr. B. Bleaney for putting at our disposal his results before publication.

(zie V—§ 1). De waarden van $\frac{c^*}{R}$ werden nu afgelezen van de in fig. V—3 getrokken kromme. De resultaten zijn weergegeven in tabel V—IV. Uit deze tabel blijkt, dat de werkelijke temperaturen veel lager liggen dan de T^* -waarden. Bij de laagste temperaturen scheelt dit wel een factor 10. In fig. V—4 is het verband tussen T en T^* uitgezet voor het gebied beneden 0.15°K . De bovenste getrokken kromme stelt het door Hebb

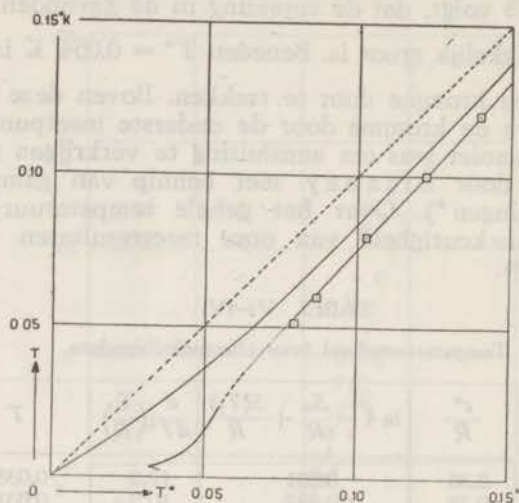


Fig. V—4.

Verband tussen T^* en T voor chroomkaliumaluin.

Bovenste getrokken lijn: theoretisch verband volgens Hebb en Purcell.

Onderste lijn: experimenteel verband. \square metingen van Bleaney.

en Purcell berekende theoretische verband voor, de onderste is de experimentele. Boven $T^* = 0.08^\circ \text{K}$ zijn de metingen van Bleaney gebruikt, beneden 0.06°K de onze. Voordat we een nadere discussie over deze meetresultaten geven, zullen we de bepaling van de absolute temperatuur in het gebied beneden het maximum in de susceptibiliteit behandelen. Hierbij komt ook het teruglopen van T^* bij de allerlaagste temperaturen in fig. V—4 ter sprake.

§ 4. Metingen aan chroomkaliumaluin in het gebied beneden het maximum in de susceptibiliteit. De remanentiethermometer.

In de vorige paragraaf merkten wij reeds op, dat de susceptibiliteit in het gebied beneden het maximum geen bruikbare toestandsparameter meer is. Voor temperatuurmetingen

in dit gebied is dus een andere grootheid nodig. Hiervoor bleek de ferromagnetische remanentie bruikbaar te zijn.

Kürti, Lainé en Simon⁶⁾ hebben opgemerkt, dat bij ijzeraluin beneden het maximum van de susceptibiliteit een zwakke ferromagnetische hysteresis optreedt. Dit blijkt ook bij chroomaluin het geval te zijn en de remanentie in een bepaald meetveld is groter naarmate vanuit een hoger magneetveld gedemagnetiseerd wordt. Als toestandsparameter voerden wij nu in de grootte van het remanente moment, dat overbleef bij uitschakelen van een veld van 1.08 Oersted (25 mA door de primaire spoel). Deze grootte zullen wij in het vervolg aanduiden met Σ .

De meting van de remanentie werd uitgevoerd volgens de ballistische methode. Een veld van 1.08 Oersted werd in de primaire keten plotseling ingeschakeld en weer uitgeschakeld, waarna eenzelfde veld in de tegengestelde richting werd in- en uitgeschakeld; dit werd enige malen herhaald. Elke keer bij het in- en uitschakelen maten wij de stroomstoot in de secundaire keten met een Zernike galvanometer type Zc (nadere details hierover zijn gegeven in II—§ 4). Wanneer nu in het zout hysteresis optrad, waren de galvanometeruitslagen bij het uitschakelen van het veld kleiner dan bij het inschakelen. Het verschil der uitslagen was een maat voor de Σ . Daar we niet de uitslagen zelf, maar alleen hun verschillen nodig hadden, konden we de meetnauwkeurigheid aanmerkelijk opvoeren door op de normaalsolenoid een aantal secundaire windingen in te schakelen, dat ongeveer gelijk was aan het aantal, nodig voor de compensatie bij de wisselstroommeting. De uitslagen zelf werden hierdoor sterk verkleind, maar hun verschillen bleven gelijk, zodat wij de gevoeligheid van de galvanometer ten volle konden benutten. De in de chroomaluinbol optredende hysteresis was echter zo zwak, dat dan nog de remanentie bij onze laagste temperatuur overeenkwam met een uitslag van 2 cm op de Zc. Aangezien de galvanometeruitslagen met een nauwkeurigheid van enkele tiende millimeters afgelezen konden worden, bereikten we toch een redelijke meetnauwkeurigheid.

Op de afhankelijkheid van de remanentie van het meetveld en andere interessante resultaten, die gevonden zijn, gaan we hier niet in. Ze worden binnenkort gepubliceerd door Gorter, Steenland en schrijver dezes. We beschouwen hier de Σ slechts als de voorlopige toestandsparameter in het laagste gebied.

Om de absolute temperatuur vast te leggen moesten weer twee soorten metingen verricht worden: We moesten de entropie als functie van de remanentie kennen en nagaan, hoeveel de remanentie veranderde, als aan het zout een bekende hoeveelheid warmte werd toegevoerd.

Het verband tussen entropie en remanentie werd bepaald

TABEL V-V.
Remanentie bij chroomkalumaluin.

H	T_1	$\ln 4 - \frac{S_m}{R} + \frac{S(T_1)}{R}$	$\frac{\Sigma}{R}$
22640	1.095	1.1437	2.93×10^{-8}
22640	1.107	1.1375	2.89
22680	1.114	1.1347	2.91
22640	1.118	1.1317	2.84
22640	1.136	1.1229	2.75
21800	1.107	1.1164	2.66
21800	1.129	1.1051	2.67
21010	1.101	1.0981	2.37
20800	1.126	1.0786	2.33
20200	1.095	1.0785	2.07
19950	1.114	1.0591	2.00
20090	1.122	1.0591	1.97
20090	1.122	1.0591	2.00
20100	1.124	1.0583	1.87
19470	1.114	1.0436	1.66
19400	1.114	1.0425	1.53
18860	1.103	1.0301	1.04
18840	1.122	1.0179	1.07
18270	1.101	1.0102	0.67
18220	1.111	1.0026	0.65
17910	1.101	0.9972	0.46
17600	1.103	0.9839	0.02 (P)
17290	1.107	0.9693	0.00

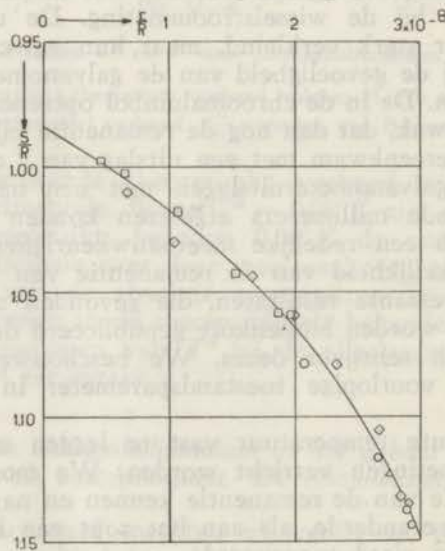


Fig. V-5. Verband tussen remanentie en entropie.

door uit te gaan van een aantal hoge velden en telkens na het demagnetiseren de remanentie te bepalen. De resultaten zijn weergegeven in tabel V—V en fig. V—5. Volgens deze resultaten ligt het Curie-punt bij $\frac{S}{R} = 0.98^5$, dus bij een iets hogere temperatuur dan het maximum in de susceptibiliteit ($\frac{S}{R} = 1.01$, zie fig. V—2). Het is niet zeker, dat dit verschil reëel is.

De warmte werd bij de calorische metingen weer toegevoerd met een wisselveld: eerst werd op de bovenbeschreven methode de remanentie bepaald, daarna werd gedurende een nauwkeurig bekende tijd (meestal ongeveer twee minuten) met wisselstroom gemeten, waarbij meer op het verloop van de verliezen dan op dat van de windingen werd gelet. Na het uitschakelen van de wisselstroom werd weer de remanentie bepaald. Een correctie voor de natuurlijke opwarming van het zout werd niet aangebracht. Gestookt werd met een frequentie van 180 perioden. Bij gebruik van een hogere frequentie werd R_{eff} zo groot, dat we hem met onze meetbrug niet meer konden meten (zie II—§ 4). Het wisselveld bedroeg 0.216 Oersted (5 mA).

Enkele resultaten zijn bijeengebracht in tabel V—VI. Uit het verloop van R_{eff} met de tijd kon de totale, gedurende een stookperiode toegevoerde warmte berekend worden. Uit de remanentie voor en na het stoken berekenden wij de entropieverandering. De absolute temperatuur, die bij de stookperiode behoorde, voldeed dan weer aan:

$$T = \frac{\Delta Q}{R} / \frac{\Delta S}{R}.$$

De waarden van T zijn gegeven in de laatste kolom van tabel V—VI. Ze liggen lager dan die van de vorige paragraaf.

In het gebied beneden het Curie-punt kan men ook een bekende hoeveelheid warmte toevoeren door het zout een aantal hystereselussen te laten doorlopen. Eerst wordt dus met de ballistische methode de vorm van de hystereselus bepaald (dit geschiedt door een veld in twee richtingen in een aantal stappen op en weer af te zetten en bij elke stap de inductiestoot in de secundaire keten te meten) en daarna wordt nagegaan, hoeveel de entropie van het zout verandert als men het veld enige honderden malen commuteert. Dit commuteren moet natuurlijk zo langzaam geschieden, dat de in het zout optredende relaxatieverschijnselen geen extra verwarming veroorzaken. Onlangs werden door Steenland en schrijver dezes volgens deze methode een aantal temperatuurbepalingen verricht; ze worden binnenkort gepubliceerd. Ze waren in redelijke overeenstemming met de in het bovenstaande gegeven uitkomsten.

TABEL V—VI.

Calorische metingen aan chroomkaliumaluin in het gebied
beneden het Curie-punt.

$\frac{\Sigma}{R}$	$\frac{S}{R}$	t	R_{eff}	$\frac{d}{dt} \left(\frac{Q}{R} \right)$	$\Delta \left(\frac{Q}{R} \right)$	T
1.09×10^{-8}	1.021	3'56'' 4'41'' 5' 3'' 5'25'' 5'25''	wisselveld op 30.5×10^{-3} 27.3 25.4	6.47×10^{-7} 5.79 5.39	5.56×10^{-5}	0.0037
0.69	1.006		wisselveld af			
2.07×10^{-8}	1.069	3'41'' 4'14'' 4'38'' 5' 4'' 5'19''	wisselveld op 29.3×10^{-3} 29.6 29.8	6.29×10^{-7} 6.35 6.39	6.23×10^{-5}	0.0035
1.76	1.051		wisselveld af			
2.38×10^{-8}	1.090	3'24'' 4' 7'' 4'32'' 5' 0'' 5' 5''	wisselveld op 28.7×10^{-3} 28.7 28.7	6.16×10^{-7} 6.16 6.16	6.22×10^{-5}	0.0033
2.11	1.071		wisselveld af			
2.91×10^{-8}	1.138	2'45'' 3'19'' 3'46'' 4' 1'' 4'15'' 4'15''	wisselveld op 29.0×10^{-3} 28.7 28.5 28.5	6.22×10^{-7} 6.16 6.12 6.12	5.58×10^{-5}	0.0029
2.73	1.119		wisselveld af			

§ 5. *Discussie over de met chroomaluin bereikte resultaten.*

In fig. V—6 is voor een groot gebied de entropie van chroomkaliumaluin getekend als functie van de thermodynamische temperatuur. Deze laatste is op een logaritmische schaal uitgezet.

Het toenemen van de entropie in het gebied boven 1°K is het gevolg van de rooster soortelijke warmte. Hiervoor werd de constante uit III—§ 2 en 3 gebruikt. Het gebied tussen 1 en

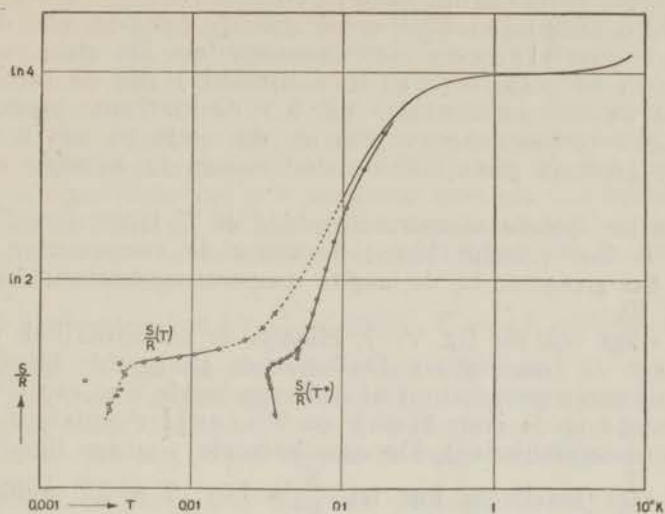


Fig. V-6.

Entropie als functie van T (linker kromme) en van T^* (rechter kromme).

○ resultaten van § 3. □ resultaten van § 4.

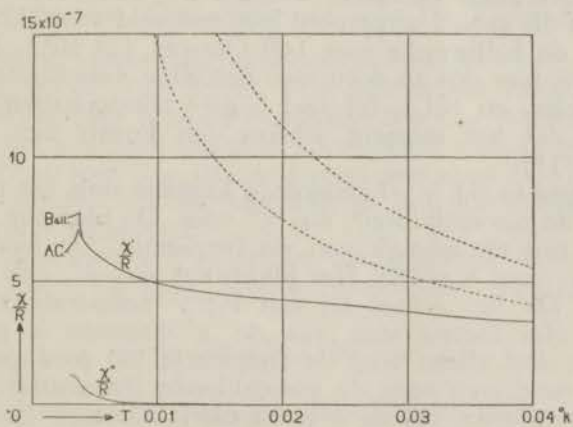


Fig. V-7.

Susceptibiliteit als functie van de absolute temperatuur. Bovenste stippellijn: volgens Curie. Onderste stippellijn: volgens Hebb en Purcell. Bovenste getrokken kromme: experimenteel (wisselstroom en ballistisch).

Onderste kromme: imaginaire susceptibiliteit.

0.1° K werd berekend uit onze in III—§ 3 en V—§ 3 besproken entropiemetingen. Ook werd gebruik gemaakt van de resultaten van Bleaney met gammastralen. De cirkelvormige punten in de omgeving van 10 milligrad*) zijn de resultaten van de wisselstroommetingen uit § 3, de vierkante punten bij de laagste temperaturen volgen uit de metingen van § 4. De rechter kromme geeft het verband tussen de entropie en T^* weer.

Over het gehele temperatuurgebied is T lager dan T^* . Bij 0.2° K is het verschil klein; naarmate de temperatuur daalt wordt het groter en bij de laagste temperatuur bedraagt het een factor 10.

Dit volgt ook uit fig. V—7. Hier is de susceptibiliteit uitgezet tegen de temperatuur. De bovenste gestippelde kromme is de van hogere temperatuur af geëxtrapoleerde wet van Curie. De tweede is de door Hebb en Purcell theoretisch berekende susceptibiliteit¹⁾. De experimentele waarden liggen veel lager. Het maximum ligt bij $\frac{S}{R} = 1.01$, $T = 3.7$ milligrad.

Merkwaardig is, dat in de omgeving van het maximum de wisselstroommetingen een lagere susceptibiliteit geven dan de ballistische. Uit het aantal ingeschakelde secundaire windingen en het gemiddelde van de galvanometeruitslagen bij op- en afzetten van het meetveld kon nl. bij de remanentiemetingen ook een susceptibiliteit berekend worden. De wisselstroommetingen werden in dit gebied uitgevoerd met een veld van 0.129 Oersted (3 mA.), de ballistische met 1.08 Oersted (25 mA.). Misschien hebben wij hier dus te doen met hetzelfde verschijnsel, dat bij CoCl_2 , CoBr_2 en NiCl_2 bij veel hogere temperaturen optreedt, namelijk, dat het moment sterker dan lineair met het veld toeneemt^{7) 8)}.

De laagste in fig. V—7 getekende kromme stelt het imaginaire deel van de susceptibiliteit, dus χ'' voor. De hiervoor gevonden waarden zijn afhankelijk van de frequentie. De hier gegeven kromme is voor $\nu = 225$. Het blijkt, dat ook χ'' een maximum vertoont. Dit ligt echter bij een lagere temperatuur dan dat van χ' . Het laatste stuk van de χ'' -kromme is gestippeld, omdat dit deel alleen voor de frequentie 180 goed gemeten is. Daar de resultaten voor de verschillende frequenties hier niet sterk uiteenliepen, zal deze extrapolatie tamelijk betrouwbaar zijn.

Het feit, dat de gevonden T -waarden zo veel lager liggen dan de T^* -waarden, kwam tamelijk onverwacht. Uit de theorie van Hebb en Purcell volgde het niet. Ook oude door Hebb en Purcell gepubliceerde metingen van Kürti, uit-

*) Op voorstel van Prof. Gorter zullen wij de temperatuur in het gebied beneden 0.1° K uitdrukken in milligraden.

gevoerd met gammastralen, gaven hogere T-waarden¹). Wij merkten echter reeds op, dat het niet zeker is, dat bij de laagste temperaturen alle met gammastralen toegevoerde energie in het spinsysteem van het zout terecht komt. Bij onze methode komt alle warmte vanzelf in het spinsysteem. Bovendien geeft het feit, dat wij deze lage temperaturen gevonden hebben met drie verschillende meetmethoden (die van § 3, die van § 4 en de aan het einde van § 4 genoemde methode met behulp van hysteresewarmte) en dat de uitkomsten behoorlijk met elkaar in overeenstemming zijn, wel enig vertrouwen in de juistheid van deze resultaten.

Het Curie-punt ligt bij $\frac{S}{R} = 0.985$, $T = 4.0$ milligrad. Wij weten niet, of het verschil tussen het Curie-punt en het maximum in de soortelijke warmte reëel is. Bij deze temperatuur sluiten de methoden van § 3 en § 4 aan elkaar aan. Jammer is het, dat er niet een gebied is, waarin beide methoden bruikbaar zijn. Hierdoor wordt de vorm van de bocht in de $\frac{S}{R} (\ln T)$ -kromme bij het Curie-punt tamelijk onzeker. Om hier de nauwkeurigheid der resultaten belangrijk te vergroten, hebben wij een toestandsparameter nodig, die in de omgeving van dit punt snel met de temperatuur verandert. Een grootheid, die waarschijnlijk aan deze eis voldoet, is de χ'' . Teneinde dus in de omgeving van het Curie-punt de $\frac{S}{R} (\ln T)$ -kromme beter vast te leggen, moeten wij wisselstroommetingen doen en hierbij uitsluitend op de R_{eff} letten. Wij moeten het verband tussen R_{eff} en de entropie bepalen en nagaan hoe R_{eff} verandert wanneer aan het zout een bekende hoeveelheid warmte wordt toegevoerd (waarvoor R_{eff} dan zelf weer een maat is). Dergelijke metingen worden op het ogenblik in het Kamerlingh Onnes Laboratorium uitgevoerd.

De bij onze metingen gevonden waarden voor de remanentie zijn zeer klein. Bij onze laagste temperatuur werd gevonden:

$$\frac{\Sigma}{R} = 2.9 \times 10^{-8}.$$

De magnetisatie in het veld van 1.08 Oersted voldoet dan aan:

$$\frac{M}{R} = 8.1 \times 10^{-7}.$$

terwijl de verzadigingsmagnetisatie van chroomaluin voldoet aan:

$$\frac{M_0}{R} = 2.01 \times 10^{-4}.$$

De remanentie is dus een paar procent van het oorspronkelijke moment in het meetveld en een onderdeel van een promille van de verzadigingsmagnetisatie.

De laagste temperatuur, die we met het chroomkaliumaluin bereikt hebben is $T = 2.9$ milligraad, behorende bij een T^* van 37 milligraad. De laagste temperatuur, die gepubliceerd is⁹⁾, is door de Haas en Wiersma bereikt met verdund chroomaluin. Hun T^* bedroeg 4.4 milligraad, was dus iets hoger dan onze laagste T . Op grond van onze resultaten mag echter verondersteld worden, dat de door de Haas en Wiersma bereikte werkelijke temperatuur lager is dan de door hen opgegeven T^* -waarde.

De helling van de $\frac{S}{R} (\ln T)$ -kromme van fig. V-6 stelt de soortelijke warmte voor. Deze heeft een maximum in de omgeving van 0.1°K . Beneden 10 milligraad treedt een zeer vlak minimum op en in de buurt van het Curie-punt neemt hij weer sterk toe. De spreiding in de metingen beneden het Curie-punt is zo groot, dat daar de helling van de $\frac{S}{R} (\ln T)$ -curve niet meer voldoende vast ligt. Men kan de kromme zo leggen, dat de soortelijke warmte bij de laagste T weer afneemt, doch men kan hem ook zo trekken, dat dit niet het geval is.

Het ligt voor de hand aan te nemen, dat het maximum in de soortelijke warmte in de buurt van 0.1°K een gevolg is van de elektrische splitsing en dat de toename bij het Curie-punt een gevolg is van de magnetische wisselwerking. Dit kan echter niet geheel juist zijn, daar in dit geval het vlakke stuk in de entropie bij $\frac{S}{R} = \ln 2$ zou moeten liggen. Aangezien dit niet het geval is, ziet het er naar uit, dat de maxima in de soortelijke warmte ten gevolge van de elektrische splitsing en de magnetische wisselwerking elkaar overlappen, zodat het eerste maximum al een gedeelte van de soortelijke warmte ten gevolge van de magnetische wisselwerking bevat. Dit is op het ogenblik nog niet geheel duidelijk.

We merkten reeds op, dat de veldafhankelijkheid van de susceptibiliteit bij de laagste temperaturen misschien analogie vertoont met die bij CoCl_2 , CoBr_2 en NiCl_2 bij veel hogere temperaturen^{7) 8)}. Het blijkt, dat deze stoffen ook een afname van de χ beneden het Curie-punt vertonen, terwijl er tevens punten van overeenkomst zijn in de vorm van de hystereselus. Waarschijnlijk berust dus de wisselwerking tussen de magnetische ionen bij deze stoffen op analoge verschijnselen als bij het door ons onderzochte materiaal.

LITERATUUR.

- 1) M. H. Hebb, E. M. Purcell. Journ. Chem. Phys. 5, 338, 1937.
- 2) H. B. G. Casimir, W. J. de Haas, D. de Klerk. Physica. 6, 255, 1939. Leiden Comm. 256 b.
- 3) A. H. Cooke, R. A. Hull. Proc. Roy. Soc. London. A-162, 404, 1937.
- 4) E. S. Shire, H. M. Barkla. Proc. Cambr. Phil. Soc. 35, 327, 1939.
- 5) H. N. V. Temperley. Proc. Cambr. Phil. Soc. 36, 79, 1940.
- 6) N. Kürti, P. Lainé, F. Simon. C. R. 204, 675, 1937.
- 7) H. R. Woltjer. Leiden Comm. 173 b (1925).
- 8) B. H. Schultz. Physica. 6, 481, 1939. Leiden Comm. 256 d.
- 9) W. J. de Haas, E. C. Wiersma. Physica. 2, 335, 1935. Leiden Comm. 236 b.

SUMMARY.

In the first chapter of this thesis a survey is given of the theory of adiabatic demagnetization. Adiabatic demagnetization of a paramagnetic salt causes a cooling effect. The decrease of entropy of the salt when it is brought into a magnetic field is calculated. Approximations are given for the value of the magnetic field in the interior of the paramagnetic material. The ground level of an ion is split by the internal crystalline electric field and by the internal magnetic field. Formulae are given for the influence of these interactions on the susceptibility and the specific heat of various substances. At the end of the chapter the feasibility of caloric measurements by means of alternating magnetic fields is discussed.

In the second chapter a description is given of the demagnetization apparatus used in the Kamerlingh Onnes Laboratory. Some remarks are made on the pumping installation and the cryostat, suspended from its two vacuum leads, which can be turned around big ground vacuum joints. Experimental details are given of the mutual induction bridge used for the determination of the susceptibility of the salt after demagnetization. Two measuring methods are described: the a.c. method and the ballistic one.

From Curie's law a preliminary temperature scale (denoted by T^*) can be derived. With the help of the theoretical formulae for the susceptibility and the specific heat mentioned one can calculate the entropy of the salt as a function of the T^* . The relation obtained can be compared with experiment. Some results are given in chapter III. For iron ammonium alum the experiments are in agreement with theory down to 0.5°K . In the case of chromium alum and chromium nitrate the agreement is much better: Down to 0.07°K the systematical deviations between theory and experiment are smaller than 0.01°K . Measurements have also been performed with a mixed crystal of chromium alum and aluminium alum. Interesting qualitative results have been reached. Measurements on copper potassium sulphate showed that no agreement between theory and experiment exists for this salt.

In the fourth chapter an experiment is described in which copper potassium sulphate was cooled down in heat contact with chromium alum. It was shown that the susceptibility of copper potassium sulphate follows a Curie-Weiss law and that its specific heat is proportional to T^{-2} down to 0.2°K .

The results are in satisfactory agreement with Opechowski's relation between the Curie temperature and the specific heat coefficient of the salt, which has been derived for the case of exchange forces between the magnetic ions. They suggest therefore that the interaction between the copper ions is based on a super exchange effect.

The fifth chapter deals with determinations of the absolute temperature scale by means of caloric measurements. Use is made of the fundamental thermodynamical relation $dU = TdS$. The heat was supplied by means of an alternating magnetic field. A preliminary investigation was performed with impure iron ammonium alum. Measurements on chromium alum showed that the absolute temperatures obtained with this salt are much lower than the corresponding T^* -values; at the lowest temperatures the ratio T^*/T is ten. The Curie point is given by $T^* = 32$ millidegrees, $T = 4.0$ millidegrees. Near this point the susceptibility shows a maximum below which the T^* ceases to be a useful parameter. Down from this temperature the ferromagnetic remanence was used for this purpose. The lowest temperature reached was 2.9 millidegrees. The specific heat shows a rather deep and wide minimum just below 10 millidegrees.

LITERATUUR OVER ADIABATISCHE DEMAGNETISATIE.

- P. Debye. *Ann. d. Phys.* **81**, 1154, 1926.
Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur.
- W. F. Giaque. *Journ. Am. Chem. Soc.* **49**, 1864, 1927.
A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute.
- W. F. Giaque. *Journ. Am. Chem. Soc.* **49**, 1870, 1927.
Paramagnetism and the third law of thermodynamics. Interpretation of the low-temperature magnetic susceptibility of gadolinium-sulfate.
- W. J. de Haas, E. C. Wiersma, H. A. Kramers. *Physica*. **13**, 175, 1933.
Over het bereiken van lage temperaturen door middel van ontmagnetisatie.
- W. J. de Haas, E. C. Wiersma, H. A. Kramers. *C. R.* **196**, 1975, 1933.
Obtention d'une température extrêmement basse par démagnétisation adiabatique d'un sel d'une terre rare.
- W. J. de Haas, E. C. Wiersma, H. A. Kramers. *Nature*. **131**, 719, 1933.
Temperature below 0. 27° K reached in Holland.
- W. J. de Haas, E. C. Wiersma, H. A. Kramers. *Naturw.* **21**, 467, 1933.
Das Erreichen niedriger Temperaturen mittels adiabatischer Demagnetisierung.
- W. J. de Haas. *Warmtetechnik*. **4**, 63, 1933.
Extreem lage temperaturen.
- W. J. de Haas. *Nature*. **132**, 372, 1933.
Extremely low temperatures.
- W. J. de Haas. *Naturw.* **21**, 732, 1933.
Ueber extrem-niedrige Temperaturen.
- W. J. de Haas, E. C. Wiersma, H. A. Kramers. *Physica*. **1**, 1, 1933-34.
Leiden Comm. 229a.
Experiments on adiabatic cooling of paramagnetic salts in magnetic fields.
- W. F. Giaque, D. P. MacDougall. *Phys. Rev.* **43**, 768, 1933.
Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$.
- W. F. Giaque, D. P. MacDougall. *Phys. Rev.* **44**, 235, 1933.
The heat capacity of gadolinium sulfate octahydrate below 1° absolute.
- W. J. de Haas, E. C. Wiersma. *Physica*. **1**, 779, 1934. Leiden Comm. 231e.
An experiment on adiabatic cooling of magnetic substances.
- N. Kürti, F. Simon. *Physica*. **1**, 1107, 1934.
A simple arrangement for the magnetic cooling method.
- N. Kürti, F. Simon. *Nature*. **133**, 907, 1934.
Production of very low temperatures by the magnetic method: superconductivity of cadmium.
- P. Debye. *Phys. Zs.* **35**, 923, 1934.
Die magnetische Methode zur Erzeugung tiefster Temperaturen.
- P. Debye. *Ber. Sächs. Akad.* **86**, 105, 1934.
Einfluss des molekularen Feldes auf den Verlauf adiabatischer Entmagnetisierungsprozesse bei tiefsten Temperaturen.
- W. H. Keesom. *J. Phys. Radium*. **5**, 373, 1934.
Etudes calorimétriques aux températures extrêmement basses.
- W. Meissner. *Phys. Zs.* **35**, 303, 1934.
Bericht über die magnetokalorische Erzeugung extrem tiefer Temperaturen.

- W. J. de Haas, E. C. Wiersma. *Physica*. **2**, 81, 1935. Leiden Comm. 236a.
Further experiments on adiabatic cooling of magnetic substances.
- W. J. de Haas, E. C. Wiersma. *Physica*. **2**, 335, 1935. Leiden Comm. 236b.
Adiabatic demagnetization of some paramagnetic salts.
- W. J. de Haas, E. C. Wiersma. *Physica*. **2**, 438, 1935. Leiden Comm. 236c.
Adiabatic demagnetization of caesium titanium alum.
- W. H. Keesom. *Physica*. **2**, 805, 1935. Comm. Supp. 77c.
The thermodynamic temperature scale below 1° K.
- N. K rti, F. Simon. *Proc. Roy. Soc. London*. A-149, 152, 1935.
Experiments at very low temperatures obtained by the magnetic method.
I - The production of the low temperatures.
- N. K rti, F. Simon. *Proc. Roy. Soc. London*. A-151, 610, 1935.
Experiments at very low temperatures obtained by the magnetic method.
II - New superconductors.
- J. C. MacLennan. *Proc. Roy. Soc. London*. A-152, 1, 1935.
A discussion on superconductivity and other low temperature phenomena.
- N. K rti, F. Simon. *Proc. Roy. Soc. London*. A-152, 21, 1935.
Specific heat of iron ammonium alum below 1° K and preliminary determination of the thermodynamic scale of temperature.
- N. K rti, F. Simon. *Nature*. **135**, 31, 1935.
Further experiments with the magnetic cooling method.
- F. Simon. *Nature*. **135**, 763, 1935.
Application of low temperature calorimetry to radioactive measurements.
- W. F. Giauque, D. P. MacDougall. *Phys. Rev.* **47**, 885, 1935.
The thermodynamic temperature scale in the region below 1° absolute.
- W. F. Giauque, D. P. MacDougall. *Journ. Am. Chem. Soc.* **57**, 1175, 1935.
The production of temperatures below one degree absolute by adiabatic demagnetization of gadolinium sulfate.
- F. Simon. Royal Institution of Great Britain, 1 Febr. 1935.
The approach to the absolute zero of temperature.
- P. Debye. *Vortr. Preusz. Akad. Wiss.* 13 Nov. 1935.
Die tiefsten heute erreichten Temperaturen.
- W. J. de Haas, E. C. Wiersma. *Physica*. **3**, 491, 1936. Leiden Comm. 241c.
On the determination of the thermodynamic temperature scale below 1° K.
- N. K rti, B. V. Rollin, F. Simon. *Physica*. **3**, 266, 1936.
Preliminary experiments on temperature equilibria at very low temperatures.
- N. K rti, P. Lainé, B. V. Rollin, F. Simon. *C. R.* **202**, 1421, 1936.
Installation, au laboratoire de l'électroaimant de Bellevue, d'un appareil pour la liquéfaction de l'hélium et l'obtention des températures inférieures à 1° K par la méthode magnétique.
- N. K rti, P. Lainé, B. V. Rollin, F. Simon. *C. R.* **202**, 1576, 1936.
Sur l'apparition de ferromagnétisme dans quelques sels paramagnétiques   de tr s basses températures.
- W. F. Giauque. *Industrial and Eng. Chem.* **28**, 743, 1936.
Temperatures below 1° absolute.
- D. P. MacDougall, W. F. Giauque. *Journ. Am. Chem. Soc.* **58**, 1032, 1936.
The production of temperatures below 1° absolute. The heat capacities of water, gadolinium nitrobenzene sulfonate heptahydrate and gadolinium anthraquinone sulfonate.
- W. Heitler, E. Teller. *Proc. Roy. Soc. London*. A-155, 629, 1936.
Time effects in the magnetic cooling method I.
- H. Fröhlich, W. Heitler. *Proc. Roy. Soc. London*. A-155, 640, 1936.
Time effects in the magnetic cooling method II. The conductivity of heat.

Actes du VII Congrès international du froid, La Haye-Amsterdam Juin 1936.

- W. H. Keesom. (Comm. Suppl. 80a) Sur la thermométrie des basses températures.
- W. J. de Haas, E. C. Wiersma. (Comm. Suppl. 81c) Sur les expériences de démagnétisation adiabatique de sels paramagnétiques.
- N. Kürti, B. V. Rollin, F. Simon. Some experiments on temperature equilibria at very low temperatures.
- N. Kürti, P. Lainé, B. V. Rollin, F. Simon. Expériences avec le grand électroaimant de Bellevue à de très basses températures, obtenues par la méthode magnétique.
- W. F. Giauque. The production of temperatures below 1° absolute by adiabatic demagnetization.
- H. Fröhlich, W. Heitler, E. Teller. Time effects in the magnetic cooling method.
- N. Kürti, P. Lainé, F. Simon. C. R. **204**, 675, 1937.
Recherches sur le ferromagnétisme de l'alun de fer ammoniacal.
- N. Kürti, P. Lainé, F. Simon. C. R. **204**, 754, 1937.
Expériences sur l'échelle thermodynamique de température au-dessous de 1° K.
- A. H. Cooke, R. A. Hull. Proc. Roy. Soc. London. A-**162**, 404, 1937.
Experiments on iron ammonium alum in alternating fields at very low temperatures.
- J. H. van Vleck. Journ. Chem. Phys. **5**, 320, 1937.
The influence of dipole-dipole coupling on the specific heat and susceptibility of a paramagnetic salt.
- M. H. Hebb, E. M. Purcell. Journ. Chem Phys. **5**, 338, 1937.
A theoretical study of magnetic cooling experiments.
- M. & B. Ruhemann. Low temperature physics. Cambr. Univ. Press. 1937. Chapter 3.
- W. J. de Haas, H. B. G. Casimir, G. J. van den Berg. Physica. **5**, 225, 1938. Leiden Comm. 251c.
The electrical resistance of gold below 1° K.
- H. van Dijk, W. H. Keesom, J. P. Steller. Physica. **5**, 625, 1938. Leiden Comm. 252g.
Phosphorbronze resistance thermometers for temperatures below 1° K and carbon and ink thermometers for use in high magnetic fields between 1 and 4° K.
- N. Kürti, F. Simon. Phil. Mag. **26**, 840, 1938.
Remarks on the thermodynamic scale of temperature.
- N. Kürti, F. Simon. Phil. Mag. **26**, 849, 1938.
Remarks on the "Curie" scale of temperature.
- N. Kürti, F. Simon. Nature. **142**, 207, 1938.
Heat transport in liquid helium below 1°.
- E. S. Shire, J. F. Allen. Proc. Cambr. Phil. Soc. **34**, 301, 1938.
Thermal equilibrium at temperatures below 1° absolute.
- W. F. Giauque, D. P. MacDougall. Journ. Am. Chem. Soc. **60**, 376, 1938.
Experiments establishing the thermodynamic temperature scale below 1° K. The magnetic and thermodynamic properties of gadolinium phosphor-molybdate as a function of field and temperature.
- W. F. Giauque, J. W. Stout. Journ. Am. Chem. Soc. **60**, 388, 1938.
Induction heaters for calorimetry below 1° K. An investigation of gold-silver alloys at low temperatures.
- W. F. Giauque, J. W. Stout, C. W. Clark. Journ. Am. Chem. Soc. **60**, 1053, 1938.
Amorphous carbon resistance thermometer heaters for magnetic and calorimetric investigations at temperatures below 1° K.

- J. H. van Vleck. Journ. Chem. Phys. 6, 81, 1938.
On the adiabatic demagnetization of cesium titanium alum.
- P. Debye. Ann. d. Phys. 32, 85, 1938.
Abkühlung durch adiatische Entmagnetisierung.
- H. B. G. Casimir, W. J. de Haas, D. de Klerk. Physica. 6, 241, 1939.
Leiden Comm. 256a.
Measurements on iron ammonium alum.
- H. B. G. Casimir, W. J. de Haas, D. de Klerk. Physica. 6, 255, 1939.
Leiden Comm. 256b.
A new method for determining specific heats at extremely low temperatures.
- H. B. G. Casimir, W. J. de Haas, D. de Klerk. Physica. 6, 365, 1939.
Leiden Comm. 256c.
Experiments on adiabatic demagnetization of potassium chromium alum.
- G. L. Pickard, F. Simon. Proc. Roy. Soc. London. A-170, 21, 1939.
The atomic heat of liquid helium below 1° K.
- F. Simon. Science Progress. 133, 31, 1939.
The determination of temperature below 1° K.
- N. Kúrti, P. Laine, F. Simon. C. R. 208, 173, 1939.
Désaimantations adiabatiques à partir de températures obtenues avec l'hydrogène solide.
- E. Shire, H. M. Barkla. Proc. Cambr. Phil. Soc. 35, 327, 1939.
The heating of iron ammonium alum by alternating magnetic fields at very low temperatures.
- J. Ashmead. Nature. 143, 853, 1939.
Specific heat of copper sulphate below 1° K.
- H. N. V. Temperley. Proc. Cambr. Phil. Soc. 35, 256, 1939.
Time effects in the magnetic cooling method.
- L. F. Bates. Modern magnetism. Cambr. Univ. Press. 1939, pag. 283.
- Verlagen van het congres over Magnetisme te Straatsburg, 21-25 Mei 1939.*
- F. Simon. Possibilités et limites de la méthode de refroidissement magnétique.
- H. B. G. Casimir. Rapport sur les recherches concernant la désaimantation adiabatique.
- W. J. de Haas, H. B. G. Casimir. Physica. 7, 70, 1940. Leiden Comm. 258d.
On the determination of the thermodynamic scale of temperatures below 1° K by means of magnetic measurements.
- H. B. G. Casimir, D. de Klerk, D. Polder. Physica. 7, 737, 1940.
Experiments on adiabatic demagnetization.
- H. van Dijk, W. H. Keesom. Physica. 7, 790, 1940. Leiden Comm. 260b.
Measurements of specific heats of iron ammonium alum in high magnetic fields and at liquid helium temperatures.
- H. B. G. Casimir. Ned. T. Natuurk. 7, 22, 1940.
De temperatuurschaal beneden 1° K.
- H. B. G. Casimir. Cambridge Physical Tracts, 1940.
Magnetism and very low temperatures.
- H. N. V. Temperley. Proc. Cambr. Phil. Soc. 36, 79, 1940.
Paramagnetic hysteresis.
- J. A. Sauer, H. N. V. Temperley. Proc. Roy. Soc. London. A-176, 203, 1940.
A theoretical study of a possible model of paramagnetic alums at low temperatures.
- J. A. Sauer. Phys. Rev. 61, 783, 1940.
On the adiabatic demagnetization of iron alum.

- Z. W. Ku. Phys. Zs. **41**, 291, 1940.
Der Stark-Effekt und seine Beziehung zum thermodynamischen und magnetischen Verhalten von Chromalaun bei tiefen Temperaturen.
- E. F. Burton, H. Gr. Smith, J. O. Wilhelm.
Phenomena at the temperature of liquid helium. New York, 1940, chapter 8.
- D. de Klerk, D. Polder. Physica. **8**, 508, 1941. Leiden Comm. 262d.
Demagnetization experiments on diluted chromium alum.
- H. van Dijk. Physica. **8**, 67, 1941. Leiden Comm. Suppl. 90b.
On the importance of caloric measurements for the knowledge of the functions S , σ and U of paramagnetic salts at low temperatures.
- W. H. Keesom, W. K. Westmijze. Physica. **8**, 1044, 1941.
The specific heat of liquid helium from 1.5°K down to 0.4°K .
- F. Simon. Journ. of the Inst. of Metals. **67**, 325, 1941.
The significance of low-temperature research.
- J. A. van Lammeren. Technik der tiefen Temperaturen. Springer, 1941, Kap. 7.
- A. H. Cooke, R. A. Hull. Proc. Roy. Soc. London. A-**181**, 83, 1942.
Thermal insulation at very low temperatures.
- W. H. Keesom. Helium. Elsevier 1942, pag. 180, 220, 294.
- J. A. Sauer. Phys. Rev. **64**, 94, 1943.
On the adiabatic demagnetization of iron alum.
- H. van Dijk. Physica. **12**, 371, 1946. Leiden Comm 270a.
Determination of thermodynamic temperatures between 1.5 and 0.25°K .
- D. de Klerk. Physica. **12**, 513, 1946. Leiden Comm. 270c.
The magnetic and caloric behaviour of copper potassium sulphate at temperatures below 1°K .
- P. H. Keesom. Proefschrift, Leiden 1948.
De soortelijke warmte van kaliumchromalaun tussen 0.1 en 1°K .
- C. J. Gorter. Versl. Kon. Acad. Wetensch. Amst. **57**, 13, 1948.
Temperatuurmetingen in het gebied der centi- en milligraden absoluut.
- D. de Klerk, M. J. Steenland, C. J. Gorter. Nature. **161**, 678, 1948.
Magnetic observations and thermometry in the region of millidegrees absolute.

INHOUD.

Inleiding	1
Hoofdstuk I. <i>Theorie van de adiabatische demagnetisatie</i>	6
§ 1. Het magnetocalorisch effect	6
§ 2. De isotherme magnetisatie	9
§ 3. Ontmagnetisatiecorrecties en magnetische wisselwerking	11
§ 4. Invloed van de elektrische en magnetische wisselwerking op de soortelijke warmte en de susceptibiliteit.	21
§ 5. Het bepalen van de absolute temperatuur met behulp van calorische metingen	27
Literatuur	29
Hoofdstuk II. <i>Experimentele methoden</i>	31
§ 1. Inleiding	31
§ 2. De vacuümtechniek	33
§ 3. De magneet	35
§ 4. De susceptibiliteitsmeting	36
§ 5. Beschrijving van een experiment	43
Literatuur	45
Hoofdstuk III. <i>Het vastleggen van de temperatuurschaal met zuiver magnetische metingen</i>	46
§ 1. Inleiding	46
§ 2. IJzerammoniumaluin	46
§ 3. Chroomkaliumaluin	51
§ 4. Chroomnitraat	55
§ 5. Verdund chroomaluin	56
§ 6. Koperkaliumsulfaat	60
Literatuur	64
Hoofdstuk IV. <i>Het optreden van „super-exchange” in koperkaliumsulfaat</i>	65
§ 1. Inleiding	65
§ 2. Het apparaat	65
§ 3. De metingen met chroomaluin in beide bollen	68
§ 4. De metingen met koperkaliumsulfaat in de onderste bol	73
§ 5. Discussie	80
Literatuur	82

Hoofdstuk V. <i>Het vastleggen van de temperatuurschaal met calorische metingen</i>	83
§ 1. Inleiding	83
§ 2. Ijzerammoniumaluin	86
§ 3. Chroomkaliumaluin	88
§ 4. Metingen aan chroomkaliumaluin in het gebied beneden het maximum in de susceptibiliteit. De remanentiethermometer	94
§ 5. Discussie over de met chroomaluin bereikte resultaten	98
Literatuur	103
<i>Summary</i>	104
<i>Literatuur over adiabatistische demagnetisatie</i>	106

BIBLIOTHEEK
 INSTITUUT-LORENTZ
 voor theoretische natuurkunde
 Nieuwsteeg 18 - 2311 SB Leiden
 Nederland

STELLINGEN.

I.

Bij adiabatiscbe demagnetisatie van een paramagnetisch zout bereikt men soms de laagste temperatuur door van een zo sterk mogelijk veld uit te gaan en niet geheel tot veld nul te demagnetiseren.

Dit proefschrift, blz. 6.

II.

In de omgeving van het Curie-punt der voor adiabatiscbe demagnetisatie gebruikte zouten is de statiscbe susceptibiliteit niet meer bruikbaar als toestandsparameter bij de temperatuurbepaling. Een grootbeid, die hiervoor in dit gebied wel geschikt is, is het imaginaire deel χ'' van de dynamiscbe susceptibiliteit in een wisselveld.

Dit proefschrift, blz. 101.

III.

Bij de eerste caloriscbe metingen, die in het demagnetisatiegebied volgens de wisselstroommethode werden uitgevoerd, werd voor χ'' een afhankelijkbeid van de meetstroom gevonden. Dit effect was niet reëel, het werd veroorzaakt doordat de inhomogeniteit in de temperatuur van het zout bij de zwakste meetstroom het grootst was.

H. B. G. Casimir, W. J. de Haas, D. de Klerk.
Physica. 6, 255, 1939. Leiden Comm. 256b.

IV.

De beste methode om de uitkomsten der theorieën van Lorentz, Onsager en Van Vleck aan het experiment te toetsen is, dat men gelijktijdig demagnetisatie-experimenten doet aan enkele ellipsoïdevormige preparaten met verschillende assenverhoudingen en vulfactoren.

Dit proefschrift, blz. 11—20.

V.

Bij de door Simon beschreven metalen „capsule”, waarin vloeibaar helium door een paramagnetisch zout wordt afgekoeld tot beneden 1° K, is essentieel, dat het zout in fijn gepoederde vorm gebruikt wordt.

N. Kúrti, B. V. Rollin, F. Simon. Physica. 3, 266, 1936.

VI.

De onderzoekingen van Van Dijk, waaruit voor het warmte-evenwicht tussen een paramagnetisch zout en een daarop bevestigde metaaldraad in het demagnetisatiegebied een insteltijd van ruim vijf minuten volgde, zijn niet in strijd met die van Shire en Allen, waarbij een insteltijd van enkele seconden of minder gevonden werd.

H. van Dijk. *Physica*. 12, 371, 1946.

E. S. Shire, J. F. Allen. *Proc. Cambr. Phil. Soc.* 34, 301, 1938.

VII.

De grootheid F_1 , die Böttcher invoert in zijn theorie van de diëlectrische constante van kristallijne poeders, komt slechts met de in hoofdstuk I—3 van dit proefschrift gedefinieerde grootheid $H_{loc}^{micr.}$ overeen, indien in de „macrotoestand” de aan de theorie van Onsager analoge benadering wordt toegepast en in de „microtoestand” de theorie van Lorentz. Van de vier in dit proefschrift voor $H_{loc}^{micr.}$ gegeven benaderingen is deze het moeilijkst fysisch te interpreteren.

C. J. F. Böttcher. *Rec. Trav. Chim.* 64, 47, 1945.
Dit proefschrift, blz. 16—20.

VIII.

Met het door Brown en Mendelssohn beschreven toestel zal een onderzoek over de wijze, waarop de eigenschappen van de heliumfilm bij constante temperatuur van de druk van de damp, waarmee de film in contact is, afhangen, onmogelijk zijn.

J. B. Brown, K. Mendelssohn. *Nature*. 160, 670, 1947.

IX.

Door het feit, dat Revesz bij de formulering van zijn twee componenten-theorie niet in staat is van het begrip „toonqualiteit” een scherpe definitie te geven, verliest deze theorie veel aan waarde.

G. Revesz. *Inleiding tot de muziek-psychologie*.

X.

Uit de door Gurney en Mott gegeven theorie voor het fotografisch latente beeld volgt dat, indien men een film of plaat belicht bij de temperatuur van vloeibare lucht, de zwarting, die hierop bij ontwikkeling ontstaat, een functie zal zijn van de snelheid, waarmee de plaat na de belichting tot kamertemperatuur wordt verwarmd.

R. W. Gurney, N. F. Mott. *Proc. Roy. Soc. London*. A-164, 151, 1938.
E. Katz. *Proefschrift*, Utrecht, 1941.

XI.

Bij het fotograferen van zeer lichtzwakke objecten kan men de belichtingstijd aanmerkelijk bekorten door het voor licht gevoelig materiaal af te koelen tot ongeveer -40° C. Toepassing hiervan kan o.a. voor de astronomie van groot belang zijn.

J. H. Webb, C. H. Evans, J. O. S. A. 28, 249, 1938.

J. H. Webb, Journ. Appl. Phys. 11, 18, 1940.

XII.

Het is onjuist, te spreken van een „ballistische galvanometer”. Elke galvanometer kan voor ballistische metingen gebruikt worden en de als „ballistische” galvanometers in de handel gebrachte instrumenten hebben over het algemeen niet de grootste ballistische gevoeligheid.

XIII.

Een volksepos, dat zijn stof ontleent aan een historische strijd tussen twee volken, ontstaat in het algemeen bij het volk, dat de strijd verloren heeft. Duidelijke voorbeelden hiervan zijn het Nibelungenlied, het Rolandslied en de Beowulf. Het staat niet a priori vast, dat de Ilias op deze regel een uitzondering vormt.

XIV.

Het experimentele gedeelte van de opleiding der studenten in de wis- en natuurkunde vóór het candidaatsexamen zou tot aanmerkelijk betere resultaten leiden door de volgende maatregelen:

1. facultatief stellen van het doen van proeven en afschaffen van de plicht van de gedane proeven verslagen in te leveren;
2. instellen van een tentamen experimentele natuurkunde.

Door deze maatregelen wordt ook het karakter van het practicum meer in overeenstemming gebracht met dat van een college.

1870
The first of these is the
fact that the
of the
of the
of the

1871
The second of these is the
fact that the
of the
of the
of the

1872
The third of these is the
fact that the
of the
of the
of the

1873
The fourth of these is the
fact that the
of the
of the
of the

1874
The fifth of these is the
fact that the
of the
of the
of the

BIBLIOTHEEK
INSTITUUT-LORENTZ
voor theoretische natuurkunde
Nieuwsteeg 18 - 2311 SB Leiden
Nederland

