

14 V
103

51

ENIGE ONDERZOEKINGEN OVER
PARAMAGNETISCHE RELAXATIE

F. W. DE VRIJER

**BIBLIOTHEEK
GORLAEUS LABORATORIA**

Postbus 9502
2300 RA LEIDEN
Tel.: 071 - 527 43 66 / 67

Universiteit Leiden



1 393 920 7

ENIGE ONDERZOEKINGEN OVER PARAMAGNETISCHE RELAXATIE

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN
DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS-
EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-
UNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG
VAN DE RECTORMAGNIFICUS Dr S. T.
BOK, HOOGLERAAR IN DE FACULTEIT
DER GENEESKUNDE, PUBLIEK TE
VERDEDIGEN OP WOENSDAG
13 JUNI 1951 TE 16 UUR

DOOR

FREDERIK WILLEM DE VRIJER
GEBOREN TE ROTTERDAM

Promotor

PROF. DR C. J. GORTER

INHOUD

Blz.

HOOFDSTUK I

Phenomenologische theorie van de paramagnetische relaxatie	1
1.1. Over de gebruikte eenheden	1
1.2. Thermodynamische betrekkingen	1
1.3. Het begrip complexe susceptibiliteit	3
1.4. Over het begrip relaxatietijd	4

HOOFDSTUK II

Modeltheorieën van de paramagnetische relaxatie	7
2.1. Normaal paramagnetisme	7
2.2. De STARK-splitsingen	10
2.3. De magnetische wisselwerking	12
2.4. Spin- en roosterrelaxatie	14
2.5. Over de hoogfrequent-susceptibiliteit van het spinsysteem	14
2.5.1. Bij verwaarlozing van de magnetische wisselwerking	14
2.5.2. Invloed van de magnetische wisselwerking	15
2.5.3. De soortelijke warmte van het spinsysteem	19
2.6. Over de spinabsorptie	20
2.7. De wisselwerkingen van het individuele magnetische ion met zijn omgeving	22

HOOFDSTUK III

Methoden voor het meten van paramagnetische relaxatie	24
3.1. Het principe van de calorische methode	24
3.2. Bijzonderheden over toestel en meetmethode voor paramagnetische absorptie	26
3.2.1. Het hoogfrequente wisselveld	26
3.2.2. De warmteontwikkeling	28
3.2.3. Het constante magneetveld	31
3.3. De warmtecapaciteit van de praeparaten	32
3.4. Invloed van een paramagnetische stof op zelfinductie en kwaliteit van een spoel	33
3.5. Over de zwevingmethode voor het meten van paramagnetische dispersie	34
3.6. Realisatie van de negatieve weerstand	37
3.7. Verdere beschrijving van de gebruikte meetinrichting voor paramagnetische dispersie	38

HOOFDSTUK IV

Meetresultaten en discussie $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	41
4.0. Inleiding	41
4.1. Absorptiemetingen in evenwijdige velden	42
4.2. Dispersiemetingen in evenwijdige velden	50
4.3. Discussie van de meetresultaten in evenwijdige velden	54
4.4. Spinabsorptie in evenwijdige en onderling loodrechte velden	56

HOOFDSTUK V

Meetresultaten en discussie chroomaluin. Een nieuw relaxatieverschijnsel.	
5.0. Inleiding	58
5.1. Dispersiemetingen CrK-aluin	58
5.2. Absorptiemetingen CrK-aluin	59
5.3. CrCs-aluin	64
	70

	Blz.
5.4. CrRb-aluin	71
5.5. Metingen aan twee enkelkristallen van CrK-aluin	72
5.6. Over mogelijke verklaringen van de verschijnselen	74
 HOOFDSTUK VI	
Koper-ammoniumsulfaat en kopersulfaat. De invloed van kernspin en plaatsruilwisselwerking	75
6.0. Inleiding	75
6.1. Metingen aan $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	76
6.2. Metingen aan verdund $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	78
6.3. Absorptie- en dispersiemetingen aan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	80
 Literatuurverwijzingen	 82
 Summary	 85

HOOFDSTUK I. FENOMENOLOGISCHE THEORIE

I.1. Over de gebruikte eenheden

We gebruiken het c.g.s.-stelsel, en wel voor de elektrische en magnetische grootheden het stelsel van GAUSS. De reden hiervoor is niet een afwijzende houding tegenover het internationaal aanvaarde stelsel van GIORGI. Echter zijn er drie redenen, die ons hiertoe gebracht hebben. Ten eerste is er nog geen afspraak betreffende de rationalisatie (MAXWELL-vergelijkingen zonder factoren 4π en $\frac{1}{4\pi}$) of niet-rationalisatie. Ten tweede is er nog geen afspraak over de eenheden en dimensies van de magnetische en elektrische polarisatie en susceptibiliteit. De derde reden, die op zichzelf niet de doorslag zou hebben gegeven, is het feit, dat het stelsel van GAUSS in vrijwel alle publicaties over de paramagnetische relaxatie, die tot nu toe zijn verschenen, is gebruikt.

I.2. Thermodynamische betrekkingen

We beschouwen een paramagnetisch praeparaat in een magnetisch veld. De magnetisatie \vec{M} zij homogeen. Als het volumen V is, kunnen we de 1e hoofdwet van de thermodynamica als volgt schrijven:

$$\Delta Q = dU + V \cdot (\vec{M} \cdot d\vec{H}) \quad (1.1)$$

\vec{H} is het uitwendige veld, d.w.z. het veld tengevolge van alle veldbronnen uitgezonderd het praeparaat zelf, of anders gezegd, het veld dat ter plaatse zou heersen als het praeparaat verwijderd werd, zonder dat er iets met de veldbronnen veranderde. Op deze manier gedefinieerd, is U de spectroscopische energie, d.w.z. door de relatie $\Delta U = h\nu$ is de stralingsfrequentie bepaald, die behoort bij een overgang van één stationnaire toestand in een andere bij constant veld. U bevat de som van de energieën van alle atomen met electronen bewegend in het magnetische veld plus de magnetische wisselwerkingsenergie van alle atoombaren, die tot het praeparaat behoren.

We kunnen de "inwendige energie" in de magnetische thermodynamica ook anders definiëren. Bijvoorbeeld door $(V \cdot (\vec{M} \cdot \vec{H}))$ bij U op te tellen. Noemen we dit E , dan volgt direct:

$$\Delta Q = dE - V \cdot (\vec{H} \cdot d\vec{M}) \quad (1.2)$$

Als we voor U de naam inwendige energie reserveren, is het duidelijk, dat we E "magnetische enthalpie" zouden kunnen noemen.

Een andere mogelijkheid is in de formules (1.1) en (1.2) onder \vec{H} niet het uitwendige veld, maar het werkelijke veld in de materie te verstaan. De fysische betekenis van "U" en "E" is in dit geval minder eenvoudig. Voor verdere bijzonderheden zij verwezen naar de beschouwingen van GORTER (G8), STONER (S1, S2), FOKKER (F1) en BROER (B2).

Wij zullen de le hoofdwet steeds in de vorm (1.1) gebruiken. Het voordeel hiervan is vooral naar voren gebracht door BROER (B1, B2).

Beschouwen we T en \bar{H} als onafhankelijk veranderlijken en zijn \bar{M} en \bar{H} vectoren met dezelfde richting, dan wordt (1.1):

$$\Delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H dT + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_T + V.M \right\} dH \quad (1.3)$$

Voor de warmtecapaciteit bij constant veld C_H geldt dus:

$$C_H = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H \quad (1.4)$$

Uit $\frac{\Delta Q}{T} = dS$ volgt: $\frac{\partial}{\partial H} \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H \right\} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_T + \frac{V.M}{T} \right\}$

of wel: $\left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_T + V.M = T.V \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (1.5)$

(1.4) en (1.5) ingevuld in (1.3) geeft:

$$\Delta Q = C_H dT + T.V \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (1.6)$$

Nemen we nu T en M als onafhankelijke variabelen, dan wordt dit:

$$\Delta Q = \left\{ C_H + T.V \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \right\} dT + T.V \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_T dM \quad (1.7)$$

En hieruit volgt:

$$C_M = C_H + T.V \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \quad (1.8)$$

Nemen we tenslotte H en M als onafhankelijke veranderlijken, dan volgt uit (1.6) en (1.8):

$$\Delta Q = C_H \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_H dM + C_M \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_M dH \quad (1.9)$$

Voor een adiabatische toestandsverandering volgt hieruit:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{\Delta Q=0} = \frac{C_M}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T \quad (1.10)$$

Dit kunnen we ook zo schrijven:

$$\chi_{ad} = \frac{C_M}{C_H} \chi_o \quad (1.11)$$

$\chi_o = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T$ noemen we de (isotherme) susceptibiliteit en $\chi_{ad} = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{\Delta Q=0}$ de adiabatische susceptibiliteit.

I.3. Het begrip complexe susceptibiliteit

De zojuist gegeven definities van susceptibiliteit hebben betrekking op het statische geval. Bevindt een paramagnetisch praeparaat zich in een constant veld \vec{H}_c en gaan we hierop een klein wisselend veld $\Delta\vec{H} = \vec{H}_0 \cos \omega t$ superponeren, dan zal de magnetisatie voor kleine ω in fase met ΔH variëren: $M_z = M_{cZ} + M_{oZ} \cos \omega t$; als ω groter genomen wordt, kan de magnetisatie bij het veld in fase achter raken: $M_z = M_{cZ} + M_{oZ} \cos(\omega t - \varphi)$. Dit is, wat we onder paramagnetische relaxatie verstaan.

Evenals in de wisselstroomtheorie heeft het voordeel een complexe notatie in te voeren:

$$\vec{H} = \vec{H}_c + \Delta\vec{H} = \vec{H}_c + \vec{H}_0 e^{i\omega t}$$

$$\vec{M} = \vec{M}_c + \Delta\vec{M} = \vec{M}_c + \vec{M}_0 e^{i(\omega t - \varphi)}$$

Wij veronderstellen hier, dat $\Delta\vec{M}$ en $\Delta\vec{H}$ dezelfde richting hebben. We definiëren dan als volgt de complexe susceptibiliteit:

$$\chi = \frac{\Delta M}{\Delta H} = \frac{M_0}{H_0} e^{-i\varphi} = \chi' - i\chi'' \quad (1.12)$$

waarin $\chi' = \frac{M_0}{H_0} \cos \varphi$ en $\chi'' = \frac{M_0}{H_0} \sin \varphi$.

χ , en dus ook χ' en χ'' , zijn nog functies van ω . Het verschijnsel, dat χ' van ω afhangt, noemen we paramagnetische dispersie en het verschijnsel, dat χ'' niet 0 is, paramagnetische absorptie.

De functies $\chi'(v)$ en $\chi''(v)$ zijn niet onafhankelijk van elkaar ($\omega = 2\pi v$), doch zijn met elkaar verbonden door de bekende KRONIG-KRAMERS relaties (K1, K2):

$$\chi'(v_0) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{v \chi''(v)}{v^2 - v_0^2} dv + \chi(\infty) \quad (1.13)$$

$$\chi''(v_0) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{v_0 \chi'(v)}{v^2 - v_0^2} dv \quad (1.13')$$

Deze integralen zijn bedoeld als hoofdwaardeintegralen. Mathematisch is voor de geldigheid van deze formules vereist, dat de analytische voortzetting van $\chi(v)$ in de onderste helft van het complexe vlak ($\text{Im } v < 0$) mogelijk is en dat deze voortzetting daar geen polen heeft. J.F.SCHOUTEN (K2) toonde aan, dat de formules ook direct volgen uit de veronderstelling, dat een variatie in veldsterkte, beginnend op het tijdstip t_0 , alleen invloed heeft op de magnetisatie na het tijdstip t_0 .

I.4. Over het begrip relaxatietijd

De eenvoudigst denkbare vergelijking voor het relaxatiemechanisme in een wisselveld $\Delta H(t)$ is wel:

$$\frac{d\Delta M(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} \left\{ \chi_0 \Delta H(t) - \Delta M(t) \right\} \quad (1.14)$$

Deze vergelijking zegt: de snelheid, waarmee $\Delta M(t)$ tot zijn statische waarde $\chi_0 \cdot \Delta H(t)$ nadert, is evenredig met de afwijking van $\Delta M(t)$ van die statische waarde. De evenredigheidsconstante is $\frac{1}{\tau}$ genoemd; τ heeft dus de dimensie van een tijd.

Beschouwen we nu eerst het geval van een veld, dat tot het tijdstip t_0 constant H_0 is en daarna constant $H_0 + \Delta H_0$, dus $\Delta H = 0$ voor $t < t_0$ en $\Delta H = \Delta H_0$ voor $t > t_0$, dan heeft (1.14) de oplossing:

$$\Delta M(t) = \chi_0 \cdot \Delta H_0 \left(1 - e^{-\frac{t-t_0}{\tau}} \right) \quad (1.15)$$

$\Delta M(t)$ nadert dus exponentieel tot zijn evenrichtswaarde, en wel met de tijdconstante τ .

Nemen we nu $\Delta H(t) = \Delta H_0 \cdot e^{i\omega t}$, dan vinden we de stationaire oplossing:

$$\Delta M(t) = \Delta M_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (1.16)$$

met:

$$\Delta M_0 = \Delta H_0 \cdot \frac{\chi_0}{1+i\tau\omega} \quad (1.16')$$

$\Delta M(t)$ is dus harmonisch met dezelfde frequentie als $\Delta H(t)$; er is alleen een faseverschil. De complexe susceptibiliteit is in dit geval:

$$\chi = \frac{\Delta M_0}{\Delta H_0} = \frac{\chi_0}{1+i\tau\omega} = \frac{\chi_0}{1+i\rho\nu} \quad (1.17)$$

als we $\rho = 2\pi\tau$ definiëren. De constante ρ zullen we relaxatieconstante noemen. Als we (1.17) in reëel en imaginair deel splitsen, krijgen we:

$$\chi' = \chi_0 \cdot \frac{1}{1+\rho^2\nu^2} \quad (1.18)$$

$$\chi'' = \chi_0 \cdot \frac{\rho\nu}{1+\rho^2\nu^2} \quad (1.19)$$

$\frac{\chi'}{\chi_0}$ loopt van 1 naar 0, als $\nu \rightarrow \infty$ en is 0,5, als $\nu = \frac{1}{\rho}$; $\frac{\chi''}{\chi_0}$ is

daar juist maximaal en ook 0,5.

Deze dispersie- en absorptieformules zijn al gebruikt door WAGNER (W1) voor het geval van de dielectrische relaxatie en later door DEBIJSE en anderen. In fig.1.1 zijn χ' en χ'' als functie van $\log \nu$ uitgezet. Het voordeel van deze wijze van uitzetten is, dat verandering van ρ alleen een verschuiving in de $\log \nu$ -richting betekent.

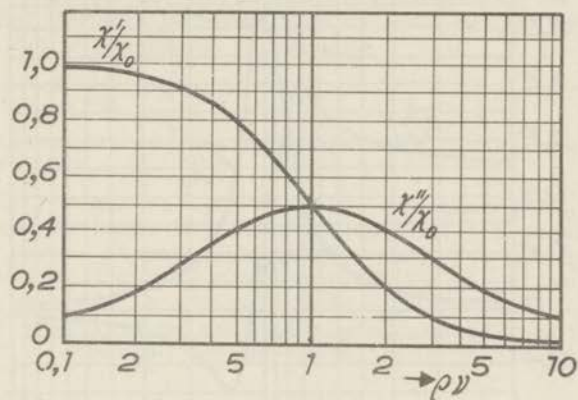


Fig.1.1

Veelal zal het niet mogelijk blijken te zijn, de relaxatie met één enkele relaxatietijd te beschrijven. Men kan dan proberen, de χ te splitsen in een aantal delen χ_i , ieder met een eigen relaxatietijd ρ_i volgens de formule:

$$\chi = \sum_{i=1}^n \frac{\chi_i}{1+i\rho_i \nu} \quad (1.20)$$

waarbij dan nog moet gelden $\sum_{i=1}^n \chi_i = \chi_0$. Eén van de ρ_i 's kan 0 zijn. De hierbij behorende χ_i 's dan $\chi(\infty)$.

Nog algemener kan men een continue verdeling van relaxatietijden veronderstellen:

$$\chi = \int_0^{\infty} \frac{\eta(\rho)}{1+i\rho \nu} d\rho. \quad (1.21)$$

waarbij $\eta(\rho)$ moet voldoen aan

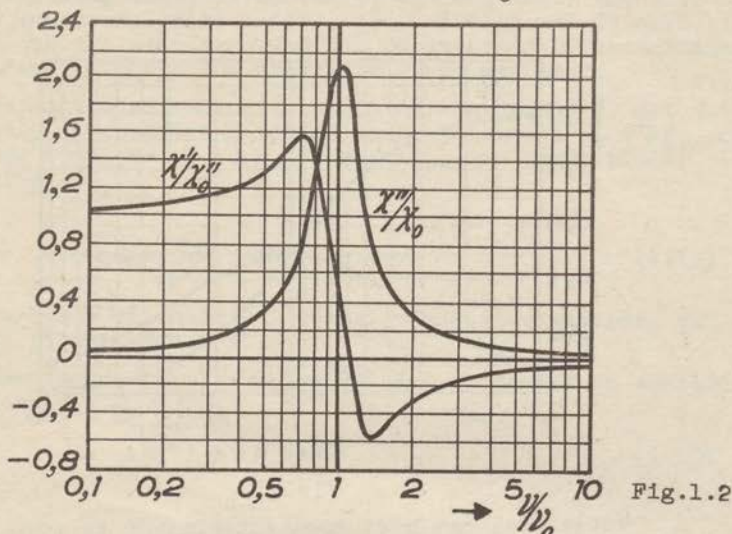
$$\int_0^{\infty} \eta(\rho) d\rho = \chi_0 \quad (1.21')$$

Vatten we de integralen op als Stieltjes integralen, dan bevatten deze formules ook de gevallen, uitgedrukt door de formules (1.17) en (1.20).

Een continue verdeling van relaxatietijden geeft een vlakker verloop van χ' en χ'' dan figuur 1.1. Het maximum van χ'' is dan ook lager.

Geheel anders van karakter is de resonantie-absorptie en dispersie. Om paramagnetische resonanties waar te nemen is het i.h.a. nodig zeer hoge frequenties te gebruiken (cm-golven). Onze metingen beperken zich tot de gewone radiogolven, waar resonantie niet optreedt.

Fig.1.2 geeft het karakteristieke verloop van χ' en χ'' in de buurt van een resonantiefrequentie ν_0 .



VAN VLECK en WEISSKOPF (V6) en FRÖHLICH (zie bijv.F3) hebben laten zien, hoe de niet-resonante absorptie, beschreven door formules van het type (1.17), (1.20) en (1.21), opgevat kan worden als resonantie-absorptie met resonantiefrequentie nul.

Ten overvloede zij nog opgemerkt, dat alle hier besproken absorptie- en dispersieformules aan de relaties (1.13) en (1.13') voldoen.

HOOFDSTUK II. MODELTHEORIEËN VAN DE PARAMAGNETISCHE RELAXATIE

2.1. Normaal paramagnetisme

Een stof, die de wet van CURIE:

$$\chi_o = \frac{C}{T} \quad (2.1)$$

volgt in een bepaald temperatuurgebied, noemen we in dat temperatuurgebied normaal paramagnetisch. Vaak blijkt experimenteel de wet van CURIE-WEISS te gelden:

$$\chi_o = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.2)$$

Voor temperaturen $T \gg |\theta|$ kunnen we dan dus van normaal paramagnetisme spreken.

P. LANGEVIN gaf in 1905 (L1, L2) een theorie van het normale paramagnetisme. Hij onderstelde, dat een paramagnetische stof ionen, atomen of atoomgroepen bevat met een magnetisch moment μ , dat vrij draaibaar is. De magnetische energie van zo'n deeltje in een veld \vec{H} is $-(\vec{\mu} \vec{H}) = -\mu H \cos \varphi$. De klassieke statistische mechanica geeft met dit model, als er N_c van zulke momenten per cm^3 zijn, voor het totale moment:

$$M_H = N_c \mu \left\{ \cotgh \frac{\mu H}{kT} - \frac{kT}{\mu H} \right\} \quad (2.3)$$

Voor $\mu H \ll kT$ geeft dit inderdaad de wet van CURIE:

$$\chi_o = \frac{N_c \mu^2}{3 kT}, \quad \text{dus} \quad C = \frac{N_c \mu^2}{3k} \quad (2.4)$$

In de paramagnetische zouten, waaraan onze relaxatiemetingen verricht zijn, wordt het moment gedragen door de metaalionen van de ijzergroep (Cr^{+++} , Ni^{++} , Cu^{++}) en van de zeldzame aarden (Gd^{+++}).

De ontwikkeling van de atoomtheorie, i.h.b. van de quantumtheorie, schiep de mogelijkheid de momenten van de paramagnetische ionen te gaan berekenen. Het moment is deels afkomstig van de beweging van de electronen in hun banen (baanmagnetisme) en deels van het magnetisch moment van de electronen zelf (spinnagnetisme). Een volledig bezette electronenschil heeft geen resulterend moment. Hierdoor wordt duidelijk, waarom het paramagnetisme juist in de overgangsgroepen van het periodiek systeem optreedt. Hier is immers een incomplete schil in de ionen aanwezig. De toestand, waarin een ion (of atoom) zich bevindt, kan worden gekarakteriseerd door een aantal quantumgetallen. In het meest voorkomende geval van RUSSEL-SAUNDERS-koppeling zijn van belang:

THE HISTORY OF THE UNITED STATES

OF THE

AMERICAN PEOPLE

FROM THE

EARLIEST PERIODS TO THE

PRESENT

BY

W. H. CHAPMAN

OF THE

NEW YORK

PUBLIC LIBRARY

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Second block of faint, illegible text in the middle of the page.

Third block of faint, illegible text near the bottom of the page.

Final block of faint, illegible text at the very bottom of the page.

die positief is voor het laagste en negatief voor het hoogste van de twee niveau's m en n. Is nu $E_m - E_n$ klein t.o.v. kT , dan is het verschil in bezetting van beide niveau's evenredig met $N_c \frac{(E_m - E_n)}{kT}$ en het totale magnetische moment verandert weer

evenredig met $\frac{\Delta H}{T}$ (CURIE). Is daarentegen $E_m - E_n$ groot t.o.v. kT , zodat het hoogste niveau niet bezet is, dan is de bijdrage tot het totale magnetische moment alleen evenredig met ΔH , d.w.z. zulke niet-diagonaalelementen geven aanleiding tot van de temperatuur onafhankelijk paramagnetisme. VAN VLECK kwam zo tot de conclusie, dat we de wet van CURIE kunnen verwachten, als de niveau's verdeeld kunnen worden in twee groepen:

- 1) laagfrequente niveau's, waarvoor de afstand tot het grondniveau klein is t.o.v. kT ,
- 2) hoogfrequente niveau's, waarvoor de afstand tot het grondniveau groot is t.o.v. kT .

Komen er wel niveau's voor op een afstand van de orde van kT boven het grondniveau, dan zal het verband tussen ΔM , ΔH en T in het algemeen ingewikkelder zijn. In het bovenbedoelde geval, als de wet van CURIE geldt, is de CURIE-constante:

$$\frac{N_c \cdot \sum \sum |M_{\Delta H}(m, m')|^2}{kT \sum 1} \quad (2.13)$$

De sommaties zijn over alle laagfrequente niveau's bedoeld. Deze uitdrukking is onafhankelijk van kleine storingen, zoals direct volgt uit VAN VLECK's theorema van de spectroscopische stabiliteit, zolang tenminste de niveauverschuivingen t.g.v. de storingen klein blijven t.o.v. kT . Dit verklaart het feit, dat de χ_0 onafhankelijk is van een reeds aanwezig veld H_c in willekeurige richting, en ook het feit, dat soms het elektrische kristalveld geen invloed heeft op de CURIE-constante. Zijn daarentegen de storingen niet klein t.o.v. kT , dan kunnen er afwijkingen optreden van de wet van CURIE, zoals paramagnetische verzadiging, of een afwijkende afhankelijkheid van de temperatuur.

2.2. De STARK-splitsingen

De kleine splitsingen t.g.v. de elektrische kristalvelden, die dus bij niet te lage T geen invloed hebben op de CURIE-constante, zijn voor de paramagnetische relaxatieverschijnselen zeer belangrijk, zoals uit het vervolg zal blijken. Hier zijn nog enkele andere verschijnselen genoemd, waarbij ze ook van belang zijn:

- 1) de soortelijke warmte bij zeer lage temperaturen,
- 2) de adiabatische demagnetisatie,
- 3) de magnetische verzadigingskromme bij zeer lage temperaturen,
- 4) de absorptiespectra in het cm-golfg gebied.

Quantitatieve theoretische berekeningen van de invloed van het kristalveld zijn zeer moeilijk, daar we het veld in het algemeen niet nauwkeurig genoeg kennen. Wel heeft BETHE (B3) een theorie gegeven, waarmee we uit de symmetrie van het elektrische veld de aard van de splitsing van een ontaard niveau kunnen voorspellen. Bij de bespreking van de gebruikte stoffen zullen we hier op terug komen. Bij een ion met een oneven aantal electronen blijft elk niveau nog minstens tweevoudig ontaard (vglk. H.A.KRAMERS (K3)). VAN VLECK (V4) wees er op, dat volgens het theorema van JAHN en TELLER (J1) het elektrische veld ter plaatse van het paramagnetische ion zo zal zijn, dat alle ontaarding, behalve natuurlijk de KRAMERS-ontaarding, is opgeheven.

Indien de spin van de kern van een paramagnetisch ion niet nul is, kan het noodzakelijk zijn ook deze kernspin (I) in aanmerking te nemen. Het kernspinnmoment is $I \cdot \frac{h}{2\pi}$, waarin I een geheel aantal maal een half is. Voor een bepaalde kern is I als een constante te beschouwen. Het kernmoment I kan zich nu bij het vrije ion op een aantal manieren t.o.v. J instellen (de zgn. hyperfijnstructuur). De vectorsom van I en J wordt met F aangegeven. De hier bedoelde splitsingen zullen in het algemeen klein zijn, hoewel lang niet altijd te verwaarlozen, zoals zal blijken. Bovendien kan door de veranderde quantisatie de invloed van het elektrische kristalveld veranderen.

Tot slot van deze paragraaf nog iets over de soortelijke warmte t.g.v. kleine splitsingen van het grondniveau. Is het grondniveau gesplitst in twee enkelvoudige niveau's en is de grootte van de splitsing δ , dan is de soortelijke warmte per mol:

$$B = R \left(\frac{\delta}{kT} \right)^2 \cdot \frac{e^{-\frac{\delta}{kT}}}{(1 + e^{-\frac{\delta}{kT}})^2} \quad (2.14)$$

waarin R de gasconstante (Nk) is. In fig.2.1 is $\frac{B}{R}$ voor dit geval als functie van $\frac{kT}{\delta}$ getekend. Als T veel groter is dan δ , is $B \approx \frac{1}{T^2}$. We schrijven

$$B = \frac{b e^1}{T^2} \quad (2.15)$$

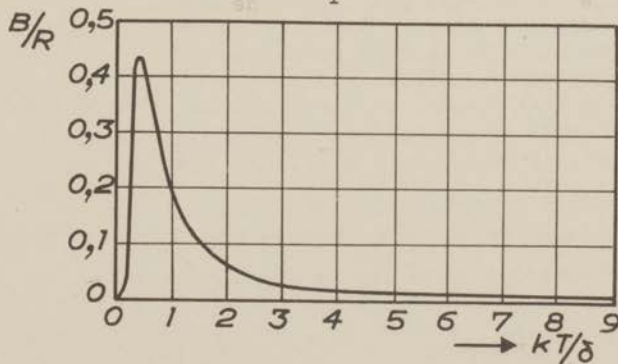


Fig.2.1

The first part of the paper discusses the general theory of the subject, and the second part discusses the experimental results. The theory is based on the assumption that the system is linear and time-invariant. The experimental results show that the theory is in good agreement with the observed data.

The experimental results are shown in Figure 1. The curve shows a sharp peak at a certain frequency, which is in agreement with the theoretical prediction. The peak height is approximately 0.8, and the width of the peak is about 0.2 units. The background level is very low, indicating that the signal is well-resolved from the noise.

The results of the experiment are summarized in Table 1. The table shows the measured peak height and width for various frequencies. The data points are in good agreement with the theoretical curve shown in Figure 1.

The theoretical curve is shown in Figure 2. The curve is a smooth, bell-shaped curve that peaks at a frequency of approximately 0.5. The peak height is 1.0, and the width of the peak is about 0.4 units. The curve is in good agreement with the experimental data shown in Figure 1.

The results of the experiment are in good agreement with the theoretical prediction. The peak height and width are in good agreement with the theoretical values. The background level is very low, indicating that the signal is well-resolved from the noise.



Faint header text at the top of the page, possibly a title or page number.

Main body of the document containing several paragraphs of extremely faint, illegible text. The text appears to be a formal letter or report, but the content is completely unreadable due to the low contrast and blurriness of the scan.

Faint footer text at the bottom of the page, possibly a signature or date.

2.4. Spin- en roosterrelaxatie

Op het eind van paragraaf 2.1 werd uiteengezet, dat de susceptibiliteit van een paramagnetisch zout ten dele afkomstig is van de diagonaalelementen en ten dele van de niet-diagonaalelementen van het magnetisch moment van de magnetische ionen. In een wisselend magnetisch veld is het gedrag van beide delen van de susceptibiliteit geheel verschillend. Zolang de frequentie van het wisselveld klein is t.o.v. de frequenties van de niet-diagonaalelementen, zal het deel van de susceptibiliteit, dat hier bij hoort, niet van waarde veranderen. Er is dan geen faseverschil tussen magnetisatie en veld. Bedoelde frequenties liggen in de door ons beschouwde gevallen ver boven het gewone radiofrequentie-gebied, meestal in het gebied van de cm-golven of nog verder. In het gewone radiofrequentie-gebied (tot bijv. 10^8 sec^{-1}) is dan ook dispersie van dit deel van de susceptibiliteit meestal te verwaarlozen; absorptie d.e.t. is meestal wel waarneembaar. We spreken in dit geval van spinabsorptie. We komen hier op terug in paragraaf 2.6. De op deze wijze door het magnetische wisselveld aan het spinsysteem geleverde energie komt tenslotte als warmte in het kristalrooster terecht. Op welke wijze spinsysteem en kristalrooster gekoppeld zijn, komt nog ter sprake. De relaxatietijd (insteltijd) van het evenwicht tussen spinsysteem en kristalrooster is van veel groter belang bij de nu te bespreken roosterrelaxatie, waaraan het deel van de susceptibiliteit t.g.v. de diagonaalelementen onderhevig is. Dit deel van de susceptibiliteit wordt veroorzaakt door de verschuiving van de energieniveau's in veranderend veld en de herverdeling over de niveau's volgens de BOLTZMANN-factor. Voor deze herverdeling is energieuitwisseling met het kristalrooster noodzakelijk. Laten we de relaxatieconstante van het evenwicht rooster-spinsysteem ρ_r noemen. Is de frequentie van het wisselveld klein t.o.v. $\frac{1}{\rho_r}$, dan is er steeds evenwicht, en we vinden de gewone statische waarde van de susceptibiliteit. Bij hogere frequenties kan het evenwicht zich niet snel genoeg meer instellen en er treedt dispersie en absorptie op. Is de frequentie hoog t.o.v. $\frac{1}{\rho_r}$, dan meten we alleen de susceptibiliteit t.g.v. de niet-diagonaalelementen, die we χ_∞ zullen noemen; $\frac{\chi_\infty}{\chi_0}$ is, zoals zal blijken, sterk afhankelijk van een constant veld H_c evenwijdig aan het wisselveld, en soms enigszins afhankelijk van de temperatuur T . De roosterrelaxatieconstante ρ_r is sterk afhankelijk van T , zoals te verwachten was, en hangt ook af van H_c . Ook hierop komen we nog nader terug.

2.5. Over de hoogfrequent-susceptibiliteit van het spinsysteem

2.5.1. Bij verwaarlozing van de magnetische wisselwerking

In dit geval zijn de matrixelementen van het magnetisch moment van het spinsysteem eenvoudig de som van de matrixelementen van de afzonderlijke magnetische ionen. Deze moeten dan

berekend worden, rekening houdend met de elektrische kristalvelden. Voor ijzer- en chroomaluin zijn berekeningen hierover uitgevoerd door respectievelijk KRONIG en BOUWKAMP (K5) en BROER (B4). Fig.2.2, curve a geeft $\frac{\chi_{\infty}}{\chi_0}$ volgens BROER's berekening in afhankelijkheid van een parallel constant veld H_0 .

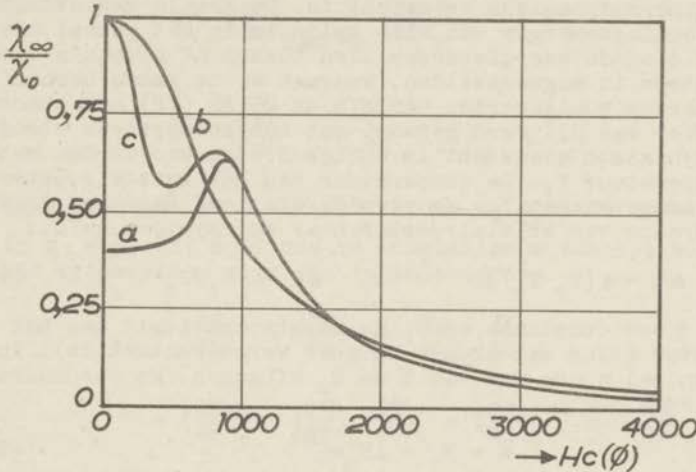


Fig.2.2

Opgemerkt zij nog, dat het verloop afhangt van de orientatie van het magneteveld t.o.v. het elektrische kristalveld. De gegeven kromme geldt voor de richting van een kubische as van het chroomaluinkristal.

De afhankelijkheid van de frequentie van χ bij verwaarlozing van magnetische wisselwerking is beschouwd in de theorie van GORTER en KRONIG (G1 en K6). In eenvoudige gevallen vinden zij een verloop volgens een WAGNER-DEBIJE-kromme met één enkele relaxatietijd. Zijn er enige groepen niveau's, die betrekkelijk onafhankelijk van elkaar zijn, dan zijn er meer relaxatieconstanten, we krijgen een samengestelde WAGNER-kromme. De relaxatietijden zijn afhankelijk van de waarschijnlijkheden van de natuurlijke overgangen. Op de processen, die hierbij een rol spelen, komen we nader terug bij de behandeling van de theorie van de roosterrelaxatieconstante.

2.5.2. Invloed van de magnetische wisselwerking

In de vorige paragraaf werden alleen overgangen beschouwd, teweeggebracht door wisselwerking met het hoogfrequent-magneteveld (spinabsorptie) of door wisselwerking met het kristalrooster (roosterrelaxatie). Elk magnetisch ion bevindt zich echter ook in het magnetische veld van de andere ionen. Voor dit veld H_1 geldt volgens VAN VLECK (V5) (vglk. (2.21)):

$$\overline{H_1^2} = 2\mu^2 \sum_{p \neq q} r_{pq}^{-6} \quad (2.26)$$

Men dacht nu aanvankelijk, dat in velden H_c , die groot zijn t.o.v. H_1 , de verwaarlozing van de magnetische wisselwerking gerechtvaardigd was, omdat de energie nodig voor een overgang van een ion ($-\mu H_c$) dan groot is t.o.v. de wisselwerkingsenergie. BROER (B5) betoogde echter, dat deze redenering niet steekhoudend is, maar dat het spinsysteem ook bij hoge velden nog in thermodynamisch evenwicht is. De totale magnetische wisselwerkingsenergie van alle spins is in het geheel niet klein t.o.v. de energiever verschillen tussen de niveau's van het spinsysteem in magneetvelden, waarmee we te maken hebben ($< 10^6 \varnothing$). Reeds eerder publiceerden CASIMIR en DUPRE (C2) een theorie, waarbij er van uit werd gegaan, dat het spinsysteem steeds in thermodynamisch evenwicht is en beschreven kan worden met een spintemperatuur T_s . De temperatuur van het kristalrooster zullen we aangeven met T_r . We veronderstellen, dat voor de warmteoverdracht van kristalrooster naar spinsysteem geldt:

$$\Delta Q = \eta (T_r - T_s) dt \quad \text{en} \quad \Delta Q = -C_r dT_r \quad (2.27)$$

waarin η een constante en C_r de warmtecapaciteit van het kristalrooster (plus wat er mee in goed warmtecontact is). In het algemeen zal η nog wel van T en H_c afhangen. We veronderstellen nu een veld

$$H = H_c + \Delta H_0 e^{i\omega t} \quad (2.28)$$

en tengevolge daarvan zal voor T_r , T_s en de magnetisatie M gelden:

$$\begin{aligned} T_r &= T_0 + \Delta T_r = T_0 + \Delta T_{r0} e^{i\omega t} \\ T_s &= T_0 + \Delta T_s = T_0 + \Delta T_{s0} e^{i\omega t} \\ M &= M_0 + \Delta M = M_0 + \Delta M_0 e^{i\omega t} \end{aligned} \quad (2.29)$$

Verder geldt

$$\Delta M = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \Delta T_s + \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \Delta H \quad (2.30)$$

en volgens (1.6)

$$\Delta Q = C_H \Delta T_s + TV \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \Delta H \quad (2.31)$$

waarin C_H de soortelijke warmte van het spinsysteem is. Uit (2.27), (2.30) en (2.31) volgt met de onderstelling (2.29) voor ΔM_0 de volgende betrekking:

$$\Delta M_0 = \left(\alpha + \frac{\beta - \alpha}{1 + i\omega\tau_r} \right) \Delta H_0 \quad (2.32)$$

waarin

$$\tau_r = \frac{C_H C_r}{\eta(C_H + C_r)} \quad (2.33)$$

$$\alpha = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T - \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H^2 \quad (2.34)$$

$$\beta = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T - \frac{T}{C_H + C_r} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H^2 \quad (2.35)$$

Bij hoge frequenties t.o.v. $\frac{1}{\tau_r}$ vinden we dus als susceptibiliteit $\chi_\infty = \alpha$. Dit moet dus de adiabatische susceptibiliteit van het spinsysteem zijn. Nu is inderdaad:

$$\begin{aligned} \chi_{ad} &= \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_S = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \\ &= \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T - \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_H = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T - \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H^2 = \alpha \end{aligned}$$

Hierbij hebben we gebruik gemaakt van het feit, dat

$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_H$, wat één van de relaties van MAXWELL in de magnetische thermodynamica is. Voor lage frequenties t.o.v. $\frac{1}{\tau_r}$ vinden we de waarde β als susceptibiliteit. Dit is de adiabatische susceptibiliteit van spinsysteem plus kristalrooster (en wat er mee in goed warmtecontact is). Het verloop van χ in het dispersiegebied gaat volgens een gewone WAGNER-DEBIJJE-kromme plus het constante stuk α :

$$\chi' = \alpha + \frac{\beta - \alpha}{1 + \omega^2 \tau_r^2} \quad (2.36)$$

$$\chi'' = \frac{(\beta - \alpha) \omega \tau_r}{1 + \omega^2 \tau_r^2} \quad (2.37)$$

Meestal zal C_r zeer groot t.o.v. C_H zijn. Bij hogere temperaturen is dit zeker zo. Bij lagere temperaturen verloopt C_r meest volgens een T^3 -wet (DEBIJJE) en C_H volgens een $\frac{1}{T^2}$ -wet.

Doch niettemin zal ook in het gewone Heliumgebied (boven 1°K) de C_r nog groot zijn t.o.v. C_H , vooral als we er rekening mee houden, dat bij de dispersiemetingen het zout in contact is met het Heliumbad. Dan kunnen we T_r als een constante beschouwen en dan is β niets anders dan de gewone isotherme susceptibiliteit $\chi_0 = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T$. We kunnen (2.36) en (2.37) dus nu ook zo schrijven:

$$\chi' = \chi_{\infty} + \frac{\chi_0 - \chi_{\infty}}{1 + \nu^2 \rho_r^2} \quad (2.38)$$

$$\chi'' = \frac{(\chi_0 - \chi_{\infty}) \nu \rho_r}{1 + \nu^2 \rho_r^2} \quad (2.39)$$

waarin $\rho_r = 2\pi\tau_r$.

Nu interesseert ons natuurlijk nog hoe

$$\frac{\chi_{\infty}}{\chi_0} = \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_S}{\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T} = \frac{C_M}{C_H} \quad (\text{vergelijk form. (1.10)})$$

afhingt van T en H_c . Als $H_c = 0$, is volgens form. (1.8) in het algemeen $C_M = C_H$, dus $\chi_{\infty} = \chi_0$. Er is dus geen relaxatie, behalve natuurlijk als de frequentie zo hoog is, dat de spin-relaxatie gaat optreden, maar daar zien we hier van af. Als de wet van CURIE geldt ($M = \frac{CH}{T}$), dan volgt uit formule (1.8):

$$C_H = C_M + \frac{VCH_c^2}{T^2} \quad (2.40)$$

Volgens VAN VLECK (V5) geldt in eerste benadering voor de soortelijke warmte per mol.:

$$B_M = \frac{b}{T^2} \quad (2.41)$$

Dus

$$B_H = \frac{b + C_{\text{mol}} H_c^2}{T^2} \quad (2.42)$$

en

$$\frac{\chi_{\infty}}{\chi_0} = \frac{C_M}{C_H} = \frac{b}{b + C_{\text{mol}} H_c^2} = \frac{1}{1 + \left(\frac{H_c}{H_h}\right)^2} \quad (2.43)$$

waarin

$$H_h = \sqrt{\frac{b}{C_{\text{mol}}}} \quad (2.43')$$

In deze benadering is $\frac{\chi_{\infty}}{\chi_0}$ dus onafhankelijk van T en hangt volgens (2.43) van H_c af. Fig. 2.2, curve b geeft $\frac{\chi_{\infty}}{\chi_0}$ als functie van H_c volgens (2.43) voor het geval van het chromaaluin.

Curve c van deze figuur is door BROER berekend, aannemende dat de magnetische wisselwerking in hoge velden H_c niet sterk genoeg is om thermodynamisch evenwicht in het spinsysteem te realiseren, in zeer lage velden daarentegen wel. Zoals reeds werd opgemerkt, moet men echter verwachten, dat ook in zeer hoge velden H_c nog thermodynamisch evenwicht in het spinsysteem blijft bestaan.

2.5.3. De soortelijke warmte van het spinsysteem

In de theorie van CASIMIR en DUPRÉ is dus de grootte $\frac{b}{C_{mol}}$ beslissend voor de afhankelijkheid van χ_{00} van het constante veld H_c (formule (2.43)). Hierin is C_{mol} de CURIE-constante per mol en b de constante uit de betrekking (2.41). Wat reeds eerder over de verschillende bijdragen tot b gezegd is, zullen we hier nog even recapitulieren.

In de eerste plaats kan door de invloed van de inwendige elektrische kristalvelden ter plaatse van de magnetische ionen het grondniveau van elk ion gesplitst zijn (STARK-splitting, zie paragraaf 2.2). We moeten er op bedacht zijn, dat ook de kernspin van invloed kan zijn op deze splitsing. Voor niet te lage temperaturen is de soortelijke warmte t.g.v. deze splitsingen

$$B_M = \frac{b_{el}}{T^2} \quad (2.44)$$

$$b_{el} = \frac{N}{k} \frac{\sum_{i=1}^n \delta_i^2}{n} \quad (2.44')$$

Hierin is n het aantal STARK-niveau's (p -voudig ontwaarde natuurlijk p maal geteld) en δ_i de afstand van het i -de niveau tot het centrum van het splitsingspatroon, dat gedefinieerd is door

$$\sum_{i=1}^n \delta_i = 0$$

De tweede bijdrage tot de soortelijke warmte van het spinsysteem wordt geleverd door de wisselwerking van de magnetische ionen. Deze wisselwerking kan van gewone magnetische aard, van "exchange", of van "superexchange" karakter zijn. In al deze gevallen, en ook als ze gezamenlijk voorkomen, geldt

voor niet te lage temperaturen weer een $\frac{1}{T^2}$ -wet:

$$B_M = \frac{b_{magn}}{T^2} \quad (2.45)$$

Zie verder paragraaf 2.3, in het bijzonder formule (2.22) en wat daarop volgt.

Zolang de $\frac{1}{T^2}$ -benadering opgaat, mogen we bovendien de STARK- en wisselwerkings-bijdragen tot de soortelijke warmte gewoon optellen:

$$B_M = \frac{b_{el} + b_{magn}}{T^2} \quad (2.46)$$

2.6. Over de spinabsorptie

Zoals reeds gezegd, is de spinabsorptie de absorptie ten gevolge van de niet-diagonaalelementen van het magnetisch moment. De meest gedetailleerde theorie van dit verschijnsel is gegeven door BROER (B1, B5). We vermelden hier in het kort slechts enkele van zijn resultaten. De spinabsorptie wordt opgevat, als het gevolg van absorptie en gestimuleerde emissie van stralingsquanta $h\nu$, waarin ν de frequentie van het wisselveld is. Deze processen zijn mogelijk, als er twee niveau's van het spinsysteem zijn, waarvoor

$$W_p - W_q = h\nu_{pq} \approx h\nu \quad (2.47)$$

en waarvoor tevens $M_{pq} \neq 0$, als M het magnetisch moment in de richting van het wisselveld is. Doordat de hier bedoelde frequenties laag zijn, vergeleken met de optische, kan de spontane emissie verwaarloosd worden. De a priori waarschijnlijkheden van het absorptie- en gestimuleerde emissie-proces zijn gelijk. Doordat echter het laagste energieniveau sterker bezet is dan het hoogste, vinden er meer absorptie- dan gestimuleerde emissie-processen plaats. Het overschot is evenredig met $\frac{h\nu}{kT}$ en de energieabsorptie per sec. is dus evenredig met $\frac{(h\nu)^2}{kT}$. Verder is de absorptie evenredig met $|M_{pq}|^2$. Hiervoor moet nu een gemiddelde worden genomen over alle niveauparen met frequentieafstand $\approx \nu$. BROER voerde een functie $f(\nu)$ in, waarmee hij voor de absorptie per sec. vond

$$A(\nu) = \frac{8\pi^3 \nu^2}{kT} f(\nu) \quad (2.48)$$

Voor $f(\nu)$ geldt nog:

$$\int_0^{\infty} f(\nu) d\nu = kT \cdot \chi_{ad} \quad (2.49)$$

en

$$f(\nu) = \frac{2kT}{\pi} \frac{\chi''(\nu)}{\nu} \quad (2.50)$$

waarin χ'' alleen betrekking heeft op het geïsoleerde spinsysteem. Om nu de functie $f(\nu)$ te schatten, heeft BROER twee benaderingsmethoden gebruikt, een diagonaalsom methode en een storingsrekening.

Daar experimenteel gebleken was, dat vrijwel steeds $A(\nu)$ evenredig met ν^2 verloopt in het gebruikte frequentiegebied, moet $f(\nu)$ daar dus constant zijn (2.48). De spinrelaxatietijd ρ_s wordt gedefinieerd door de betrekking

$$A = \chi_{ad} \cdot \rho_s \cdot \nu^2 \quad (2.51)$$

BROER's theorie levert bij afwezigheid van STARK-splitsingen voor ρ_s :

$$\rho_s = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{h}{2\mu_B H_1} \quad (2.52)$$

waarin H_1 het inwendige veld t.g.v. de magnetische wisselwerking is. Vrijwel hetzelfde resultaat was door WALLER (W3) reeds eerder op enigszins andere wijze afgeleid. De invloed van een constant veld H_c heeft volgens BROER tot gevolg, dat er absorptiepieken gaan optreden bij de frequenties

$\frac{2\mu_B H_c}{h}$ en $\frac{4\mu_B H_c}{h}$, terwijl bij lage frequenties de ρ_s afneemt. Experimenteel is dit laatste echter niet bevestigd. Zie hiervoor VOLGER's proefschrift (V7) en ook (V8, 9, 10). In een constant veld H_d loodrecht op ΔH treden bij de frequenties

$\frac{2\mu_B H_d}{h}$ en $\frac{4\mu_B H_d}{h}$ absorptiepieken op, waarvan de intensiteitsverhouding evenredig met H_d^{-2} is. De piek bij

$\frac{2\mu_B H_d}{h}$ is de paramagnetische resonantieabsorptie, waarnaar in de oorlogsjaren GORTER en zijn leerlingen (D1, V7) tevergeefs hadden gezocht en die door ZAVOISKY (Z1) in 1946 werd ontdekt. Voor lage frequenties neemt ρ_s weer af, zoals in dit geval wel experimenteel bevestigd is, en wel bij grote waarden van H_d evenredig met H_d^{-2} . De evenredigheidsconstante kan echter niet berekend worden, zodat een kwantitatieve toetsing van BROER's theorie ook hier niet mogelijk is.

Ingewikkelder is het geval, dat er wel STARK-splitsingen zijn. Is alle ontarding opgeheven, dan is in constant veld 0 de ρ_s t.o.v. de waarde volgens (2.52) met een factor

$\left(\frac{2\mu_B H_1}{\Delta W}\right)^2$ verkleind, als ΔW de grootte van de STARK-splitsing is. Verder is er een absorptiepiek bij de frequentie(s) $\frac{\Delta W}{h}$. Dit laatste is ook het geval, als niet alle ontarding is opgeheven door de STARK-splitsing. De absorptie in veld nul is echter niet zo veel kleiner in dit geval. In grote velden H_c en H_d verwacht BROER dat de ρ_s met $\left(\frac{H_1}{H_c}\right)^2$ resp. $\left(\frac{H_1}{H_d}\right)^2$ zal afnemen. Bij bepaalde waarden van H_c of H_d kunnen absorptielijnen bij lage frequentie optreden, als namelijk energieniveau's dicht bij elkaar komen of elkaar snijden t.g.v. het constante magneetveld. Dit effect zal anisotroop zijn, omdat de ligging van de energieniveau's van een magnetisch ion sterk afhangt van de richting van het magneetveld t.o.v. het elektrische kristalveld. In een kristalpoeder kan dit effect daardoor versmeerd en dan onwaarneembaar

zijn. Tot zover BROER's theorie. Voor nadere bijzonderheden zij naar de reeds genoemde publicaties verwezen.

2.7. De wisselwerkingen van het individuele magnetische ion met zijn omgeving

We gaan nu een stap terug en beschouwen niet meer het gehele spinsysteem als een eenheid, maar we gaan van een enkel magnetisch ion uit. Op welke manieren staat dit in contact met zijn omgeving? BROER (B1) wees er reeds op, dat bij de lage frequenties, waarmee we hier te doen hebben, de spontane emissie verwaarloosd kan worden en de wisselwerking met het stralingsveld (van temperatuur T) door middel van absorptie en gestimuleerde emissie tot relaxatietijden van de orde van vele jaren leidt. Vervolgens is er de magnetische wisselwerking met de andere magnetische ionen. We kunnen de invloed van deze laatste ter plaatse van het beschouwde ion beschrijven door middel van het inwendige veld H_1 , waarvoor we reeds de formule (2.26) gaven:

$$\overline{H_1^2} = 2 \mu^2 \sum_{p \neq q} r_{pq}^{-6}$$

WALLER (W3) berekende de ρ_s , als er geen constant veld is, bij verwaarlozing van de invloed van de STARK-splitsingen. Hij vond een formule als (2.52), in overeenstemming dus met BROER's meer algemene theorie. KRONIG en BOUWKAMP (K7) breidden WALLER's theorie uit voor het geval van de aanwezigheid van een constant veld H_c en kwamen tot de formule

$$\rho_s(H_c) = \rho_s(0) \cdot e^{\frac{H_c^2}{H_1^2}} \quad (2.53)$$

Deze formule is experimenteel niet bevestigd. Later heeft BROER (B1) betoogd, dat het resultaat (2.53) ook theoretisch niet juist was. Hij wees er daarbij op, hoe gevaarlijk het dus is vanuit het geval van de individuele spin uit te gaan i.p.v. van het spinsysteem als geheel.

Naast de magnetische wisselwerking (en eventuele plaatsruilwisselwerking) van één magnetisch ion met de andere magnetische ionen is ook energieuitwisseling met het kristalrooster mogelijk. Nu komt dus de theorie van de roosterrelaxatieconstante ter sprake. WALLER (W3) veronderstelde, dat de warmtebeweging van het kristalrooster alleen op het magnetisch moment werkt, doordat de snelle plaatsveranderingen wisselingen in het inwendige veld ter plaatse van één bepaald ion veroorzaken. De relaxatietijden, die uit dit beeld volgen, zijn echter veel langer dan de experimentele waarden. Veel groter is de invloed van het wisselende elektrische kristalveld via de STARK-splitsingen. Een eerste schatting van de grootte van dit effect werd gegeven door HEITLER en TELLER (H2). Zij berekenden, dat de relaxatietijd ρ_r evenredig met T^{-1} en met H_c^{-2} moest zijn. Zij beschouwden echter alleen de zogenaamde directe processen, waarbij een geheel roostertrillingsquantum door een magnetisch ion

geabsorbeerd of geëmitteerd wordt. Bij hogere temperaturen dan de door hen beschouwde ($\sim 1^\circ\text{K}$) is echter vooral een ander soort proces van belang, waarbij het omklappen van het moment gepaard gaat met het niet-elastisch verstrooien van een roostertrillingsquantum. Dit effect is analoog aan het RAMAN-effect in de stralingstheorie. Voor dit effect is een schatting gemaakt door FIERZ (F2). FIERZ vond voor $T \ll \theta$: $\rho \propto T^{-7}$ en voor $T \gg \theta$: $\rho \propto T^{-2}$. Hierin is θ de DEBIJE-temperatuur. De waarden van de relaxatietijden van HEITLER en TELLER en FIERZ zijn echter nog altijd groter dan de experimenteel gevondene. Meer nauwkeurige berekeningen van KRONIG (K8) en vooral van VAN VLECK (V11) leidden tot betere overeenstemming met het experiment, hoewel van een quantitative bevestiging geen sprake is.

HOOFDSTUK III. METHODEN VOOR HET METEN VAN PARAMAGNETISCHE RELAXATIE

3.1. Het principe van de calorische methode

Stel een paramagnetisch praeparaat bevindt zich in een wisselveld:

$$\Delta H = H_0 \cdot e^{i\omega t}, \quad (3.1)$$

al of niet gesuperponeerd op een constant veld. De magnetisatie in de richting van ΔH zij dan dientengevolge:

$$M = M_0 + (\chi' - i\chi'') \cdot \Delta H. \quad (3.2)$$

Volgens de eerste hoofdwet van de thermodynamica geldt (1.1):

$$\Delta Q = dU + V(\vec{M} \cdot d\vec{H})$$

In bovenstaand geval zijn we na één periode van het wisselveld weer in de oorspronkelijke toestand terug. Dus voor dit kringproces geldt

$$\oint dU = 0 \quad (3.3)$$

en

$$\oint \Delta Q = V \cdot \oint (\vec{M} \cdot d\vec{H}) \quad (3.4)$$

Dit proces is dus alleen mogelijk, als we bovenstaande hoeveelheid warmte toevoeren, of, daar dit bedrag negatief is, beter gezegd: Bij dit proces wordt per periode een hoeveelheid warmte ontwikkeld:

$$-V \cdot \oint (\vec{M} \cdot d\vec{H}) \quad (3.5)$$

Magnetische energie wordt omgezet in warmte; we spreken van paramagnetische absorptie. Vullen we de reële delen van (3.1) en (3.2) in (3.5) in, dan vinden we voor de warmteontwikkeling per periode

$$\begin{aligned} +V \cdot \oint (M_0 + H_0 \cdot \chi' \cos \omega t + H_0 \cdot \chi'' \sin \omega t) \cdot H_0 \cdot \omega \sin \omega t \cdot dt = \\ = V \cdot \pi \chi'' (H_0)^2 \end{aligned} \quad (3.6)$$

Per sec. is dus de warmteontwikkeling

$$W = V \cdot \pi \nu \chi'' \cdot H_0^2 \quad (3.7)$$

of, als we de susceptibiliteit per gram (χ_g) rekenen i.p.v. per cm^3 :

$$W = \pi \nu \chi_g'' \cdot H_0^2 \cdot g \quad (3.7')$$

waarin g het gewicht van het praeparaat is.

Experimenteel kan deze warmteontwikkeling bepaald worden door de temperatuurverhoging van het zout te meten na gedurende een aantal seconden het magnetische wisselveld ingeschakeld te hebben. Om W uit de temperatuurstijging te berekenen, moeten we ook de warmtecapaciteit van het praeparaat inclusief de calorimeter kennen. Hierover zo dadelijk meer. Als voorbeeld voor de orde van grootte van dit effect zij vermeld, dat bij CrK-aluin bij 77°K in het geval $H_c = 800 \text{ } \phi$ en $H_o = 10 \text{ } \phi$ de warmteontwikkeling per gram stof en per seconde ongeveer $0,8 \cdot 10^4$ erg is. Ook veel kleinere (bijv. 10^2 erg/sec.) warmteontwikkelingen geven nog gemakkelijk meetbare temperatuurstijgingen met de zo dadelijk te beschrijven meetinrichting. Bij lagere temperaturen kunnen de effecten groter worden, omdat de χ evenredig met T^{-1} is en de soortelijke warmte kleiner wordt, maar er zijn veelal andere factoren, zoals langere relaxatietijden, die dit weer te niet doen.

Hoe gering deze paramagnetische absorptie is vergeleken met de gewone optische absorpties heeft BRONS (B6) als volgt laten zien. De gemiddelde magnetische energiedichtheid van het wisselveld (3.1) is $\frac{H_o^2}{16\pi}$. We definiëren nu als absorptiecoëfficiënt A de per sec. geabsorbeerde energie per cm^3 gedeeld door deze gemiddelde energiedichtheid:

$$A = \frac{\pi \nu \chi'' H_o^2}{\frac{H_o^2}{16\pi}} = 16 \pi^2 \nu \chi'' \quad (3.8)$$

In het boven aangehaalde geval van CrK-aluin vinden we voor A ongeveer $0,4 \cdot 10^4$. We veronderstellen nu even, dat er geen elektrische verliezen in de paramagnetische stof zijn bij de gebruikte frequentie; voor het gemak zullen we zelfs aannemen, dat $\epsilon = 1$. Beschouwen we een vlakke electromagnetische golf in de z -richting in zo'n medium, dan geldt voor de amplitude van de magnetische vector

$$H = H_o e^{i\omega(t - \frac{\sqrt{\mu}}{c} z)} = H_o e^{i\omega(t - \frac{1+2\pi\chi}{c} z)} \quad (3.9)$$

Dit laatste omdat $\mu = 1+4\pi\chi$ en $\chi \ll 1$. Als $\chi'' \neq 0$ is de golf dus gedempt en, daar de intensiteit evenredig is met H_o^2 , geldt voor de extinctiecoëfficiënt:

$$a = \frac{4 \pi \omega \chi''}{c} = \frac{A}{2c} \quad (3.10)$$

Voor het genoemde geval van CrK-aluin vinden we zo $a \approx 0,7 \cdot 10^{-7}$, d.w.z., dat pas na een afstand $\frac{1}{a} \approx 140 \text{ km}$ de intensiteit $\frac{1}{e}$

maal de beginintensiteit is. Dat we deze zeer geringe absorptie toch nog nauwkeurig kunnen meten, komt door de zeer

sterke magnetische wisselvelden, die we te onzer beschikking hebben. Een amplitude van 10ϕ is van dezelfde orde van grootte, als aan het zonoppervlak in alle frequenties tezamen aanwezig is. Bovendien is deze methode zo gevoelig, doordat we niet meten op één ogenblik, maar we meten de totale geabsorbeerde energie in een tijd van enkele minuten, dus over een zeer groot aantal perioden.

3.2. Bijzonderheden over toestel en meetmethode voor paramagnetische absorptie

3.2.1. Het hoogfrequente wisselveld

We gebruiken een zender met een Philips 10 kW-triode met waterkoeling type TA 12/10.000. Deze buis was in bruikleen afgestaan door de Directeur-Generaal van de P.T.T. Aangezien we de buis niet voor het maximaal aangegeven vermogen gebruiken, hebben we de gloeistroom ook iets kleiner dan de aangegeven waarde genomen om zo de levensduur te vergroten. De plaatstroom wordt geleverd door een gelijkrichtinstallatie met 4 kwikdampgelijkrichters van Philips type DCG 5/7500, die maximaal 1,5A bij 5000V levert. De zender is geschakeld als een gewone HARTLEY-oscillator. Met behulp van een aantal verwisselbare zelfinducties en capaciteiten kan een frequentiegebied van 10^5 tot 10^7 sec^{-1} bestreken worden. De zelfinducties zijn solenoides van dik koperdraad. De capaciteiten zijn condensatoren van SCHOTT und Gen. met het verliesarme Minosglas als dielectricum. Bovendien is er een variabele condensator, die in transformatorolie is geplaatst om de doorslagspanning te verhogen.

De metingen worden verricht in een tweede solenoïde van 10 windingen, 7,3 cm lang en een binnendiameter van 5,2 cm. Deze spoel wordt met een variabele condensator (weer in transformatorolie), eventueel met een vaste Minosglascondensator parallel, afgestemd op de gebruikte frequentie. Voor de laagste frequenties wordt nog een extra zelfinductie in serie met de meetspoel gezet. Verder wordt in deze meetkring een thermoëlement-Ampèremeter opgenomen. Hiervoor gebruiken we instrumenten van de firma Weston met meetgebied 0-50A, 0-20A, 0-10A of 0-1,5A. De meter van 10A is een speciaal hoogfrequenttype met een fout t.g.v. skineffect, die zelfs bij $65 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ nog kleiner is dan 2%, beneden $10 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ dus zeker verwaarloosbaar. De aanwijzingen van de andere meters worden bij elke frequentie herleid op die van de 10A-meter. Voor de 20A-meter is deze correctie bij 10^7 sec^{-1} ongeveer 20%. Voor de 1,5A-meter is hij verwaarloosbaar. De 50A-meter wordt alleen voor de lagere frequenties gebruikt. Dat de meters met het kleinste meetgebied de kleinste fout t.g.v. skineffect hebben, is direct te begrijpen, daar het skineffect bij kleinere geleiders pas bij hogere frequenties invloed op de weerstand heeft.

De meetkring wordt met de zender gekoppeld met een transmissielijn van lage impedantie met aan beide uiteinden een koppelspoel van één of twee windingen. Deze zogenaamde linkkoppeling heeft enige voordelen. Ten eerste kan de meetkring vrij ver van de zender verwijderd opgesteld worden, zodat er geen gevaar voor aanraking van de hoogspanning is. Ten tweede is de overdracht van de harmonischen van de grondfrequentie van de zender klein,

doordat de capaciteieve beïnvloeding van de meetkring door de zender gering is. Dit kan men nog verder verbeteren door één geleider van de transmissielijn dicht bij de meetkring te aarden.

De plaatsspanning van de zender is continu regelbaar van 0-5000 V door middel van een Variac (regelbare autotransformator) in de primaire (110 V) wikkeling van de gelijkrichtinstallatie. Met deze Variac kunnen we de hoogfrequentstroom in de meetkring op de gewenste waarde instellen en zo nodig constant houden.

Voor het bepalen van de frequentie van het hoogfrequente veld zijn verschillende methoden in gebruik. In de eerste plaats beschikken we over een gelijkte golfmeter van General Radio type 358, die gebruikt kan worden voor frequenties tussen $1,4 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ en $20 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$. De bereikbare nauwkeurigheid is iets beter dan 1%. Voor frequenties beneden $1,4 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ (tot ongeveer 10^5 sec^{-1}) wordt gebruik gemaakt van de Philips service-oscillator type GM 2882. De frequenties van zender en service-oscillator worden gemengd en de service-oscillator verstemmen we net zo lang tot de verschilfrequentie (interferentietoon) nul is. Ook kunnen beide frequenties met behulp van een kathodestraalbuis vergeleken worden. De ijking van de service-oscillator kan gecontroleerd worden met behulp van omroepstations. Op deze wijze is zeker een nauwkeurigheid van 0,1% te verkrijgen. Daarom gebruiken we deze methode ook vaak bij frequenties hoger dan $1,4 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$. Later kregen we de beschikking over een zeer nauwkeurige frequentiemeter van het Amerikaanse leger (type BC 221) waarmee we onze andere frequentiemeters nu kunnen ijken. De reeds eerder bereikte nauwkeurigheid van 0,1% is echter voor het hier gestelde doel voldoende.

Het volgende probleem is de bepaling van de amplitude H_0 van het wisselveld. Indien de stroomsterkte in de meetspoel bekend is, kan het veld uit de afmetingen berekend worden. Wij moeten er dan rekening mee houden, dat t.g.v. het skineffect de stroom voornamelijk aan de binnenkant van de spoel vloeit. Bij hoge frequenties moeten we echter oppassen voor miswijzing van de stroommeter. Bovendien kunnen ook de capaciteiten van de windingen onderling en naar de omgeving van belang worden, zodat niet meer dezelfde stroom door meter en spoel gaat. Ook worden in metaal in de omgeving van de meetspoel inductiestromen geïnduceerd, die het veld in de spoel in het algemeen kleiner maken. DIJKSTRA (D1) bepaalde reeds de hoogfrequente magnetische veldsterkte met een inductiemethode. Dezelfde methode is ook thans weer gebruikt. Op de plaats, waar zich bij de meting het praeparaat zal bevinden, in het centrum van de meetspoel dus, brengen we een spoeltje met z'n as samenvallend met die van de meetspoel. Ten gevolge van het veld $H_0 \cdot e^{i\omega t}$ wordt in dit spoeltje een e.m.k. geïnduceerd:

$$E = H_0 \cdot A \cdot i\omega \cdot e^{i\omega t} \quad (3.11)$$

Hierin is A een constante, die ook niet van de frequentie afhangt. De uiteinden van het meetspoeltje zijn d.m.v. 2 evenwijd-

dige draden verbonden met een thermoëlement-Ampèremeter. Als nu de weerstand R in de kring van meetspoeltje en ampèremeter klein is t.o.v. de inductieve weerstand ωL in die kring, dan geldt voor de stroom

$$I = \frac{|E|}{\omega L} = \frac{H_0 \cdot A}{L} e^{i\omega t} \quad (3.12)$$

De stroom I is dus direct evenredig met H_0 en de evenredigheidsconstante is onafhankelijk van de frequentie. Als stroommeter gebruiken we een thermoëlementmeter met klein meetgebied en daardoor verwaarloosbare fout t.g.v. skins effect. Voor verdere bijzonderheden van deze methode zij verwezen naar het reeds genoemde proefschrift van DIJKSTRA. Om nu de absolute waarde van H_0 met deze methode te kunnen bepalen, moeten we de evenredigheidsconstante tussen I en H_0 nog kennen. Deze halen we uit een meting in een geval, waar we H_0 wel door berekening uit de stroomsterkte in de meetspoel kunnen bepalen. Dus bij niet te hoge frequentie, zodat de A-meter nog goed aanwijst en de capaciteiten tussen de windingen nog niet van belang zijn, en zonder metaal in de omgeving, zodat er geen veldbeïnvloedende inductiestromen zijn.

Aangezien het praeparaat, dat zich tijdens een absorptiemeting in het centrum van de meetspoel bevindt; enkele centimeters lang is, is het h.f. veld niet overal in de stof even sterk. In het midden is het 1 à 2% sterker dan aan de kanten. Voor een nauwkeurige bepaling van de absolute waarde van χ_{gr}'' volgens formule (3.7') is het nodig hier rekening mee te houden. In plaats van H_0^2 moeten we H_0^2 in deze formule zetten. Vergelijk VOLGER's proefschrift blz.71.

Om er voor te zorgen, dat het elektrische wisselveld zo klein mogelijk is in de meetspoel, is er een afscherming aangebracht binnen in die spoel. Deze bestaat uit een groot aantal koperen draadjes evenwijdig aan de spoelas, die van elkaar geïsoleerd zijn. Ondanks deze voorzorg is het toch meestal nog nodig een correctie aan te brengen voor de elektrische verliezen in de stof.

3.2.2. De warmteontwikkeling

Het te onderzoeken paramagnetische praeparaat bevindt zich in een cilindrisch glazen reservoirtje (R in fig.3.2) met een diameter van ongeveer 1 cm en een lengte van ongeveer 6 cm. Dit buisje is gewoonlijk voor iets meer dan de helft gevuld met kleine kristalletjes van het paramagnetische zout. Aan de onderkant is het buisje dichtgesmolten, aan de bovenkant gaat het over in een glazen capillair (C), die ongeveer 75 cm lang is en vastgekit is aan een glazen koppelstukje (K), waaraan het geheel hangt. Van dit koppelstukje voert een stalen capillair naar het ene been van een gesloten kwikmanometer. In de ruimte waarin het zout is (R, calorimeter), laten we ook wat heliumgas in, zodat de calorimeter zelf tegelijk als gasthermometer kan

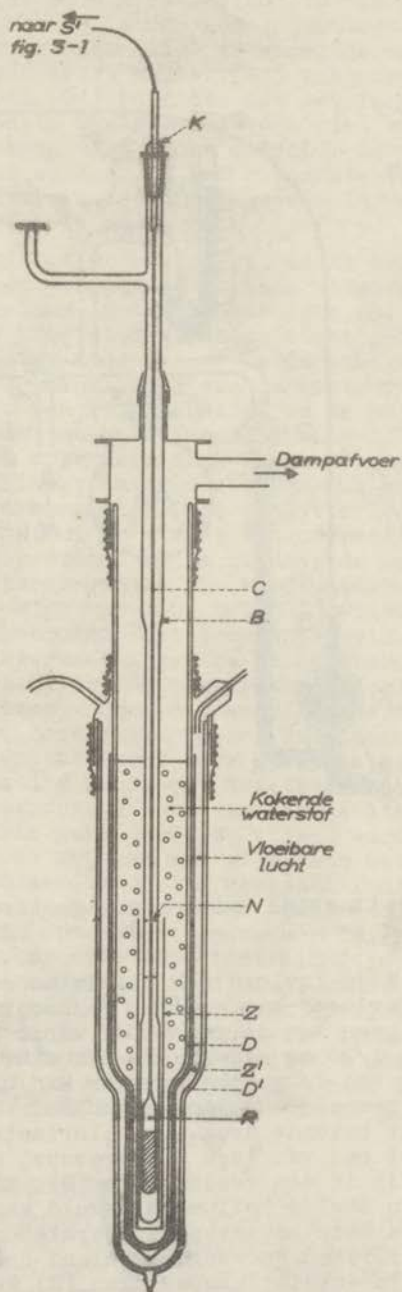


Fig. 3.2

dienen. Het volumen van de gasthermometerruimte wordt constant gehouden d.m.v. een op en neer beweegbare houten kwikpeer (K in fig.3.1). Het schadelijk volumen van de gasthermometer is

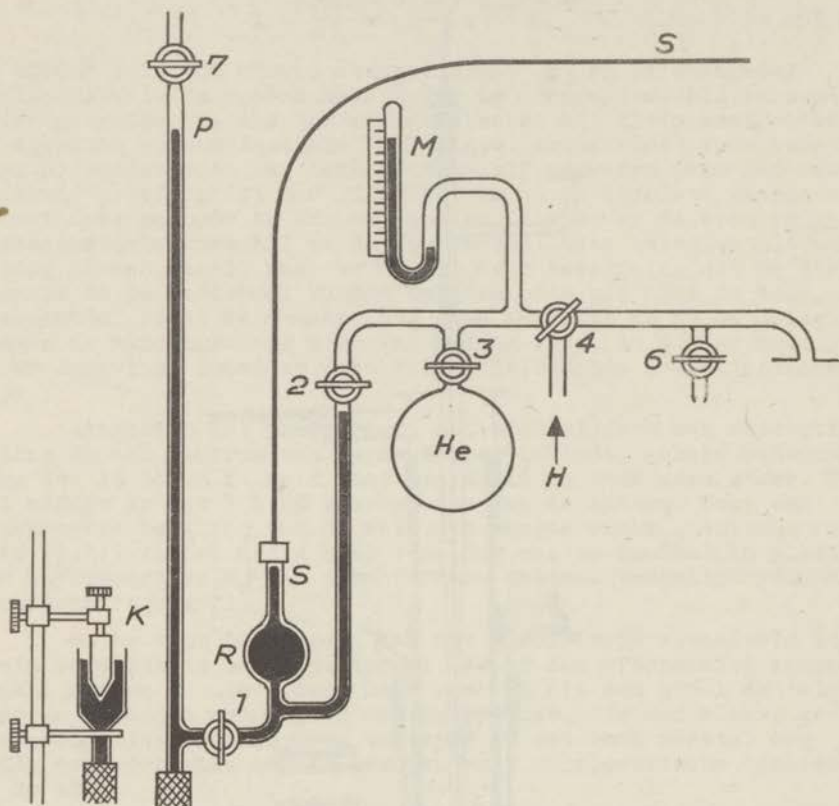


Fig.3.1. De meettoestel voor paramagnetische absorptie

zo klein, dat zijn invloed ook bij de hoogste gebruikte temperatuur verwaarloosd kan worden. De hoogte van het kwikniveau in het andere been van de manometer wordt bepaald met een kathetometer tot op $1/20$ mm nauwkeurig. Na elke verandering van de Helium-vulling van de gasthermometer kan hij worden geijkt met behulp van de temperatuur van een kokend vloeibaar gas (He , H_2 , N_2 of O_2) onder bekende druk. De calorimeter is niet in direct contact met het bad van lage temperatuur, maar hangt inclusief glazen capillair in een tweede buis (B), die naar wens geëvacueerd, of met een beetje heliumgas gevuld kan worden. Op deze wijze kunnen we naar believen het warmtecontact tussen bad en calorimeter verbreken en weer tot stand brengen. In genoemde glazen buis zijn enkele insnoeringen (N), waar de glazen capillair nog net doorheen kan, om de instraling van warmte van boven af klein

te houden. Om de buis, dus in contact met het bad, is een koker van zwart papier (Z), ook om de instraling te verminderen. Het DEWAR-vat (D), waarin de buis zich bevindt, is van onderen niet verzilverd, om geen last te hebben van inductiestromen t.g.v. het h.f. magneetveld. Om instraling te verminderen, is om het DEWAR-vat een koker van zwart papier (Z') aangebracht, die zich in een tweede DEWAR-vat (D') bevindt, dat gevuld wordt met vloeibare lucht. Dit buitenste DEWAR-vat is ook niet verzilverd, maar wit gelakt. De vloeibare lucht kookt daardoor zeer hevig en moet elk half uur bijgevuld worden. In het binnenste vat kunnen we met een vulling vloeibare waterstof ongeveer 15 uur meten. Met vloeibaar helium ongeveer 4 uur.

Een meting verloopt nu als volgt. Eerst brengen we het praeparaat in warmtecontact met de kokende vloeistof in de cryostaat, door wat helium in de buitenruimte (B) te laten. De druk boven de kokende vloeistof wordt constant gehouden op de gewenste waarde. Na enige tijd zal er temperatuurevenwicht zijn, wat we zien, doordat de aanwijzing van de gasthermometer niet meer verandert. Dan pompen we het helium in de buitenruimte weer weg. Het praeparaat komt nu geïsoleerd te hangen. Door de instraling van warmte en door geleiding langs de capillair (C) zal de temperatuur nu langzaam gaan stijgen. Na enige minuten is de stijging vrijwel eenparig. Deze zgn. voorloop observeren we gedurende enige minuten, om straks een correctie te kunnen aanbrengen voor de op genoemde wijze tijdens de meetperiode aan het praeparaat toegevoerde warmte. Nu wordt gedurende een bepaalde tijd (meestal enige minuten) het h.f. wisselveld ingeschakeld en constant gehouden. Het constante veld wordt al iets eerder ingeschakeld. Hierna blijven we de gasthermometer nog enige minuten observeren, tot de temperatuurstijging weer eenparig is geworden (nalooop). Door dan weer wat helium in de buitenruimte te laten, herstellen we het warmtecontact met de vloeistof, en het praeparaat komt weer op begintemperatuur. Dan kan er een volgende meting beginnen. Het temperatuurverloop voor, tijdens en na een stookperiode wordt grafisch uitgezet en grafisch, op de in de calorimetrie gebruikelijke wijze, wordt de temperatuurstijging bepaald, die er geweest zou zijn, als het praeparaat werkelijk geheel geïsoleerd zou zijn geweest. Indien mogelijk wordt de stookstroom zó gekozen, dat de temperatuurstijging tussen 0,3% en 1,0% van de absolute temperatuur is. Te lage stookstroom maakt, dat de correctie voor instraling te groot wordt, te hoge geeft te grote temperatuurstijging, zodat de gemiddelde temperatuur tijdens de meting te veel gaat afwijken van de begintemperatuur. Men zou dan de stooktijd korter kunnen maken, maar bij stooktijden kleiner dan 1 minuut wordt het moeilijk deze met goede nauwkeurigheid in de hand te houden. Op de beschreven wijze uitgevoerd, bleek de reproduceerbaarheid van de meting ongeveer 1% te kunnen zijn.

3.2.3. Het constante magneetveld

Het constante magneetveld H_c wordt geleverd door een magneetspoel zonder ijzer met een binnendiameter van 10 cm. Deze magneet is geconstrueerd door GORTER en BRONS (B6). De windingen worden gekoeld met water, dat door platte koperen dozen wordt

geperst, die tussen de verschillende lagen van windingen laggen. De maximale veldsterkte is 4800 ϕ . Soms gebruikten we ook een soortgelijke magneet, waarvan de windingen van koperband zijn i.p.v. van rond draad. Door de te dikke isolatie van dit band is echter de koeling minder effectief en de vulfactor (van de ruimte waarin de windingen liggen) kleiner dan bij eerstgenoemde magneet. De maximale veldsterkte is daardoor slechts 4000 ϕ .

Het transversale veld H_d wordt geleverd door een kleine ijzerkernmagneet van de firma J. CARPENTIER. We gebruiken vlakke poolschoenen met een onderlinge afstand van 6,79 cm. Het hiermee bereikbare veld is maximaal 4500 ϕ .

De magneetstromen worden gemeten met een draaispoelmeter met verschillende shunts. De sterkte van het magneetveld als functie van de sterkte van de stroom door de magneet is bepaald met behulp van ballistische galvanometer, omklapspoeltje en normaalsolenoïde. Voor zijn hulp bij deze bepalingen ben ik dank verschuldigd aan Dr. D. DE KLERK. Ter controle is met dezelfde normaalsolenoïde en hetzelfde omklapspoeltje de magnetogyrische redenen van het proton bepaald met de meetinrichting voor kernspinresonantie van Dr. N. BLOEMBERGEN, wien ik ook dankbaar ben voor zijn medewerking. De overeenstemming met de algemeen aanvaarde waarde was beter dan 1%. Wat betreft de H_c -magneet was het veld door BRONS (B6) ook berekend uit de afmetingen van de wikkeling. BRONS vond een veld van 40,7 ϕ/A . Door ons werd echter experimenteel gevonden 39,3 ϕ/A . Bij de H_d -magneet moet in verband met de hysteresevervalselen erop gelet worden, dat men de magneetstroom steeds op dezelfde wijze op de gewenste waarde brengt. Anders is er geen ondubbelzinnig verband tussen magneetveld en stroomsterkte.

3.3. De warmtecapaciteit van de praeparaten

Om uit de gemeten temperatuurstijging de warmteontwikkeling te berekenen is het nodig de warmtecapaciteit van praeparaat plus calorimeter (het glazen vaatje) te kennen. Hiertoe is de methode gebruikt, die reeds eerder werd beschreven (V7, V9). Door middel van inductie in een koperen cilindertje, dat om het glazen vaatje is aangebracht, wordt een reproduceerbare hoeveelheid warmte aan een praeparaat toegevoerd. Uit de gemeten temperatuurstijgingen haalt men direct de relatieve warmtecapaciteit van de praeparaten (+ koperen cilindertje) onderling. Van enkele stoffen vindt men de soortelijke warmte in de literatuur vermeld, welke waarden we dan gebruiken om de gemeten relatieve warmtecapaciteiten in absolute maat te leren kennen. De hiervoor gebruikte literatuurgegevens zijn de volgende:

- Koper : W.H.Keesom en H.Kamerlingh Onnes, Versl. Kon. Akad. A'dam 1915, 335 (1915); Comm. Leiden 147a.
J.Kok en W.H.Keesom, Comm. Leiden 245a.
- Glas : Zie Landolt-Bornstein.
- Aluinen : C.H. Showate, Journ. Am. Chem. Soc. 67, 765, 1096 (1945).
W.H. Latimer and B.S. Greensfelder, J. Am. Chem. Soc. 50, 2202 (1928).

$Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$: C.W.Clark, Diss.Leiden.

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$: J.W.Stout and W.F.Giauque, Journ.Am.Chem.Soc. 63, 714 (1941).

In tegenstelling tot onze vroegere metingen bij hogere temperaturen is in het waterstofgebied de bijdrage van het heliumgas tot de warmtecapaciteit niet geheel te verwaarlozen. Hiermee is bij de berekening van de totale warmtecapaciteiten rekening gehouden. De resultaten worden vermeld in de volgende hoofdstukken, waar ze voor de uitwerking van de absorptiemetingen nodig zijn.

3.4. Invloed van een paramagnetische stof op zelfinductie en kwaliteit van een spoel

Stel we hebben een solenoïde met zelfinductie L_0 en weerstand R_0 . Brengen we in die spoel een hoeveelheid paramagnetische stof met susceptibiliteit $\chi = \chi' - i\chi''$, dan zal de impedantie niet meer $i\omega L_0 + R_0$ zijn, maar $i\omega(L_0 + L_1\chi) + R_0 = i\omega(L_0 + L_1\chi') + (R_0 + \omega L_1\chi'')$. Hierin is L_1 afhankelijk van de

geometrie. $K = \frac{L_1}{4\pi L_0}$ kunnen we de vulfactor noemen. K ligt steeds tussen 0 en 1. Samenvattend gelden dus voor een spoel met een paramagnetisch praeparaat de volgende formules:

$$L = L_0 + L_1\chi' \quad (3.13)$$

$$R = R_0 + R_1\chi'' \quad (3.14)$$

$$R_1 = \omega L_1 \quad (3.14')$$

$$0 < K = \frac{L_1}{4\pi L_0} < 1 \quad (3.15)$$

Door L en R te meten, is het dus in principe mogelijk χ' en χ'' te bepalen. Doordat χ' en χ'' echter, vooral bij hogere temperaturen, nog al klein zijn, is dit niet zo erg eenvoudig. Bijvoorbeeld bij CrK-aluin is bij 20°K de χ_0 ongeveer $3,4 \cdot 10^{-4}$. De te meten χ' en χ'' zijn dan ook van orde van grootte van 10^{-4} . Daar L_1 van dezelfde orde van grootte is als L_0 , is dus ook de relatieve verandering van zelfinductie t.g.v. het in de spoel brengen van het paramagnetische praeparaat volgens (3.13) van de orde van 10^{-4} . Om dit met een nauwkeurigheid van 1% te kunnen meten, is dus een gevoeligheid van 10^{-6} nodig. Wat het effect van χ'' betreft kunnen we het volgende zeggen:

$$\frac{R_1}{R_0} = \frac{\omega L_1}{R_0} = \frac{\omega L_0}{R_0} = Q.$$

Q is de kwaliteitsfactor van de spoel. Voor de verandering ΔR t.g.v. het inbrengen van het paramagnetische praeparaat geldt dus:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_1}{R_0} \cdot \chi'' = Q \cdot \chi'' \quad (3.16)$$

Bij een Q van 100, wat voor een spoel in het radiogebied een redelijke waarde is, vinden we dus in bovenstaand geval een relatieve verandering van R (dus ook van Q) van 10^{-2} . Voor een nauwkeurigheid van 1% is dus hier een gevoeligheid van 10^{-4} nodig. Wil men bij hogere temperaturen kunnen meten, dan zijn nog grotere gevoeligheden nodig, omdat volgens CURIE χ omgekeerd evenredig met T is. Bovendien interesseren we ons voor vele paramagnetische stoffen, die veel zwakker zijn dan CrK-aluin.

3.5. Over de zwevingsmethode voor het meten van paramagnetische dispersie

Deze methode is reeds eerder gebruikt door GORTER en BRONS (B6), TEUNISSEN (T1) en anderen. BROER en SCHERING (B7) gaven een uitvoerige beschrijving van de door hen gebouwde toestel. Het principe van deze methode is het volgende. De in de vorige paragraaf bedoelde spoel wordt met een capaciteit C gecombineerd tot een trillingskring afgestemd op de frequentie ($\approx \frac{1}{\sqrt{LC}}$) waarbij we willen meten. Deze trillingskring gebruiken we als het frequentiebepalende element van een hoogfrequent oscillator. Veronderstellen we even, dat de opgewekte frequentie exact $(LC)^{-\frac{1}{2}}$ is, dan geldt vóór het inbrengen van het paramagnetische praeparaat $\omega = (L_0 C)^{-\frac{1}{2}}$ en er na $\omega = (L_0 C + L_1 \cdot \chi' C)^{-\frac{1}{2}}$, dus daar het hier om een kleine verandering gaat:

$$\frac{\Delta \omega}{\omega} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta L}{L} = -\frac{1}{2} \frac{L_1}{L_0} \cdot \chi' \quad (3.17)$$

χ' is dus evenredig met $\Delta \omega$. Om $\Delta \omega$ te meten, wordt een tweede oscillator gebruikt met een frequentie in de buurt van ω . De signalen van deze zender en van de meetzender worden gemengd, zodat o.a. ook de verschilfrequentie (zweving) ontstaat, waarvan de frequentieverandering $\Delta \omega$ bij het inbrengen van het praeparaat in de spoel van de meetzender gemakkelijk kan worden gemeten. Zover lijkt alles eenvoudig; in de praktijk treden echter enige complicaties op, waardoor meermalen meetresultaten verkeerd werden geïnterpreteerd. De door een oscillator opgewekte frequentie wordt namelijk niet uitsluitend bepaald door zelfinductie en capaciteit in de trillingskring, maar ook door zijn qualiteitsfactor en door de rest van de schakeling. In het bijzonder een oscillator in C-instelling is zoals BROER en SCHERING (B7) reeds opmerkten in dit opzicht ongunstig, want de demping beïnvloedt o.a. in sterke mate amplitude, werkpunt en werkhoeck. Zij vonden een oplossing uit de moeilijkheden, doordat verschillende effecten elkaar tegenwerken en zochten een zodanige instelling, dat er juist compensatie optrad, zodat dan verandering van de demping van de kring geen invloed op de frequentie heeft. Zij bepaalden die instelling empirisch en controleerden met hun "dempingsapparaat". Thans hebben we een andere oplossing gezocht, namelijk

door alle storende effecten zelf zo klein mogelijk te maken. We hebben daartoe gebruik gemaakt van een zogenaamde negatieve weerstandsooscillator. Een negatieve weerstand wordt aangesloten aan onze paralleltrillingskring (fig.3.3). De negatieve weerstand wordt gekarakteriseerd door

$$\rho = \frac{de}{di}$$

Hoe we een dergelijke negatieve weerstand realiseren, zal zo dadelijk worden besproken. De karakteristiek van een negatieve weerstand is vaak ongeveer zoals geschetst in fig.3.4. In het werkpunt 0 is $|\rho|$ minimaal. Bij toenemende amplitude van de trillingen stijgt $|\rho|$. Een analyse van de schakeling van fig.3.3 (zie REICH (R1)) levert voor de stroom i door de spoel de differentiaalvergelijking:

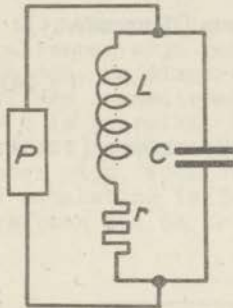


Fig.3.3

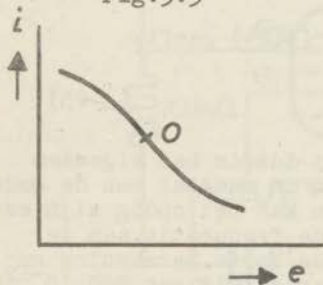


Fig.3.4

$$\frac{d^2 i}{dt^2} + \left(\frac{r}{L} + \frac{1}{\rho C}\right) \frac{di}{dt} + \frac{r+\rho}{\rho LC} i = 0 \quad (3.18)$$

waarvan de oplossing is:

$$i = A e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{L} + \frac{1}{\rho C}\right)t} \sin(\omega t + \alpha) \quad (3.19)$$

waarin

$$\omega = \sqrt{\frac{r+\rho}{\rho} \frac{1}{LC} - \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\rho C} + \frac{r}{L}\right)^2} \quad (3.20)$$

Als $\frac{r}{L} + \frac{1}{\rho C} = 0$, d'f wel

$$\rho = -\frac{L}{rC} \quad (3.21)$$

is dit dus een ongedempte sinus met frequentie

$$\omega = \sqrt{\frac{r+\rho}{\rho} \cdot \frac{1}{LC}} \quad (3.22)$$

Is $|\rho|$ iets groter dan in (3.21), dan is de trilling gedempt, is $|\rho|$ iets kleiner, dan groeit de amplitude aan, tot $|\rho|$ net aan (3.21) voldoet. Als we nu ρ zo instellen, dat de trillingsamplitude klein is, dan geldt toch (3.22) nog.

Om nu de frequentieverandering t.g.v. het inbrengen van het paramagnetische praeparaat nauwkeuriger te berekenen, gaan we eerst formule (3.22) iets anders schrijven. Voor $\frac{r+\rho}{\rho}$ schrijven we $1 + \frac{r}{\rho}$ en dit is volgens (3.21) $1 - \frac{r^2 C}{L} = 1 - \frac{1}{Q^2}$, waarin

$Q = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{L}{C}}$ de zgn. qualiteitsfactor van de kring is. Voor (3.22) vinden we dus nu:

$$\omega = \left(1 - \frac{1}{Q^2}\right)^{\frac{1}{2}} L^{-\frac{1}{2}} C^{-\frac{1}{2}} \quad (3.23)$$

Hieruit volgt nu voor kleine veranderingen (C constant):

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta L}{L} + \frac{\Delta Q}{Q^3} \quad (3.24)$$

Is de vulfactor van de spoel K, dan geldt volgens (3.13)

$$\Delta L = L_1 \cdot \chi' = 4\pi K \cdot L \cdot \chi'$$

en volgens (3.14)

$$\frac{\Delta Q}{Q} = -\frac{\Delta R}{R} = -4\pi K \cdot Q \cdot \chi'',$$

dus $\Delta Q = 4\pi K \cdot Q^2 \cdot \chi''$. Dit ingevuld in (3.24) geeft:

$$\frac{1}{4\pi K} \cdot \frac{\Delta\omega}{\omega} = -\frac{1}{2} \chi' - \frac{1}{Q} \chi'' \quad (3.25)$$

De frequentieverandering wordt dus in het algemeen hoofdzakelijk door χ' bepaald, want Q is meestal van de orde van grootte 100. In bepaalde gevallen kan het nodig zijn een correctie voor de invloed van χ'' op de frequentie aan te brengen. Als voorbeeld zij de volgende korte berekening gegeven. Hebben we een kring met een capaciteit van $200 \cdot 10^{-12} F$ en een zelfinductie van $10^{-4} H$, dan is de resonantiefrequentie ongeveer $1,12 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$. Een Q van 100 wil zeggen, dat

$$Q^2 = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{L}{C} = 10^4 \text{ en } \frac{L}{C} = 5 \cdot 10^5, \text{ dus } r^2 = \frac{5 \cdot 10^5}{10^4} = 50, \text{ dus } r = 7 \Omega. \text{ De benodigde negatieve weerstand } \rho = -\frac{r}{rC} = -70.000 \Omega.$$

Aangezien $\rho = -\frac{r}{rC} = -Q \sqrt{\frac{L}{C}}$ geldt voor de variatie bij inbrengen van het paramagnetische praeparaat in de spoel:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta Q}{Q} + \frac{1}{2} \frac{\Delta L}{L} \quad (3.26)$$

Volgens paragraaf 3.4 volgt hieruit: $\frac{1}{4\pi K} \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho} = -Q \cdot \chi'' + \frac{1}{2} \chi' \quad (3.27)$

Deze formule is op twee manieren te lezen. Ten eerste kunnen we de amplitude constant houden door ρ bij te regelen, dan geeft (3.27) de benodigde verandering van ρ . Ook kunnen we de instelling van de negatieve weerstand onveranderd laten, dan zal de amplitude zo veranderen, dat $\Delta\rho$ juist aan (3.27) voldoet. Aangezien gewoonlijk $Q \gg \frac{1}{2}$, is, als χ' en χ'' van

dezelfde orde van grootte zijn, de Δp hoofdzakelijk door χ'' bepaald. De hier bedoelde methode om χ'' te meten is door ons niet gebruikt. Deze methode wordt gebruikt in het apparaat van POUND (P1) om magnetische kernspinresonanties te zoeken.

3.5. Realisatie van de negatieve weerstand

Verschillende methoden om een negatieve weerstand te realiseren zijn reeds lang bekend. Vergelijk REICH (R1) blz. 380-386. De dispersiemetingen in dit proefschrift zijn gedaan met een transitronoscillator, waarin een Philips pentode type EF 6 is gebruikt. Er zijn andere schakelingen, die vooral wat betreft regelbaarheid van de negatieve weerstand misschien beter zijn, doch de transitron is om zijn eenvoud toch gekozen. De schakeling is in fig.3.5 afgebeeld. Dat de schakeling, aangesloten aan de trillingskring in de punten A en B, inderdaad

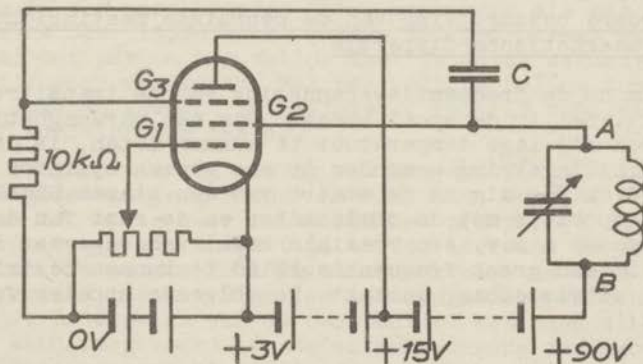


Fig.3.5. Schema van de transitronoscillator

een negatieve weerstand kan vertonen, kunnen we als volgt inzien. Bij een spanningsvariatie Δe tussen de punten A en B zal de

schermroosterstroom i_{g_2} variëren: $\Delta i_{g_2} = \frac{\Delta e}{r_{g_2}}$, waarin r_{g_2} de inwendige weerstand van het schermrooster is. De condensator C is zo groot, dat voor de in aanmerking komende frequenties zijn impedantie te verwaarlozen is t.o.v. de $10\text{ k}\Omega$ tussen remrooster G_3 en kathode. Ook op G_3 is dan de spanningsvariatie Δe . Hierdoor vinden we voor i_{g_2} i.p.v. bovengenoemde betrekking:

$\Delta i_{g_2} = \frac{\Delta e}{r_{g_2}} + \Delta e \cdot g_{32}$, waarin g_{32} de steilheid van remrooster (G_3) t.o.v. schermrooster (G_2) is. Over een groot gebied van instellingen zal g_{32} negatief zijn: toenemende vangroosterspanning heeft toenemende plaatsstroom en afnemende schermroosterstroom ten gevolge. Als $\frac{1}{r_{g_2}} + g_{32}$ kleiner is dan nul, dan heeft een positieve Δe een negatieve Δi_{g_2} ten gevolge, dus dan is er tussen A en B een negatieve weerstand van de grootte $\frac{r_{g_2}}{1+r_{g_2}g_{32}}$.

Deze kan men schatten uit de statische karakteristieken van de gebruikte buis. De stuurroosterspanning heeft invloed op de grootte van negatieve weerstand, vooral omdat r_{g_2} er sterk van afhangt. Door regeling van deze spanning en eventueel ook van schermrooster, plaat en remroosterspanning hebben we $|p|$ in de hand. Ook kunnen we nog een regelbare weerstand tussen A en B schakelen om $|p|$ te kunnen vergroten. De minimaal bereikte $|p|$ was met onze EF 6 ongeveer 3000 Ω . Dit is laag genoeg om een niet al te slechte kring aan het trillen te krijgen.

Het voordeel nu van een dergelijke negatieve weerstands-oscillator vergeleken bij de tot nog toe meest gebruikte teruggekoppelde oscillator in C instelling, is dat het werkpunt vrijwel niet beïnvloed wordt door een kleine verandering van de demping van de kring. Wij ondervonden met onze oscillator niet de moeilijkheden, die men door BROER en SCHERING (B7) beschreven kan vinden.

3.6. Verdere beschrijving van de gebruikte meetinrichting voor paramagnetische dispersie

Om nu de frequentieverandering van de transitronoscillator t.g.v. het in de spoel brengen van een paramagnetisch praeparaat ook bij lage temperatuur te kunnen meten, is de spoel van de trillingskring gewonden op een glazen cylinder (10 cm lang, 4,5 cm \emptyset), die om de staart van een glazen DEWAR-vat past. De spoel is met de condensator en de rest van de oscillator verbonden d.m.v. een coaxiale kabel van ongeveer 1,5 meter lengte. Om een groot frequentiegebied te kunnen bestrijken, is de spoel uitwisselbaar gemaakt. De volgende spoelen worden gebruikt:

	aantal windingen	zelfinductie	frequentiegebied (MHz)
A	133	-1100 μ H	0,20 - 0,60
B	80	- 330 μ H	0,37 - 1,00
C	33	- 72 μ H	0,83 - 2,2
D	9	- 10 μ H	2,2 - 5,6
E	4	- 2 μ H	5,0 - 11

Tussen spoel en cryostaat bevindt zich nog een afscherming, bestaande uit draadjes evenwijdig aan de spoelas, om te zorgen, dat het elektrische veld in de spoel zo klein mogelijk is. De cryostaat is niet verzilverd. In de cryostaat bevindt zich een tweede DEWAR-vat, ook onverzilverd. In dit binnenste vat bevindt zich het paramagnetische praeparaat, waarover zo dadelijk meer. Om instraling van warmte klein te maken, zijn dezelfde maatregelen genomen als bij de absorptiemetingen. Dus weer zwart papier om de binnencryostaat en vloeibare lucht in

het buitenvat (vgl. paragraaf 3.2.2). Het paramagnetische zout wordt in een buisje gebracht van ongeveer 2 cm diameter en ongeveer 10 cm lang. Er wordt zoveel zout gebruikt als mogelijk is, om de vulfactor van de spoel zo groot mogelijk te maken. Het buisje hangt aan een paar zijden draadjes, die boven aan een ijzeren bolletje zijn bevestigd. Dit ijzeren bolletje kan d.m.v. een electromagneet in een glazen buis, die boven de cryostaat uitsteekt, op en neer bewogen worden. Door deze inrichting kan het praeparaat in en uit de spoel gehaald worden, terwijl de cryostaat niet in open verbinding met de kamer staat. Dit is van belang als we met gereduceerde dampdruk werken. Het vullen van de cryostaat met een vloeibaar gemaakt gas geschiedt d.m.v. een hevelinrichting. Bij het vullen met helium deed zich eerst een moeilijkheid voor. Doordat de grootste warmtecapaciteit, t.w. het paramagnetische praeparaat, in de nauwe staart van de cryostaat zat, drong het vloeibare helium bij het overhevelen niet gemakkelijk zo ver naar beneden door, maar werd als het ware teruggeblazen. Door tijdens het vullen het praeparaat wat hoger te hangen en het pas na het vullen weer te laten zakken, waren alle moeilijkheden verdwenen. Met een vulling helium kon ongeveer 4 uur gemeten worden. Met waterstof ruim 12 uur, en met stikstof of zuurstof nog langer.

Het verloop van een meting was nu verder als volgt. Nadat het zout de gewenste temperatuur bereikt had, werd de electromagneet voor het op en neer halen van het praeparaat ingeschakeld. De transitron was reeds enige tijd eerder aangezet om op temperatuur te komen. De eerste 10 à 20 minuten kruipt de frequentie namelijk langzaam, ten gevolge van het langzame opwarmen van de verschillende onderdelen van de oscillator. Het signaal van de transitron werd toegevoerd aan de antenne-ingang van een radio-ontvanger (Philips type BX 462A), die op de gegenereerde frequentie werd afgestemd. Aan dezelfde ingang werd het signaal toegevoerd van een andere oscillator (meetoscillator Philips type GM 2882), die op een iets hogere of lagere frequentie genereerde, zodat uit de luidspreker van de ontvanger een hoorbare interferentietoon weerklonk. Bij het op en neer halen (uit en in de spoel brengen) van het paramagnetische praeparaat varieerde de frequentie van de transitron, en dus ook de verschilfrequentie, wat men dus direct aan het veranderen van de toonhoogte merkt. Om deze verandering nauwkeurig te kunnen meten, werd de spanning op de luidspreker ook toegevoerd aan een direct afleesbare laagfrequent frequentiemeter (General Radio type 1176-A). Op deze wijze konden we frequentievariatiën van 10 tot 10.000 Hz betrekkelijk nauwkeurig meten ($\sim 1\%$). De onderste grens (10 Hz) geldt alleen voor frequenties $< 2 \cdot 10^6$ Hz, want bij de hoogste frequenties was de stabiliteit van de transitron onvoldoende, zodat bij $12 \cdot 10^6$ Hz de bereikbare nauwkeurigheid bij de bepaling van de frequentievariatie $\Delta \nu$ van de orde van 10 Hz of meer was. De oorzaak van de onstabielheid was waarschijnlijk het condenseren van vocht op de meetspoel. Men kon de nauwkeurigheid enigszins opvoeren door een groot aantal waarnemingen te doen en te middelen. Tevens verkrijgt men door zo'n reeks waarnemingen een goede indruk van de

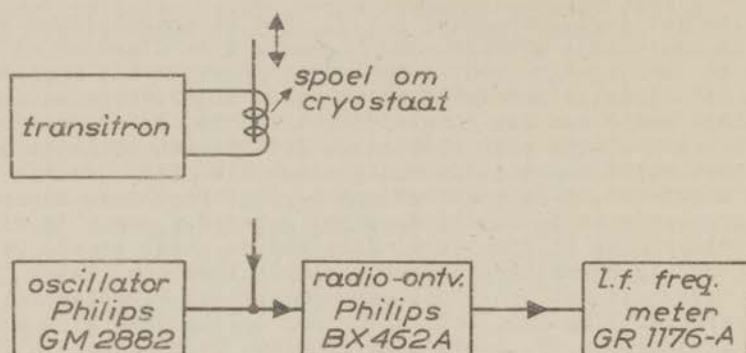


Fig. 3.6. Blokschema van de meettoestel voor paramagnetische dispersie

bereikte reproduceerbaarheid.

Het constante magneetveld H_0 werd weer verkregen door de magneten, die men reeds beschreven vindt in paragraaf 3.2.3. De meting van de frequentie geschiedde weer zoals beschreven in paragraaf 3.2.1.

Volgens (3.25) is nu de χ' direct evenredig met $\frac{\Delta\omega}{\omega}$. Dit in de veronderstelling, dat de waargenomen frequentieverandering uitsluitend een gevolg is van de paramagnetische eigenschappen van het zout. In het algemeen zullen ook de diëlectrische eigenschappen een frequentievariatie tot gevolg hebben bij het in de spoel brengen van het praeparaat. Niettegenstaande we dit effect al grotendeels te niet hebben gedaan door het reeds genoemde Faraday-scherm in de spoel, is het meestal toch nog nodig hiervoor een correctie aan te brengen. Hetzelfde geldt voor het diamagnetische effect, dat echter i.h.a. zeer klein zal zijn. Het blijkt, dat bij lage frequenties beide effecten te verwaarlozen zijn. Om de grootte van de aan te brengen correctie op de gemeten $\Delta\nu$ te weten te komen, zijn we als volgt te werk gegaan. Terwijl het paramagnetische effect sterk afhangt van de grootte van het aanwezige constante magneetveld H_0 , zijn het diamagnetische en diëlectrische effect hiervan onafhankelijk. In grote velden H_0 wordt het paramagnetische effect zeer klein, als de frequentie groot genoeg is. Is dit reeds het geval bij een frequentie, waar de bovengenoemde correctie te verwaarlozen is, zoals het bij onze metingen meestal bleek te zijn, dan kunnen we bij hogere frequenties de correcties direct uit het gemeten effect in hoge velden H_0 afleiden. In sommige gevallen gaat deze methode niet op, omdat of de beschikbare velden H_0 niet groot genoeg zijn voor het betrokken zout, of doordat de relaxatietijd te kort is. In die gevallen levert het schatten van de aan te brengen correcties meer moeilijkheden op.

HOOFDSTUK IV. MEETRESULTATEN EN DISCUSSIE $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
(GADOLINIUMSULFAAT)

4.0

Het Gd^{+++} -ion heeft 61 electronen. De configuratie is (K, L en M schil geheel compleet) $4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^7, 5s^2, 5p^6$. De 4 f-schil is dus precies half vol. Het laagste niveau is $8s_{7/2}$, dat wil dus zeggen, dat er geen baanmoment is, en dat $J = S = 7/2$. Dit laagste niveau is 8-voudig ontaard. In een magnetisch veld H_c wordt die ontaarding opgeheven, en zijn er 8 aequidistante ZEEMAN-niveau's. De afstand van 2 opeenvolgende niveau's is dan $2 \mu_B H_c$. Van de kernspin is niets bekend. Aangezien $Z = 64$ even is, neemt men aan, dat voor de isotopen met even massagetal A (152, 154, 156, 158, 160) de kernspin 0 is. De isotopen 155 en 157, die volgens HESS (H3) ieder ongeveer 15% van natuurlijk Gd uitmaken, kunnen eventueel wel een kernspin hebben. De CURIE-constante van het gadoliniumsulfaat en de verzadigingskromme zijn gemeten door WOLIJER en KAMERLINGH ONNES (w4) bij Helium temperaturen. Er is overeenstemming met de theorie. De afwijking tussen de gemeten verzadigingskromme en die volgens de klassieke formule van LANGEVIN is gering t.g.v. het grote aantal (8) niveau's. Genoemde overeenstemming kan ook beschreven worden door te zeggen, dat de Gd^{+++} -ionen in het sulfaat betrekkelijk vrij zijn. De CURIE-constante per mol $C_{mol} = 7,82^\circ K \text{ cm}^3$, hetgeen overeenkomt met een magnetisch moment per ion van 7,9 BOHRmagnetonen. ($C_{mol} = 0,1252 \mu_B^2$). Met behulp van moleculairgewicht (373,5) en dichtheid (3,010) vinden we hieruit per cm^3 : $C = 0,063^\circ K$. De τ in formules (2.17) en (2.18), die de sterkte van de magnetische wisselwerking aangeeft, is dus volgens (2.20): $\tau = 0,189^\circ K$. De soortelijke warmte t.g.v. de magnetische wisselwerking hangt ook nog enigszins af van het roostertype. Nemen wij $Q = 14,5$ in formule (2.22), dan vinden we $b_{magn} = 0,72 \cdot 10^7$ erg. graad per gramion. Hieruit volgt $\frac{b_{magn}}{C} = 0,92 \cdot 10^6 \text{ } \mu_B^2$, $H_n = \sqrt{\frac{b}{C}} = 960 \text{ } \mu_B$ en $H_n = H_n \cdot \sqrt{2} = 1360 \text{ } \mu_B$. Dit wat betreft de magnetische wisselwerking. Hoe groot de bijdrage van de elektrische splitsingen tot de soortelijke warmte van het spinsysteem zal zijn, is theoretisch niet te voorspellen. Om te beginnen is de kristalstructuur niet bekend. Er zijn echter verschillende redenen om te veronderstellen, dat het elektrische veld ter plaatse van het Gd^{+++} -ion in eerste benadering van kubische symmetrie is. Vergelijk bijv. VAN DIJK en AUER (D2). Door een kubisch veld wordt het 8-voudige grondniveau gesplitst in 2 dubbele niveau's met er tussenin een viervoudig niveau. Een veld van lagere symmetrie kan het viervoudige niveau nog in 2 dubbele niveau's splitsen. De verhouding van de splitsingen in een kubisch veld is als 3:5, maar de theorie kan niet voorspellen, of de grootste dan wel de kleinste splitsing het laagste ligt. VAN DIJK en AUER (l.c.) concluderen uit hun soortelijke warmte metingen, dat het quadruplet het dichtst bij het laagste doublet ligt. Voor de totale splitsing vinden zij $1,35^\circ K (= 0,94 \text{ cm}^{-1})$. Uit de adiabatische demagnetisatie-experimenten van GIAUQUE en MC DOUGALL (G2) berekenden HEBB en PURCELL (H1) een totale splitsing van $0,98 \text{ cm}^{-1}$. CASIMIR (C3) beschouwt $1,25^\circ K (0,87 \text{ cm}^{-1})$ als de beste waarde. Voor b_{e1} vinden we bij

een totale splitsing δ : $b_{el} = \frac{33}{256} \left(\frac{\delta}{k}\right)^2$. R erg. graad per gramion
 $= 1,07 \cdot 10^7 \left(\frac{\delta}{k}\right)^2$ erg. graad per gramion.

Bij de discussie van de meetresultaten van de paramagne-
 tische relaxatiemetingen zullen we uitgaan van de formules (2.38)
 en (2.39). Als de wet van OURIE geldt, dan vinden we (vglk. par.
 2.52) voor

$$\frac{\chi_{\infty}}{\chi_0} = \frac{B_M}{B_H} = \frac{B_M}{B_M + \frac{C_{mol} \cdot H_c^2}{T^2}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{H_c}{H_h}\right)^2} \quad (4.1)$$

waarin

$$H_h^2 = B_M \cdot \frac{T^2}{C_{mol}} \quad (4.1')$$

Als $B_M = \frac{b}{T^2}$, komt dit overeen met de formules (2.43) en
 (2.43'). Vinden we dus een H_h , die niet onafhankelijk is van T,
 dan wijst dit op een afwijking van de $\frac{1}{T^2}$ -wet voor de soortelijke
 warmte van het spinsysteem.

Vroegere metingen aan $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ zijn verricht door
 GORTER (G3), DUPRE (D3), BROER (B1) en BIJL (B9). GORTER's ab-
 sorptiemetingen droegen slechts een provisorisch karakter, en
 hadden alleen betrekking op het geval $H_c = 0$. Er is dan alleen
 spinabsorptie. DUPRE en BIJL hebben in het vloeibare heliumgebied
 dispersiemetingen gedaan met een laagfrequent-brugmethode in
 constante velden H_c van 0 tot 4000 ϕ . BROER heeft met de zwevings-
 methode dispersiemetingen bij 290°K, 90°K en 77°K gedaan in veld
 H_c van 0 tot 3200 ϕ . BROER vindt voor H_h bij de gebruikte tem-
 peraturen een waarde van 1970 ϕ , terwijl DUPRE in zijn tempera-
 turegebied gemiddeld 1760 ϕ vond en BIJL ongeveer 1900 ϕ . Wij
 hebben absorptiemetingen gedaan in het vloeibare lucht- en water-
 stofgebied (par.4.1) en dispersiemetingen met de zwevingsmethode
 in het vloeibare lucht-, waterstof- en heliumgebied (par.4.2).
 Daarna volgt de bespreking van enkele absorptiemetingen in een
 constant veld loodrecht op het wisselveld (par.4.4).

4.1. Absorptiemetingen aan $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ in evenwijdige velden

Het gebruikte zout was bereid uit Gd_2O_3 van Dr. W. FRANKE,
 Frankfurt a. Main. Volgens hem was de enige onzuiverheid minder
 dan 1% Sm. De gebruikte hoeveelheid zout was 1,392 gram.

We zullen trachten de meetresultaten te beschrijven met
 de formule

$$\frac{A}{K} = \chi'' = \chi_0 \frac{F \rho_s v^2}{1 + F \rho_s v^2} + \chi_0 (1-F) \rho_s v^2 \quad (4.2)$$

waarbij

$$F = \frac{\chi_0 - \chi_{\infty}}{\chi_0} = \frac{H_c^2}{H_c^2 + H_h^2} \quad (4.2')$$

A is de ontwikkelde warmte (vglk. formule (3.7)). K is een constante, die afhangt van t , ΔH_0 en g . Als we al deze factoren constant houden, of al onze metingen bij een bepaalde temperatuur op constante t , ΔH_0 en g omrekenen, kunnen we zulke metingen direct vergelijken zonder K precies te kennen. Dit is wat we eerst zullen doen. De eerste term (4.2) correspondeert met formule (2.38) en (3.1). De tweede term met (2.51) en (3.1). Deze geeft dus de extra verwarming t.g.v. de spinrelaxatie. Door (4.2), of als men wil door (2.51), is dus ρ_B gedefinieerd.

N.B. Onlangs heeft SHAPOSHNIKOF (S3) critiek geleverd op de formule (4.2), doch deze is niet gerechtvaardigd. Ook zijn formule $\{(1-F)^2 \text{ i.p.v. } (1-F)\}$ is goed, alleen is zijn ρ_B dan een andere dan de onze (behalve bij $H_C = 0$). Hij zal dus een andere afhankelijkheid van H_C voor ρ_B vinden.

Wel ligt in (2) de veronderstelling opgesloten, dat spin- en roosterrelaxatie elkaar niet sterk beïnvloeden. Een rechtvaardiging van deze veronderstelling vindt men in BROER's proefschrift.

Tabel 4.1

$\nu \times 10^{-6}$	0.15		0.31		0.48		1.12		2.48		6.3		10.5	
$H_C \text{ } \varnothing$	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.
0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	2	10	10	34	34
388	3	2	7	6	13	12	33	32	35	38	45	44	60	66
776	6	6	22	18	32	32	88	88	107	120	131	134	165	158
1550	16	14	58	58	93	104	194	192	234	234	255	244	255	260
2330	29	26	94	86	140	146	244	242	276	278	286	282	278	282
3100	38	38	117	114	167	172	258	256	280	278	294	280	278	280
3880	45	46	129	124	174	182	255	256	273	272	279	274	264	274

Absorptie $A = \chi'' \nu$ in evenwijdige velden bij 90°K. De getallen geven aan de drukverhoging in tiende mm kwik t.g.v. een hoogfrequente wisselstroom van 20 A door de meetspoel ¹⁾ gedurende 6 min. Druk in de calorimeter was 76 cm. Er is een kleine correctie aangebracht voor verwarming van niet-magnetische oorsprong. De theoretische waarden zijn berekend uit formules (4.2) en (4.2¹) met $H_h = 1920 \text{ } \varnothing$ ($\rho = 3,7 \cdot 10^6$) en de ρ_r -waarden van tabel (4.3), en $\rho_B = 0,3 \cdot 10^{-9} \text{ sec.}$ Door vermenigvuldigen met een constante factor is aanpassing verkregen bij grote velden H_C .

¹⁾ Bij de metingen van tabellen (4.1) en (4.2) is niet de meetspoel gebruikt, beschreven in par.3.2.1, maar een andere met de volgende afmetingen: 10 windingen, 7,8 cm lang en 4,2 cm binnendiameter.

Tabel 4.2

$\nu \cdot 10^{-6}$	0.16		0.32		0.49		1.10		2.51		6.3		10.5	
$H_c (\phi)$	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.
0	0	0	0	0	0	0	3	0	5	3	12	15	39	39
388	3	3	7	7	16	15	47	52	96	92	99	102	135	135
776	9	8	25	22	53	50	117	120	183	184	198	208	232	232
1550	22	20	71	70	136	136	269	270	350	350	372	368	386	384
2330	39	34	115	114	198	200	335	344	408	408	420	420	426	430
3100	52	52	144	144	240	238	368	372	423	416	423	420	414	420
3880	59	60	159	160	252	252	399	380	405	406	417	408	394	408

Absorptie $A = \chi'' \nu$ in evenwijdige velden bij 77°K. Druk in de calorimeter was 65 cm. Zie verder onderschrift tabel (4.1).

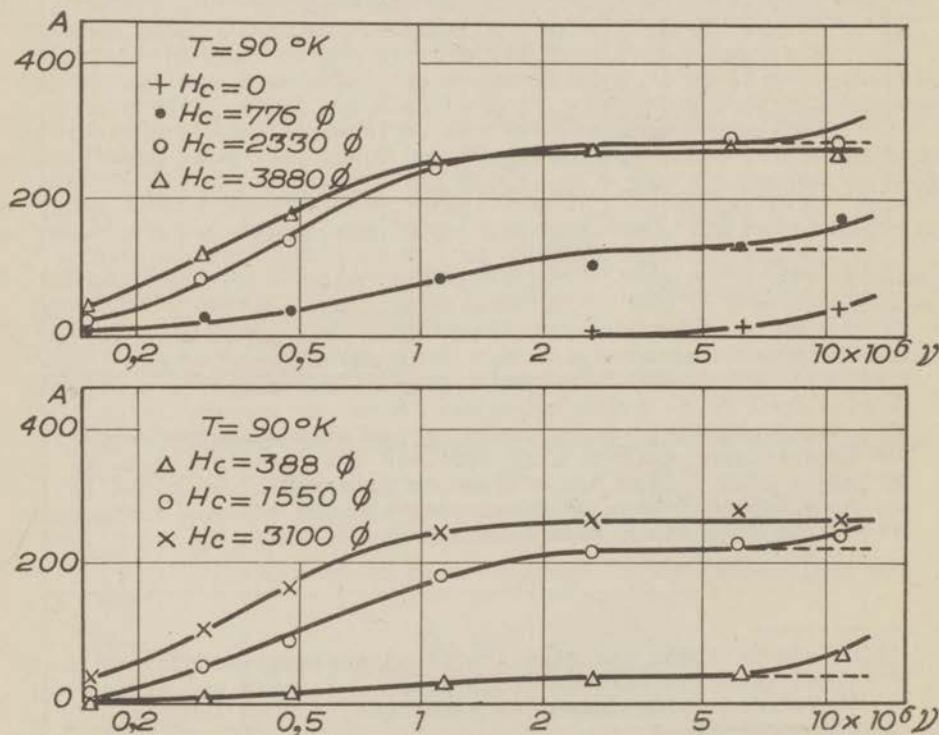


Fig.4.1. Absorptiemetingen bij 90°K aan $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$

Tabel 4.3

H_c	F	$\rho_r(90^\circ K)$	$\rho_r(77^\circ K)$
0	0.00	-	-
388	0.04	$1,4 \cdot 10^{-6} s$	$1,0 \cdot 10^{-6} s$
776	0.14	1,5 "	1,2 "
1550	0.40	1,8 "	1,5 "
2330	0.60	2,2 "	1,9 "
3100	0.72	2,7 "	2,4 "
3880	0.80	3,1 "	2,6 "

F en ρ_r -waarden voor berekening van de theoretische absorpties in tabellen (4.1) en (4.2) en figuren (4.1) en (4.2).

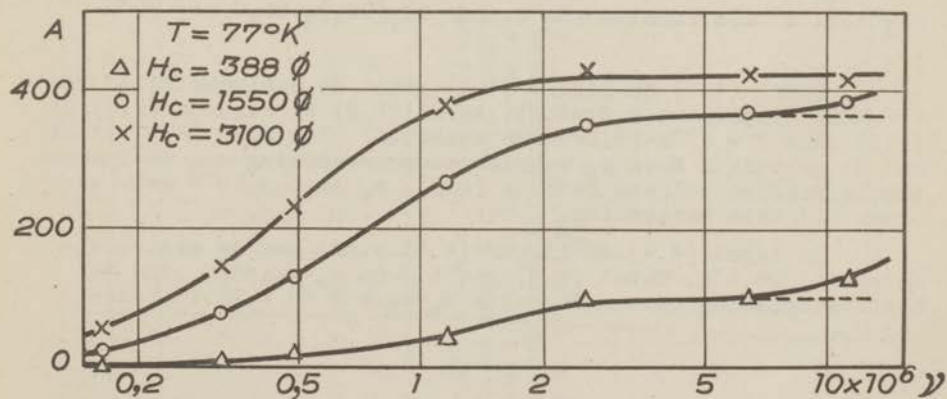
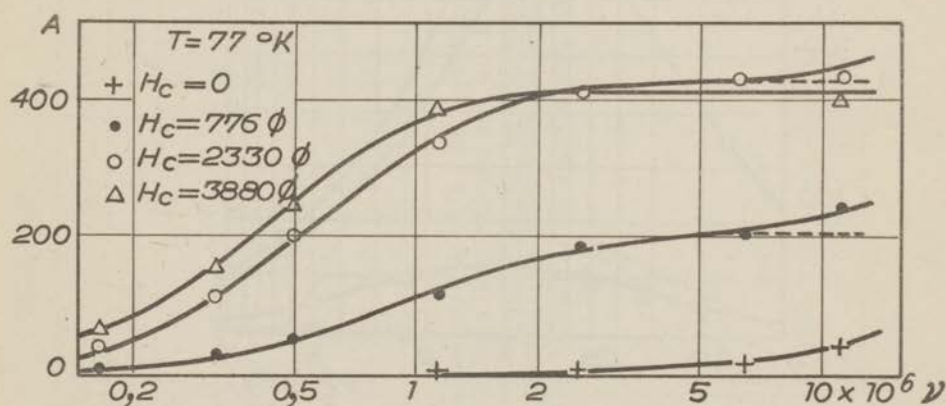


Fig. 4.2. Absorptiemetingen bij $77^\circ K$ aan $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$

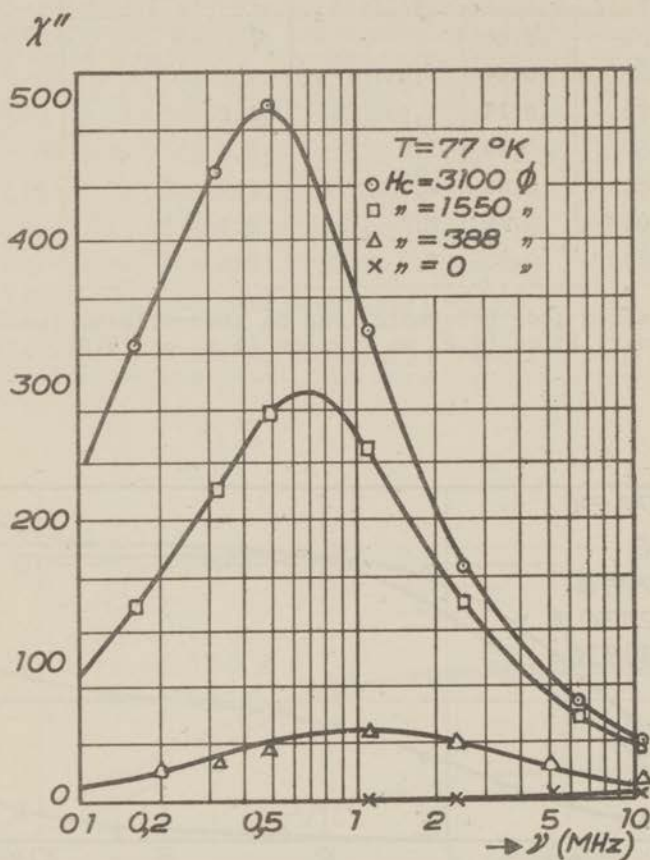


Fig. 4.3. χ'' als functie van ν voor $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ bij $77^{\circ}K$

Tabel (4.1) en figuur (4.1) geven de meetresultaten van $T = 90^{\circ}K$ (vloeibare zuurstof), tabel (4.2) en figuren (4.2) en (4.3) voor $T = 77^{\circ}K$ (vloeibare stikstof). In tabel (4.3) vindt men de gebruikte F -en ρ_r -waarden voor berekening van de theoretische waarden volgens formule (4.2). ρ_s is $0,3 \cdot 10^{-9}$ sec. genomen bij deze berekening.

In tabel (4.4) en figuur (4.4) vindt men de meetresultaten bij $20,4^{\circ}K$. Tabel (4.5) geeft F -en ρ_r -waarden, die de beste aanpassing geven. De beste ρ_s -waarde is $0,28 \cdot 10^{-9}$ sec.

Tabel 4.4

$\nu \cdot 10^{-6}$ (Hz)	0.103		0.144		0.260		0.500		0.94		2.44		5.45		9.04	
H_c (\emptyset)	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.
0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	3	2	9	9	23	23
800	6	6	12	12	23	22	31	31	36	35	37	36	42	44	58	56
1600	19	19	30	30	57	57	78	78	90	88	92	92	94	96	100	104
2400	31	31	47	47	80	78	98	99	108	106	108	110	114	113	119	119
3200	40	38	55	55	84	81	96	96	103	101	103	102	107	106	108	109
4000	44	44	56	56	75	74	80	80	81	82	83	83	89	85	95	89

Absorptie $A = \chi'' \nu$ in evenwijdige velden bij $20,4^\circ\text{K}$. De getallen geven aan de drukstijging in tiende mm kwik t.g.v. een hoofdfrekwente wisselstroom van 10 A door de meespoel gedurende 10 seconden. Druk in de calorimeter was 76 cm kwik. Er is een kleine correctie aangebracht voor verwarming van niet-magnetische oorsprong. De theoretische waarden zijn berekend met formules (4.2) en (4.2') met $H_h = 1920 \emptyset$ ($\frac{b}{c} = 3,7 \cdot 10^6$), de ρ_r -waarden van tabel (4.5) en $\rho_s = 0,28 \cdot 10^{-9}$ sec.

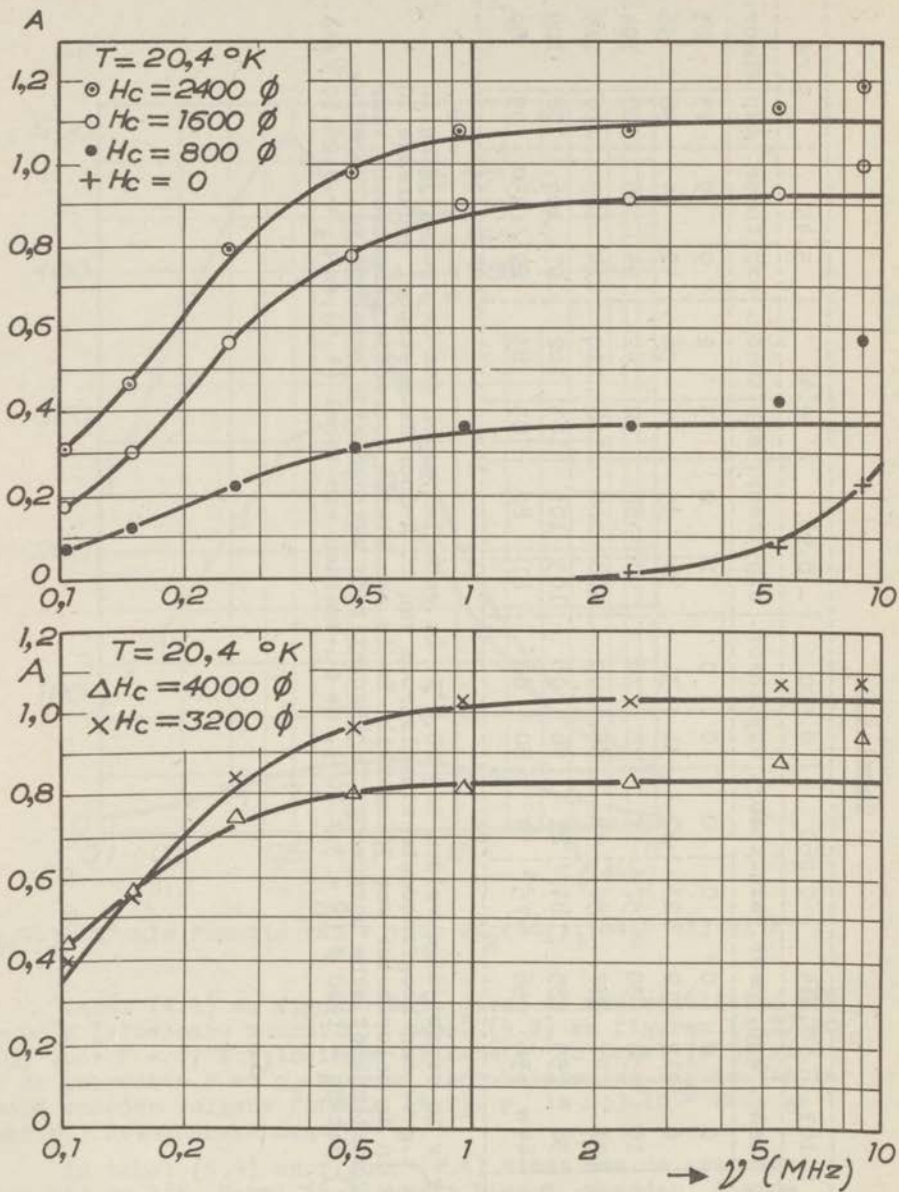


Fig.4.4. Absorptiemetingen bij 20,4°K aan $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Tabel 4.5

H_c	F	$\rho_r(20,4^\circ K)$
0	0.00	-
800	0.15	$4,5 \cdot 10^{-6}$ sec
1600	0.42	5,0 "
2400	0.62	6,1 "
3200	0.73	7,5 "
4000	0.81	10,1 "

F-en ρ_r -waarden voor berekening van de theoretische absorpties in tabel (4.4) en figuur (4.3).

Tenslotte zijn nog een aantal absorptiemetingen gedaan bij gereduceerde waterstoftemperaturen. De resultaten van deze metingen zijn verzameld in tabel (4.6). Volgens formule (4.2) geldt, als we de spinabsorptie verwaarlozen:

$$A = K \cdot \chi_0 \cdot \frac{F}{\rho_r} \cdot \frac{\rho_r^2 v^2}{1 + \rho_r^2 v^2} \quad (4.3)$$

Tabel 4.6

T (°K)	ΔT (°K)	$T^4 \cdot 10^{-3}$	$\frac{\rho_r v^2}{1 + \rho_r^2 v^2}$	ρ_r (sec)
20.4	0.104	173	$0.0370 \cdot 10^6$	$7,5 \cdot 10^{-6}$
18.0	0.144	105	$0.0307 \cdot 10^6$	$18 \cdot 10^{-6}$
16.0	0.172	65.7	$0.0231 \cdot 10^6$	$29 \cdot 10^{-6}$
15.0	0.172	50.7	$0.0179 \cdot 10^6$	$39 \cdot 10^{-6}$
14.45	0.175	42.9	$0.0153 \cdot 10^6$	$44 \cdot 10^{-6}$

Absorptiemetingen bij waterstoftemperaturen bij een frequentie $\nu = 0,1038$ MHz en een constant veld $H_c = 3200 \text{ } \emptyset$. ΔT heeft betrekking op een verwarming ten gevolge van een h.f. stroom van 10 A door de meetspoel gedurende 10 sec. De waarde van ρ_r is berekend met formule (4.5).

Verwaarlozing van de spinabsorptie is bij de in tabel (4.6) vermelde gevallen zeker toelaatbaar, zoals een globale berekening met $\rho_s \sim 0,3 \cdot 10^{-9}$ sec. direct toont. De temperatuurstijging ΔT is dan

$$\Delta T = \frac{1}{A} \cdot K \cdot \chi_0 \frac{F}{\rho_r} \cdot \frac{\rho_r^2 v^2}{1 + \rho_r^2 v^2} \quad (4.4)$$

waarin A de warmtecapaciteit van het praeparaat is. We veronderstellen, dat A evenredig T^3 en dat χ_0 evenredig $\frac{1}{T}$ is. I.p.v. (4.4) kunnen we dan schrijven:

$$\Delta T = K' \cdot T^{-4} \cdot \frac{F}{\rho_r} \cdot \frac{\rho_r^2 v^2}{1 + \rho_r^2 v^2} \quad (4.5)$$

Deze formule is gebruikt om ρ_r in tabel (4.6) te berekenen. K' is berekend d.m.v. de reeds bepaalde constanten bij 20,4°K. Ter controle is bij 14,45° en bij 20,4° behalve met de frequentie 0,1038 MHz ook met 1,07 MHz gemeten. Zie tabel (4.7). Er is dus goede overeenstemming in de gevonden waarden van ρ_r , wat vertrouwen geeft in de gebruikte methode.

Deenslotte is bij 0,1038 MHz en 14,45°K nog gemeten bij $H_c = 3600 \phi$ en 4000 ϕ . Dit gaf een ρ_r van respectievelijk $30 \cdot 10^{-6}$ en $60 \cdot 10^{-6}$ sec.

Tabel 4.7

T (°K)	ΔT (°K) 0,1038 MHz	ΔT (°K) 1,07 MHz	ρ_r (sec)
20,4	0,104	0,267	$7,6 \cdot 10^{-6}$
14,45	0,175	0,184	$\approx 40 \cdot 10^{-6}$

Absorptiemetingen bij waterstoftemperaturen in een constant veld $H_c = 3200 \phi$.

4.2. Dispersiemetingen aan $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ in evenwijdige velden

De dispersiemetingen werden gedaan met 10,428 gram $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ in de vorm van kleine kristalletjes (1 à 2 mm). Dit zout is vroeger gebruikt door CLARK en KEESOM (C4) voor soortelijke warmte metingen en was afkomstig van Prof. CHARLES JAMES van de Universiteit van New Hampshire. Bij spectroscopisch onderzoek door Dr. J. J. M. VAN SANTEN bleek de zuiverheid zeer goed te zijn. Bij 4,23°K werden metingen gedaan bij de frequenties 0,222 MHz, 0,527 MHz, 6,88 MHz, 11,4 MHz. Als voorbeeld is in tabel (4.8) een volledige meetserie voor 1 frequentie gegeven. Tabel (4.9) toont de resultaten bij 4,23°K en de theoretische verwachting volgens formule (2.38):

Tabel 4.8

$H_c (\text{Ø})$	0	400	800	1200	2007	2983	3970
	135	130,5	114	95,5	61	35,5	22
	136	131	115	96	60,5	35	22
$\Delta\nu$	136	130	115	95,5	60,5	35	21
	135,5	130	114,5	94	59,5		
	135,5	129,5	114	94	60		
$\Delta\nu_{\text{gem.}}$	135,6	130,2	114,5	95,0	60,3	35,2	21,7
\pm	0.19	0.25	0.22	0.42	0.25	0.11	0.25

Meetserie van paramagnetische dispersie in $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ bij $4,23^\circ K$ en $0,222$ MHz in velden van 0 tot 3970 Ø . $\Delta\nu$ is de frequentieverandering van de oscillator bij het inbrengen van het praeparaat in de spoel, zoals aangewezen door de direct afleesbare l.f. frequentiemeter. $\Delta\nu_{\text{gem.}}$ is het gemiddelde van een reeks waarnemingen en bij \pm is de middelbare afwijking aangegeven. Bij deze lage frequentie is de meetnauwkeurigheid zeer goed, bij hogere frequenties werd meer last ondervonden van fluctuaties van de oscillatorfrequentie.

Tabel 4.9

$H_c (\text{Ø})$	0,222 MHz	0,527 MHz	6,88 MHz	11,4 MHz	theor.
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
400	0,96	0,96	0,96	0,96	0,95
800	0,84	0,85	0,84	0,85	0,84
1200	0,70	0,70	0,70	0,71	0,69
2007	0,44	0,45	0,44	0,43	0,45
2983	0,26	0,26	0,26	0,24	0,27
3970	0,16	0,16	0,17	0,18	0,17

Tabel van de gemeten waarden van $\frac{x^1}{x^0}$ bij $4,23^\circ K$. De theoretische waarden zijn berekend uit formule (4.8) met $H_n = 1800 \text{ Ø}$.

$$\frac{\chi'}{\chi_0} = \frac{\chi_{\infty}}{\chi_0} + \frac{1 - \frac{\chi_{\infty}}{\chi_0}}{1 + \nu^2 \rho_r^2} \quad (4.6)$$

waarin volgens (1.10) en (2.40):

$$\frac{\chi_{\infty}}{\chi_0} = \frac{B_M}{B_H} = \frac{1}{1 + \frac{C_{mol} \cdot H_c^2}{B_M \cdot T^2}} \quad (4.7)$$

of wel
$$\frac{\chi_{\infty}}{\chi_0} = \frac{1}{1 + \left(\frac{H_c}{H_h}\right)^2} \quad (4.8)$$

met
$$H_h = \sqrt{\frac{B_M \cdot T^2}{C_{mol}}} \quad (4.8')$$

Als $B_M = \frac{b}{T^2}$, dan geldt $H_h = \sqrt{\frac{b}{C_{mol}}} \quad (4.9)$

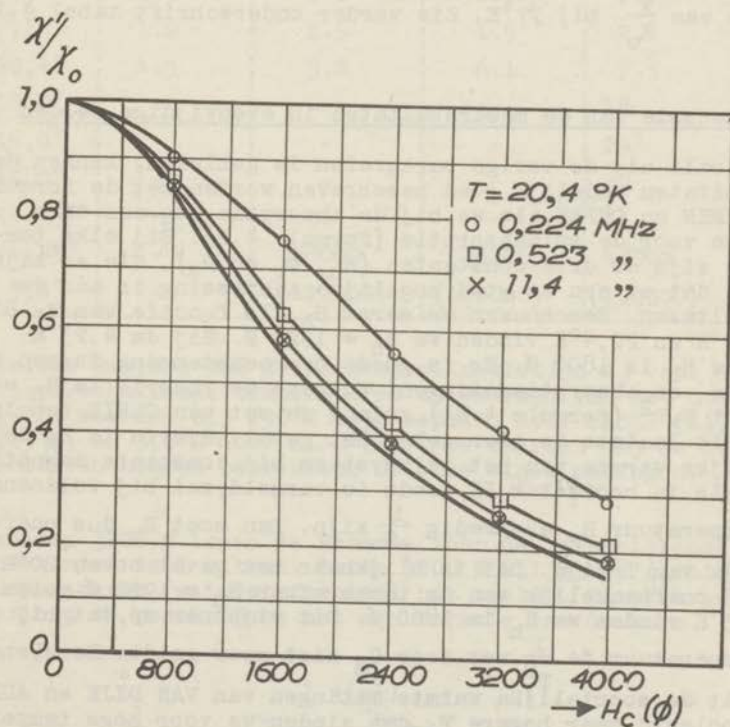
Om de meetresultaten te verklaren, moeten we aannemen, dat de tweede term in formule (4.6) t.o.v. de eerste te verwaarlozen is, dus dat $\nu \gg \frac{1}{\rho_r}$. Dit is in overeenstemming met metingen van ρ_r door DUPRÉ (D3) en BIJL (B9), die ρ_r van de orde van 0,03 sec. vonden bij deze temperatuur. Bij alle gebruikte frequenties zijn de afwijkingen van formule (4.8) gering, als we $H_h = 1800 \text{ \AA}$ nemen.

De resultaten van de metingen bij 20,4°K vindt men in tabel (4.10) en figuur (4.5). De theoretische waarden zijn berekend uit formules (4.6) en (4.8) met $H_h = 1920 \text{ \AA}$ en voor ρ_r de waarden vermeld in de laatste kolom van tabel (4.10). Deze ρ_r -waarden geven de beste aanpassing bij de meetresultaten. Ze zijn ongeveer 20% hoger dan de ρ_r -waarden, gevonden bij de absorptiemetingen. Dergelijke verschillen in relaxatietijden tussen verschillende praeparaten, of ook bij eenzelfde praeparaat nadat het enige tijd gebruikt is, worden vaak geconstateerd. De relaxatietijd blijkt zeer gevoelig te zijn voor kleine onzuiverheden of structuurveranderingen. Meestal blijkt, dat de relaxatietijd korter wordt, als de structuur of samenstelling slechter wordt. Doordat bij absorptiemetingen het zout meer te lijden heeft (door het meermalen afpompen bij het vullen van de gasthermometer met helium) dan bij dispersiemetingen, is het gevolg, dat de relaxatietijden bij dispersiemetingen hoger zijn dan bij absorptiemetingen.

Tabel 4.10

ν (MHz)	0.224		0.523		0.905		1.75		6.89		11.4		ρ_r (μ sec.)
H_c (ϕ)	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	
800	0.90	0.91	0.87	0.87	0.86	0.86	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	5.4
1600	0.75	0.74	0.62	0.63	0.60	0.60 ⁵	0.59	0.59	0.58	0.58 ⁵	0.58	0.58 ⁵	6.0
2400	0.55	0.55	0.42	0.43	0.39	0.41	0.40	0.39 ⁵	0.39	0.39	0.39	0.39	7.4
3200	0.42	0.41	0.29	0.29	0.27 ⁵	0.27	0.27	0.26 ⁵	0.26	0.26	0.26	0.26	9.0
4000	0.27	0.28	0.21	0.20	0.19	0.19	0.19	0.18 ⁵	0.19	0.18	0.18	0.18	12.0

Metingen van $\frac{\chi'}{\chi_0}$ voor $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ bij $20,4^\circ K$ in evenwijdige velden. De theoretische waarden zijn berekend met formules (4.6) en (4.8) met $H_h = 1920 \phi$ en ρ_r -waarden als vermeld in de laatste kolom.



Tenslotte zijn nog enkele metingen gedaan bij 77°K. De resultaten vindt men in tabel (4.11). De theoretische waarden zijn berekend met formules (4.6) en (4.8) met $H_h = 1920 \text{ \AA}$ en de ρ_r -waarden, zoals gevonden bij de absorptiemetingen. De overeenstemming is redelijk goed.

Tabel 4.11

ν (MHz)	0.622		1.777		6.90		ρ_r (μ sec)
	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	
800	0.94	0.95	-	-	-	-	1.2
1600	0.80	0.81	-	-	-	-	1.5
2010	-	-	0.52	0.54	0.48	0.49	1.7
2400	0.64	0.64	-	-	-	-	1.9
3200	0.47	0.49	-	-	-	-	2.4
3970	0.40	0.41	0.24	0.23	0.20	0.19	2.6

Metingen van $\frac{\chi'}{\chi_0}$ bij 77°K. Zie verder onderschrift tabel 4.10.

4.3. Discussie van de meetresultaten in evenwijdige velden

Zoals uit de vorige paragrafen is gebleken, kunnen de meetresultaten redelijk goed beschreven worden met de formules van CASIMIR en DUPRE, als we bij de absorptie nog een term toevoegen voor de spinabsorptie (formule 4.2). Bij elke temperatuur zijn er drie constanten (H_h , ρ_r en ρ_s), die zo zijn gekozen, dat er een zo goed mogelijke aanpassing is aan de meetresultaten. Beschouwen we eerst H_h als functie van T . Bij 90°K, 77°K en 20,4°K vinden we $H_h = 1920 \text{ \AA}$. Bij de 4,23°K vinden we H_h is 1800 \AA . Er is goede overeenstemming tussen de dispersie- en absorptiemetingen. Volgens de theorie is H_h evenredig met $B_M T^2$ (formule 4.8'), zolang de wet van CURIE tenminste geldt. Dit laatste is hier zeker het geval. Hierin is B_M de soortelijke warmte van het spinsysteem bij constante magnetisatie. Zoals in hoofdstuk II reeds is vermeld, zal bij voldoende hoge temperatuur B_M evenredig $\frac{1}{T^2}$ zijn. Dan moet H_h dus onafhankelijk van T zijn. Dit is blijkbaar het geval boven 20°K, waar wij onafhankelijk van de temperatuur $H_h = 1920 \text{ \AA}$ meten. Bij 4,23°K vinden we H_h is 1800 \AA . Dit wijst er op, dat bij deze temperatuur de $\frac{1}{T^2}$ wet voor C_M niet meer geldt. Berekenen we H_h uit de soortelijke warmte metingen van VAN DIJK en AUER, geëxtrapoleerd naar hogere T , dan vinden we voor hoge temperatuur 1900 \AA , voor 20°K 1880 \AA , voor 4°K 1830 \AA en voor 1°K 1580 \AA . Aangezien de nauwkeurigheid, waarmee H_h uit de experimenten bepaald kan worden, op zijn best 2 à 3% is, en er ook verschillende onzekere factoren in de theoretische berekening

tijn, kan deze overeenstemming met de metingen van VAN DIJK en AUER redelijk genoemd worden. Het zou interessant zijn, de metingen nog naar lagere temperaturen uit te breiden, waar H_h nog lager zou moeten worden.

Vervolgens zullen we nagaan hoe ρ_r van het constante veld H_c en van de temperatuur T afhangt. Tabel (4.12) geeft een overzicht van de door ons gevonden waarden, tezamen met de resultaten van een aantal metingen van DUPRE (D3), BIJL (B9) en van BROER (B1). Om de afhankelijkheid van het constante evenwijdige veld H_c beter te kunnen overzien, is in figuur 4.6 het gemiddelde van $\frac{\rho_r}{H_c(H_c=3200 \text{ } \phi)}$ tegen H_c uitgezet.

Zoals men ziet neemt ρ_r bij alle temperaturen met H_c toe.

Tabel 4.12

ρ_r (in μ sec)					
T ($^{\circ}$ K)	$H_c=800 \text{ } \phi$	$H_c=1600 \text{ } \phi$	$H_c=2400 \text{ } \phi$	$H_c=3200 \text{ } \phi$	$H_c=4000 \text{ } \phi$
290 $^{\circ}$	0.50	0.55	0.69	0.79	-
90 $^{\circ}$	1.5	1.8	2.2	2.7	3.1
77 $^{\circ}$	1.2	1.5	1.9	2.4	2.6
20,4 $^{\circ}$	4.5	5.0	6.1	7.5	10.1
18,0 $^{\circ}$	-	-	-	18	-
16,0 $^{\circ}$	-	-	-	29	-
15,0 $^{\circ}$	-	-	-	39	-
14,45 $^{\circ}$	-	30	-	44	60
4,15 $^{\circ}$	-	28000	38000	43000	55000
3,0 $^{\circ}$	-	(120000)	(160000)	(190000)	(230000)

Gemeten waarden van de roosterrelaxatietijd ρ_r voor $Gl_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ bij verschillende temperaturen en waarden van het constante veld H_c . De waarden bij 290 $^{\circ}$ K zijn bepaald door BROER (B1), die bij 4,15 $^{\circ}$ K, en 3,0 $^{\circ}$ K door BIJL (B9). De waarden bij de overige temperaturen hebben betrekking op onze eigen metingen.

Beneden 3200 ϕ lopen de krommen voor de verschillende temperaturen niet veel uiteen. Boven 3200 ϕ stijgt de ρ_r bij de laagste temperaturen (waterstofgebied) het snelst. Men kan proberen dit verloop te beschrijven met een formule van de vorm

$$K \cdot \frac{1 + \left(\frac{H_c}{H_h}\right)^2}{1 + p \left(\frac{H_c}{H_h}\right)^2}$$

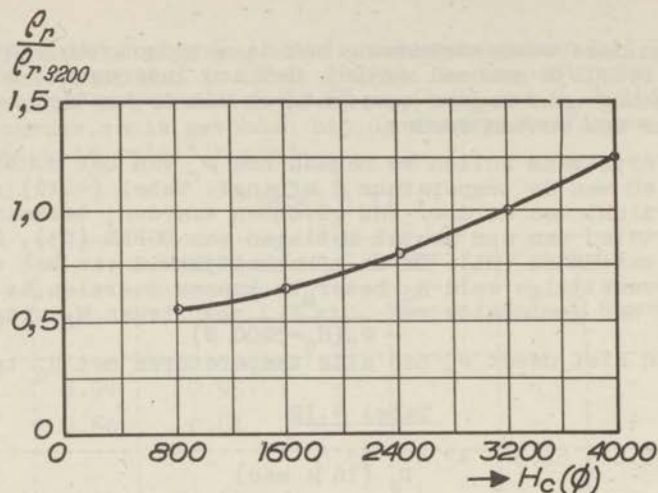


Fig.4.6

waarin p een van de temperatuur onafhankelijke constante. De beste aanpassing bij hoge temperaturen geeft $p \approx 0.40$. Bovenstaande formule is empirisch het eerst door BRONS (B6) ingevoerd. VAN VLECK (V12) gaf er een theoretische verklaring voor, als men aanneemt, dat het in par.2.7 besproken niet-elastische verstrooiingsproces het contact tussen spinsysteem en roostertrillingen tot stand brengt. Bij hogere temperaturen is dit zeker het geval. De overeenstemming met het experiment is niet bijzonder goed te noemen. Vooral bij de laagste temperaturen is de afwijking groot. Het kan zijn, dat hier de directe emissie- en absorptieprocessen al een rol gaan spelen, doch dan zou men bij toenemende H_c juist een afnemen van de relaxatietijd moeten verwachten. De theoretische verklaring van de hier waargenomen verschijnselen is dan ook nog verre van volledig.

Wat betreft de afhankelijkheid van T , is de toestand al evenmin erg duidelijk. Zoals in par.2.7 vermeld, verwacht men theoretisch met afnemende T een toenemen van ρ_r . Eerst langzaam (met T^{-2}), daarna sneller (T^{-7}). Hier zien we echter (zie ook figuur 4.7) in een bepaald gebied zelfs een afnemen van ρ_r met afnemende T , wat in strijd met elke verwachting is. Men denkt direct aan een overgangspunt in dit gebied. Zo dit al bestaat, is het eigenaardig, dat het blijkbaar op de grootte van de splitsing geen invloed heeft. Dit maakt, dat ook deze verklaring onwaarschijnlijk is. Opgemerkt zij nog, dat een dergelijke abnormale T -afhankelijkheid van ρ_r , behalve bij enkele andere Gd-zouten (B1), verder nooit geconstateerd is.

4.4. Spinabsorptie in evenwijdige en onderling loodrechte velden

Om de meetresultaten te beschrijven met (4.2) bleek de beste waarde voor ρ_s tussen $0,30$ en $0,28 \cdot 10^{-9}$ sec. te liggen. Deze waarde is van dezelfde orde van grootte ($\frac{h}{2\pi\mu H_1}$) als door BROER (B1) theoretisch berekend. ρ_s is onafhankelijk van de

temperatuur in het door ons beschouwde gebied. Of hij ook afneemt met toenemende H_c , zoals VOLGER (V7, V9) vond, konden we niet constateren, omdat met toenemende H_c de spinabsorptie al gauw zeer klein wordt t.o.v. de roosterabsorptie.

Tenslotte zijn nog enkele absorptiemetingen verricht in een constant veld H_d loodrecht op het wisselveld. De resultaten zijn beschreven met de formule

$$A(H_d) = A_0 \cdot \delta(H_d) \quad (4.10)$$

waarin A_0 de gevonden warmteontwikkeling in $H_d=0$ is. Dus $A(0) = A_0$ en $\delta(0) = 1$. De gevonden waarden voor δ vindt men in tabel (4.13) tezamen met vroegere metingen bij 78 MHz van VOLGER, DE VRIJER en GORTER (V7, V9).

Tabel 4.13

$H_d(\phi)$	0	400	800	1600	2400	3200	4000
I	1.00	0.89	0.78	0.53	0.34	0.22	0.15
II	1.00	0.90	0.80	0.45	0.15	0.1	
III	1.00	0.91	0.75	0.51	0.4	0.3	

De factor $\delta(H_d)$ in formule (4.10) voor de spinabsorptie in onderling loodrechte velden bij $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$.

I heeft betrekking op metingen bij $20,4^\circ K$ en 8,5 MHz.

II op metingen bij $77^\circ K$ en 10,5 MHz.

III metingen bij 90° en $77^\circ K$ en 78 MHz (VOLGER c.s. V7, V9).

$\rho_r(H_c = 1500 \phi)$

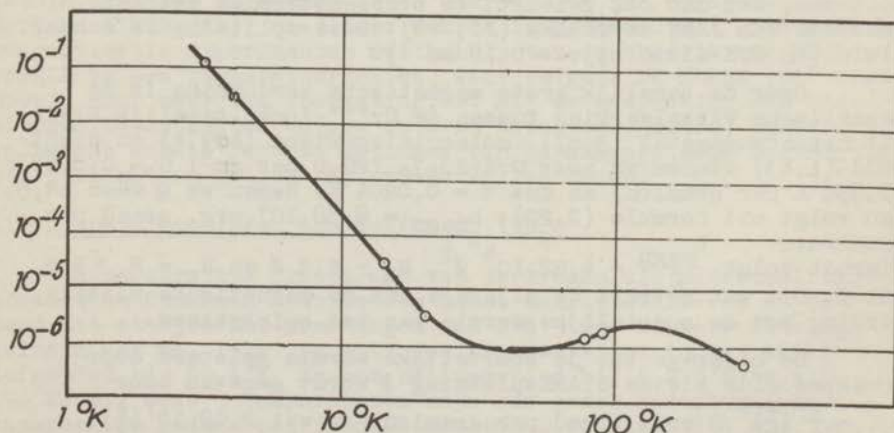


Fig.4.7

HOOFDSTUK V. MEETRESULTATEN EN DISCUSSIE CHROOMALUIN. EEN NIEUW RELAXATIEVERSCHIJNSEL

5.0

Het Cr^{+++} -ion heeft 21 electronen. De configuratie is (K en L schil geheel compleet) $3s^2, 3p^6, 3d^3$. Deze laatste drie 3 d-electronen veroorzaken het magnetisch moment van het Cr^{+++} -ion. Het laagste niveau van het vrije ion is $^4F_{3/2}$. Dat wil dus zeggen, dat het baanmoment $L = 3$, het spinmoment $S = 3/2$, het totale moment $J = 3/2$. Berekening van het magnetisch moment van het vrije ion geeft het magnetonengetal $p = 0,77$. Experimenteel vindt men bij chroomaluin uit de susceptibiliteit $p = 3,8^4$. (Zie bijv. DE HAAS en GORTER (H4)). Hieruit blijkt, dat het ion geenszins vrij is. Het elektrische veld in het kristal ter plaatse van de Cr^{+++} -ionen werkt zeer sterk op het baanmoment en veroorzaakt een STARKsplitsing. Het elektrische veld is in eerste benadering van kubische symmetrie. Zulk een veld zal volgens BETHE (B3) voor een F-toestand een enkelvoudig en twee drievoudig ontaarde niveau's geven. VAN VLECK (V13) toonde aan, dat wanneer het ion omgeven is door 6 watermoleculen (of negatieve ionen), zoals hier het geval is, het enkelvoudige niveau het laagste zal zijn. Dit niveau heeft natuurlijk nog de viervoudige spinontaarding ($S = 3/2$). Daar de STARKsplitsing tamelijk groot is (van de orde 10000 cm^{-1} , vglk. SCHLAPP en PENNEY (S4)), gedraagt het Cr^{+++} -ion zich in het kristal in eerste benadering als een vrije spin $S = 3/2$. Het baanmoment is door het STARKEffect onwerkzaam gemaakt. Zo beschouwd, berekent men een magnetonengetal $p = 3,87$, wat dus zeer bevredigend met het experiment overeenkomt. De wet van CURIE gaat tot ver beneden 1° op voor dit zout (vglk. ook H4). Door de spin-baankoppeling kan het elektrische veld ook invloed op de spin uitoefenen. Een zuiver kubisch veld kan geen verdere splitsing van het grondniveau veroorzaken (SCHLAPP en PENNEY (S6) en BROER (B4)). Afwijkingen van kubische symmetrie kunnen echter het viervoudige niveau in twee dubbele niveau's splitsen, wat dan ook gebeurt, in overeenstemming met het theorema van JAHN en TELLER (J1, V4). Deze splitsing is echter klein (in CrK-aluin bijv. $= 0.18 \text{ cm}^{-1}$).

Door de tamelijk grote magnetische verdunning is de magnetische wisselwerking tussen de Cr^{+++} -ionen tamelijk klein. Uit magnetonengetal (3,87), moleculairgewicht (499,4) en dichtheid (1,83) vinden we voor $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ per cm^3 : $\rho = 0,0068^\circ\text{K}$ ($1,856^\circ\text{K}$ per gramion) en dus $\tau = 0,0204^\circ\text{K}$. Nemen we Q weer 14,5, dan volgt uit formule (2.22): $b_{\text{magn}} = 8,38 \cdot 10^4$ erg. graad per gramion. Hieruit volgt $\frac{b_{\text{magn}}}{C} = 4,52 \cdot 10^4 \text{ } \phi^2$, $H_h = 213 \text{ } \phi$ en $H_1 = H_h \sqrt{2} = 301 \text{ } \phi$. Dit wat betreft de bijdrage van de magnetische wisselwerking tot de soortelijke warmte van het spinsysteem.

De bijdrage tot de soortelijke warmte geleverd door bovenbedoelde kleine STARKsplitsing δ wordt gegeven door $b_{\text{el}} = \frac{1}{4} \left(\frac{\delta}{K}\right)^2 \cdot R$ erg. graad per gramion, of wel $2,08 \cdot 10^7 \left(\frac{\delta}{K}\right)^2$ erg. graad per gramion.

Wat betreft de kernspin het volgende. De kernlading $Z = 24$. Volgens NIER (N1) komen in natuurlijk Cr de volgende isotopen voor: A = 50 (4,49%), 52 (83,78%), 53 (9,43%) en

54 (2,30%). Alleen voor A = 53 verwachten we een kernspin $\neq 0$. Hoe groot deze is, is mij echter niet bekend. De $\frac{b}{c}$ tengevolge van de magnetische wisselwerking en een STARKsplitsing δ is dus volgens het bovenstaande voor K Cr-aluin:

$$\frac{b}{c} = \left\{ 0,0452 + 11,2 \left(\frac{\delta}{k} \right)^2 \right\} \cdot 10^6 \vartheta^2 \quad (5.1)$$

Onderstaande tabel geeft een overzicht van de door andere auteurs gevonden $\frac{b}{c}$ -waarden voor K Cr-aluin.

Tabel 5.1

auteurs	methode	T	$\frac{b}{c}$	Literatuur
L.J.F.BROER	dispersie	77°;90°	0,65.10 ⁶	B1
O.STARR	dispersie	77°	0,64.10 ⁶	S5
L.J.DIJKSTRA c.s.	absorptie	77°;90°	0,65.10 ⁶	D1, G5
F.K.DUPRÉ	disp.en abs.	2,0°;3,5°	0,80.10 ⁶	D3
H.B.G.OASIMIR c.s.	disp.en abs.	2,0°	0,80.10 ⁶	C5
D.BIJL	disp.en abs.	1°-4°	0,81.10 ⁶ 0,75.10 ⁶ 0,75.10 ⁶	B9
D.DE KLERK	adiab.demagn.	0,03°-0,9°	0,86.10 ⁶ 0,82.10 ⁶ 0,75.10 ⁶	K9
F.H.KEESOM	soortelijke warmte	0,2°-0,8°	0,79.10 ⁶	K10

Niet in de tabel opgenomen is de waarde $0,45 \cdot 10^6$, opgegeven door KÜRTI en SIMON (H1), daar deze waarde is berekend uit adiabatische demagnetisatie experimenten met behulp van de theorie van HEBB en PURCELL in een temperatuurgebied, waar volgens DE KLERK (K9) deze theorie niet meer van toepassing is. Bij de bespreking van onze meetresultaten zullen we nog op deze tabel terugkomen, terwijl dan tevens enkele recente metingen van paramagnetische resonantie-absorptie met cm-golven ter sprake zullen komen.

5.1. Dispersiemetingen aan $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Het gebruikte praeparat was verkregen uit materiaal van Brocades en Stheeman "purissimum" door omkristalliseren en bestond uit stukjes met afmetingen van 2 à 3 mm. De gebruikte hoeveelheid was ca. 15 g. De metingen zijn verricht in het waterstofgebied bij 20,4°K, in het heliumgebied bij 4,225°K en bij 1,96°K. Bij deze 3 temperaturen zijn een groot aantal waarnemingsreeksen gedaan bij frequenties van 0,226 tot 11,4 MHz. Een samenvatting van de meetresultaten vindt men in tabel (5.2) en figuur 5.1. Bij de frequenties beneden 1 MHz zijn geen correcties

aangebracht voor een frequentieverandering tengevolge van het electrische wisselveld. Bij de hoogste frequenties zijn kleine correcties aangebracht, en wel zodanig, dat we in de hoogste velden H_c hetzelfde vinden als bij de lage frequenties in dezelfde velden. De metingen bij 1,5 MHz en bij lagere frequenties kunnen goed beschreven worden met de formule

$$\frac{\chi'}{\chi_0} = \frac{1}{1 + \left(\frac{H_c}{H_h}\right)^2} \quad (5.2)$$

met $H_h = 890 \text{ } \phi$. Formule (5.2) komt overeen met formules (2.38) en (2.43) als $\nu \rho_r \gg 1$. We concluderen dus, dat bij waterstof- en heliumtemperaturen de relaxatieconstante $\rho_r \gg 5 \cdot 10^{-6} \text{ sec}$. is. Uit de zo dadelijk te bespreken absorptiemetingen blijkt in overeenstemming hiermede, dat ρ_r bij $20,4^\circ \text{K}$ ongeveer $2 \cdot 10^{-4} \text{ sec}$. is. Wat betreft de hoogste frequenties 6,88 en 11,4 MHz doet zich een onverwacht verschijnsel voor. Terwijl in velden $H_c > 600 \text{ } \phi$ formule (5.2) blijft gelden, treedt in velden H_c beneden $600 \text{ } \phi$ een nieuw dispersiegebied op. De χ' zakt beneden de waarde van χ_0 volgens formule (2.43). Bezien we bijvoorbeeld het verloop van $\frac{\chi'}{\chi_0}$ als functie van de frequentie ν bij $H_c = 320 \text{ } \phi$ en

$T = 20,4^\circ \text{K}$, dan zien we het volgende (vglk. fig.5.2). Bij lage frequenties is $\frac{\chi'}{\chi_0} = 1$. Dan komt het normale rooster-dispersiegebied (bij $\approx 10^4 \text{ Hz}$), waarbij $\frac{\chi'}{\chi_0}$ tot ongeveer 0,89 zakt (overeenkomende met de adiabatische susceptibiliteit van het spinsysteem volgens de theorie van par.2.5 met $H_h = 890 \text{ } \phi$). Men zou nu verwachten, dat $\frac{\chi'}{\chi_0}$ verder constant bleef tot het gebied waar

spinabsorptie, paramagnetische resonantieverschijnselen, een rol kunnen gaan spelen ($\sim 10^9 \text{ } \text{à} \text{ } 10^{10} \text{ Hz}$). Wij vinden echter een tweede dispersiegebied bij ongeveer 10^7 Hz . Dit is het eerste en tot dusver enige geval waarin een dergelijk verschijnsel is waargenomen. Deze dispersie is voor de 3 temperaturen waarbij gemeten is dezelfde. Het is dus niet waarschijnlijk, dat we hier met een tweede spinrooster-relaxatie te doen hebben. Het feit, dat formule (2.43) goed klopte voor het eerste dispersiegebied, wees hier ook al op. Er bestaat dus blijkbaar in het spinsysteem zelf een relaxatietijd van de orde van 10^{-7} sec . Bij hogere T , waar de roosterrelaxatie in hetzelfde frequentiegebied optreedt als dit nieuwe relaxatieverschijnsel, kan dit verschijnsel invloed gehad hebben op de interpretatie van de gemeten dispersie en absorptie. Het is mogelijk, dat de lage waarden voor $\frac{b}{c}$ gevonden bij 77° en 90°K (zie tabel 5.1) hiermee samenhangen. De andere waarden in de tabel kloppen vrij goed met de hier gevonden waarde van $H_h = 890 \text{ } \phi$ ($\frac{b}{c} = 0,79 \cdot 10^6 \text{ } \phi^2$). Een ander verschijnsel uit oude metingen, dat met dit nieuwe verschijnsel kan samenhangen, is het feit dat DIJKSTRA (D1) bij K Cr-aluin een sterke afhankelijkheid van ρ_s van H_c vond, iets wat bij geen enkel ander zout is gevonden. Hierop komen we bij de bespreking van de absorptiemetingen uitvoeriger terug. Verder is het gedrag van K Cr-aluin in cm-golven bij paramagnetische resonantie zeer interessant.

Onderschrift tabel 5.2

$\frac{\chi'}{\chi_0}$ voor een kristalpoeder van K Cr-aluin. Bij elke frequentie en waarde van H_c heeft het eerst gegeven getal betrekking op de meting bij $1,96^\circ\text{K}$, het tweede op $4,225^\circ\text{K}$ en het derde op $20,4^\circ\text{K}$. Geen waarneming is aangegeven met een streepje. De laatste kolom geeft de te verwachten waarde van $\frac{\chi'}{\chi_0}$ volgens formule (5.2) met $H_h = 890 \phi$ ($\frac{b}{c} = 0,79 \cdot 10^6 \phi^2$).

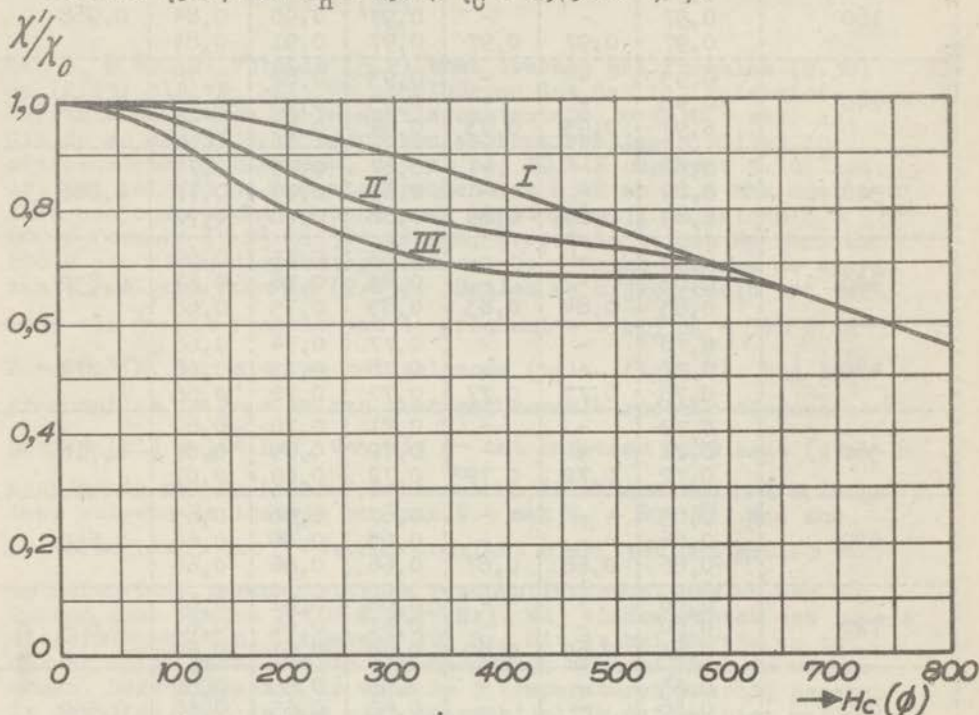


Fig.5.1. $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. $\frac{\chi'}{\chi_0}$ bij $20,4^\circ\text{K}$, $4,225^\circ\text{K}$ en $1,96^\circ\text{K}$ gemeten bij de frequenties 11,4 MHz (onderste curve), 6,88 MHz (middelste curve) en 0,226 MHz (bovenste curve) als functie van H_c .

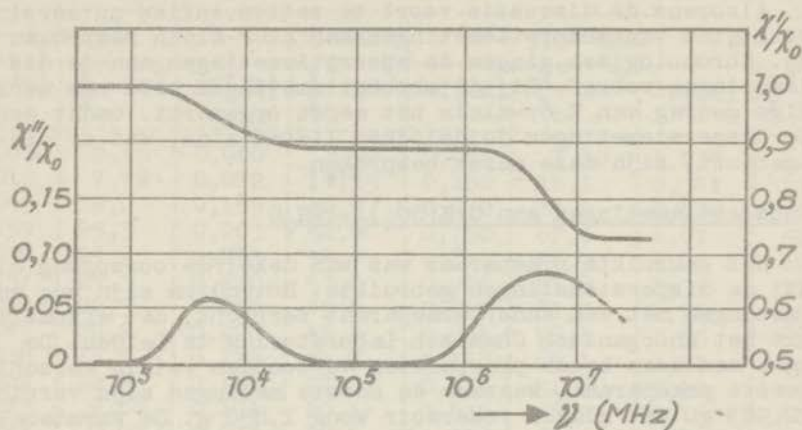


Fig.5.2. $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. $\frac{\chi'}{\chi_0}$ en $\frac{\chi''}{\chi_0}$ bij $20,4^\circ\text{K}$ als functie van de frequentie gemeten bij $H_0 = 320 \text{ \AA}$.

Volgens BLEANEY (B8) zijn er beneden ongeveer 100°K twee splitsingen, één van $0,270 \text{ cm}^{-1}$ en één van $0,15 \text{ cm}^{-1}$. De Cr^{+++} -ionen vertonen dus blijkbaar niet alle dezelfde splitsing! Misschien staat het nieuwe relaxatieverschijnsel in verband met energieuitwisseling tussen deze 2 groepen van ionen. Ook bij $(\text{NH}_4)\text{Cr}$ -aluin, waaraan wij niet gemeten hebben, vindt BLEANEY twee splitsingen. Bij Rb- en Cs-Cr-aluin is er slechts één splitsing. Onze metingen wijzen bij deze twee stoffen ook niet op iets bijzonders (vglk. par.5.3 en 5.4). Het zou dus nog wel de moeite waard zijn ook bij $(\text{NH}_4)\text{Cr}$ -aluin naar deze nieuwe relaxatie te zoeken. Opgemerkt zij nog, dat de dubbele splitsingen alleen optreden beneden het overgangspunt bij 80 à 100°K , dat ook reeds door GUILLIEN was gevonden (G4). De splitsing, die volgens formule (5.1) uit de door ons gevonden waarde $\frac{b}{c} = 0,79 \cdot 10^6 \text{ \AA}^2$ volgt, is $\frac{b}{c} = 0,258^\circ\text{K}$, of wel $0,18 \text{ cm}^{-1}$. Om de gevonden $\frac{b}{c}$ uit het bestaan van twee splitsingen te verklaren, zoals BLEANEY vindt, zou men moeten aannemen, dat ongeveer 80% van de Cr^{+++} -ionen de splitsing $0,15 \text{ cm}^{-1}$ heeft en ongeveer 20% de splitsing $0,27 \text{ cm}^{-1}$. Volgens BLEANEY is de intensiteit van de resonanties echter zodanig, dat om deze te verklaren beide soorten splitsingen ongeveer evenveel moeten voorkomen. Tenslotte kunnen we nog wijzen op het merkwaardige verloop van de entropie van K Cr-aluin bij zeer lage temperaturen, zoals gevonden door DE KLERK (K9). Bij ongeveer $0,01^\circ\text{K}$ varieert de entropie slechts zeer weinig met de temperatuur. Dit is niet zo verwonderlijk, men is daar blijkbaar tussen de soortelijke-warmte-piek t.g.v. de elektrische splitsing en die t.g.v. de magnetische wisselwerking in. Merkwaardig is echter, dat de waarde van de entropie in dit constante gedeelte niet klopt met wat men zou verwachten (Rln2) doch lager is. Een verband tussen dit verschijnsel en het hierboven besprokene is echter niet evident.

Alvorens de discussie voort te zetten, zullen nu eerst de resultaten van absorptiemetingen aan K Cr-aluin besproken worden. Chronologisch gingen de absorptiemetingen aan de dispersiemetingen vooraf. Bij de absorptiemetingen werd het merkwaardige gedrag van K Cr-aluin het eerst opgemerkt. Omdat echter de dispersiemetingen duidelijker lieten zien, wat er precies gebeurt, zijn deze eerst besproken.

5.2. Absorptiemetingen aan $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Het gebruikte praeparaat was van dezelfde oorsprong als het bij de dispersiemetingen gebruikte. Bovendien zijn nog enkele metingen met een ander praeparaat verricht, dat afkomstig was uit het Anorganisch Chemisch Laboratorium te Leiden. De metingen aan deze beide praeparaten vertoonden weinig verschil. Het eerste praeparaat, waarmee de meeste metingen zijn verricht, woog 2,983 g. Het glazen reservoir woog 1,850 g. De warmtecapaciteit bij 20,4°K was 0,320 J/graad en bij 14,3°K 0,181 J/graad.

De meetresultaten bij 20,4°K vindt men in tabel (5.3) in de kolommen ΔT . In figuur (5.3) ziet men de gemeten temperatuurstijgingen ΔT uitgezet tegen het constante veld H_0 voor het geval van de metingen bij 5,30 MHz. De hoge piek bij lage velden is de absorptie t.g.v. het nieuwe relaxatieverschijnsel. De evenredigheid van de warmteontwikkeling met het kwadraat van de amplitude van het wisselveld H_0 is gecontroleerd bij 5,30 MHz en $H_0 = 320 \phi$. Gemeten werd met $H_0 = 10 \phi, 12 \phi, 16 \phi$ en 20ϕ . De gemeten ΔT (omgerekend op 10 sec. stooktijd) was respectievelijk 0,230; 0,339; 0,590 en 0,926°K. Dit vermenigvuldigd met respectievelijk $(\frac{20}{10})^2, (\frac{20}{12})^2, (\frac{20}{16})^2$ en $(\frac{20}{20})^2$ geeft 0,920; 0,942; 0,921 en 0,926°K. Aangezien de meetnauwkeurigheid niet beter is dan 1 à 2%, is hiermee binnen de meetfouten het kwadratisch verloop met H_0 bevestigd. Behalve ΔT vindt men in tabel (5.3) ook de hieruit berekende waarden voor χ''/χ_0 aangegeven (in %). Deze berekening is geschied met de formule (3.7'):

$$W = \pi \nu \chi_g'' \cdot H_0^2 \cdot g \cdot t \quad (5.3)$$

waarin g het gewicht van het gebruikte praeparaat is, t de stooktijd, H_0 de amplitude van het wisselveld en ν de frequentie. De warmteontwikkeling W is berekend uit ΔT en warmtecapaciteit. Voor χ_0 is de waarde $1,82 \cdot 10^{-4}$ (bij 20,4°K; bij 14,3°K $2,60 \cdot 10^{-4}$) gebruikt, die direct volgt uit de gegevens vermeld op blz. 58. De onzekerheid in de waarden van χ''/χ_0 is zeker van de orde van 5%, aangezien echter alle waarden door vermenigvuldiging met een constante factor (afgezien van de frequentie ν) uit de ΔT 's zijn berekend, zijn de onderlinge verhoudingen tot op 1 à 2% betrouwbaar.

In tabel (5.4) vindt men de overeenkomstige resultaten voor de temperatuur 14,3°K. Men ziet dat er, met uitzondering van de metingen bij hoge H_0 , waarover zo dadelijk meer, weinig verschil is met de metingen bij 20,4°K. Dit is dus een soortgelijk resultaat als bij de dispersiemetingen.

Tabel 5.3

$H_c(\varnothing)$	$\nu = 1,09 \text{ MHz}$		$\nu = 2,35 \text{ MHz}$		$\nu = 5,30 \text{ MHz}$		$\nu = 8,95 \text{ MHz}$	
	$\Delta T(^{\circ}\text{K})$	$\frac{\chi''}{\chi_0} \cdot 10^3$	$\Delta T(^{\circ}\text{K})$	$\frac{\chi''}{\chi_0} \cdot 10^3$	$\Delta T(^{\circ}\text{K})$	$\frac{\chi''}{\chi_0} \cdot 10^3$	$\Delta T(^{\circ}\text{K})$	$\frac{\chi''}{\chi_0} \cdot 10^3$
0	0,0050	2,15	0,020	3,99	0,085	7,50	0,239	12,5
80	0,018	7,72	0,072	14,35	0,182	16,1	0,341	17,8
160	0,045	19,2	0,185	36,9	0,442	39,0	0,618	32,6
240	0,059	25,3	0,263	52,4	0,758	67,0	1,01	52,8
280	0,058	24,9	0,273	54,4	0,871	76,9	1,20	62,8
320	0,057	24,5	0,270	53,8	0,926	81,8	1,39	72,7
360	0,052	22,3	0,250	49,8	0,917	81,0	1,56	81,6
400	0,047	20,2	0,228	45,4	0,884	78,1	1,65	86,3
480	0,036	15,5	0,179	35,7	0,748	66,1	1,51	79,0
560	0,029	12,4	0,137	27,3	0,586	51,8	1,28	66,9
640	0,023	9,88	0,101	20,1	0,432	38,2	1,16	60,6
720	0,021	9,02	0,078	15,6	0,358	31,6	0,858	44,9
800	0,019	8,16	0,065	13,0	0,302	26,7	0,709	37,1
1000	0,016	6,86	0,049	9,77	0,187	16,5	0,455	23,8
1200	0,015	6,44	0,042	8,37	0,138	12,2	0,341	17,8
1600	0,0137	5,88	0,036	7,18	0,111	9,81	0,211	11,0
2400	0,0117	5,02	0,024	4,78	0,065	5,74	0,107	5,60
3200	0,0104	4,46	0,0146	2,91	0,037	3,27	0,058	3,03
4000	0,0098	4,21	0,0101	2,01	0,014	1,24	0,021	1,10

Absorptiemetingen aan $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bij $20,4^{\circ}\text{K}$. In de kolommen ΔT staan de waargenomen temperatuurstijgingen t.g.v. een hoogfrequent wisselveld met een amplitude van $20,0 \varnothing$ gedurende 10 sec. Bij de metingen waren wisselveld en verwarmingstijd steeds zodanig gekozen, dat de temperatuurtoename ongeveer $0,1^{\circ}\text{K}$ bedroeg. Omrekening op $20,0 \varnothing$ en 10 sec. is geschied door aan te nemen dat de warmteontwikkeling evenredig met de tijd en met het kwadraat van de amplitude van het wisselveld is. In de kolommen χ'' staan de uit deze metingen berekende waarden van $\frac{\chi''}{\chi_0}$ volgens formule (5.3).

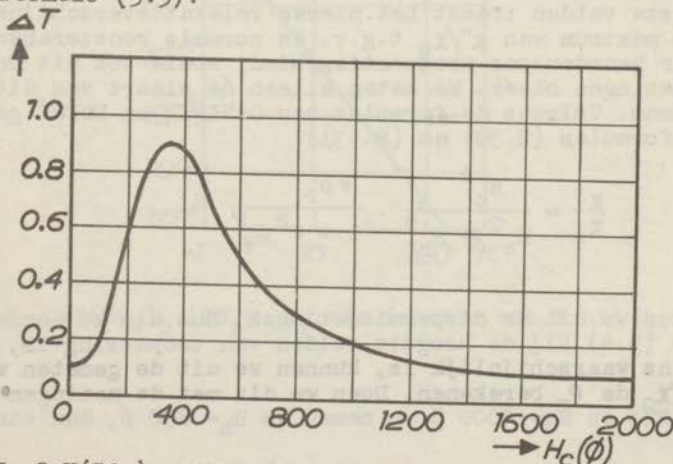


Fig. 5.3. $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Gemeten absorptie (ΔT) bij $20,4^{\circ}\text{K}$ en $5,30 \text{ MHz}$.

Tabel 5.4

$H_c (\text{Ø})$	$\nu = 1,07 \text{ MHz}$		$\nu = 2,37 \text{ MHz}$		$\nu = 5,30 \text{ MHz}$		$\nu = 9,00 \text{ MHz}$	
	$\Delta T (^\circ\text{K})$	$\frac{\chi''}{\chi_0} \cdot 10^3$	$\Delta T (^\circ\text{K})$	$\frac{\chi''}{\chi_0} \cdot 10^3$	$\Delta T (^\circ\text{K})$	$\frac{\chi''}{\chi_0} \cdot 10^3$	$\Delta T (^\circ\text{K})$	$\frac{\chi''}{\chi_0} \cdot 10^3$
0	0,0128	2,21	0,0525	4,1	0,220	7,7	0,60	12,3
80	0,039	6,8	0,180	14,1	0,475	16,6	0,83	17,1
160	0,107	18,5	0,477	37,3	1,18	41,2	1,54	31,7
240	0,144	25,0	0,667	52,1	2,14	67,6	2,55	52,5
280	0,143	24,8	0,696	54,4	2,23	78,0	3,05	62,7
320	0,142	24,5	0,687	53,7	2,34	81,8	3,54	72,7
360	0,130	22,5	0,636	49,7	2,31	80,8	3,96	81,4
400	0,116	20,1	0,581	45,4	2,23	78,0	4,21	86,5
480	0,088	15,3	0,466	36,4	2,11	66,7	3,85	79,1
560	0,070	12,2	0,355	27,7	1,66	52,4	3,27	67,2
640	0,055	9,6	0,268	20,9	1,10	38,5	2,88	59,2
720	0,039	6,7	0,190	14,8	0,884	30,9	2,08	42,8
800	0,035	6,1	0,180	14,1	0,704	24,6	1,70	35,0
1000	0,030	5,2	0,128	10,0	0,458	16,0	1,08	22,2
1200	0,0265	4,6	0,109	8,5	0,355	12,4	0,85	17,5
1600	0,0237	4,1	0,096	7,5	0,289	10,1	0,51	10,5
2400	0,0185	3,2	0,058	4,5	0,163	5,7	0,23	4,7
3200	0,0168	2,9	0,024	1,9	0,080	2,8	0,097	2,0
4000	0,0168	2,9	0,021	1,65	0,0286	1,0	0,049	1,0

Absorptiemetingen aan $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bij $14,3^\circ\text{K}$. Zie verder onderschrift tabel 5.3.

Beziet men χ''/χ_0 als functie van de frequentie bij constante H_c , dan ziet men bijv. bij $H_c = 160 \text{ Ø}$ een maximum bij ongeveer 3,7 MHz. Bij hogere velden verschuift dit maximum naar hogere frequenties, terwijl tevens het maximum hoger wordt. Boven $H_c = 400 \text{ Ø}$ ligt het maximum al boven onze hoogste meetfrequentie (9 MHz). Bij de hoogste velden neemt χ''/χ_0 juist af met toenemende frequentie. We interpreteren deze feiten nu als volgt. In de hoogste velden treedt het nieuwe relaxatieverschijnsel niet op. Het maximum van χ''/χ_0 t.g.v. de normale roosterabsorptie ligt ver beneden ons frequentiegebied, zoals ook uit onze dispersiemetingen bleek. We meten alleen de staart van dit absorptiemaximum. Volgens de formules van CASIMIR en DUPRÉ geldt (vglk. formules (2.39) en (2.43))

$$\frac{\chi''}{\chi_0} = \frac{H_c^2}{H_c^2 + H_h^2} \cdot \frac{\nu \rho_r}{1 + \nu^2 \rho_r^2} \quad (5.4)$$

H_h kennen we uit de dispersiemetingen, dus als we aannemen, dat formule (5.4) bij de hoogste velden van toepassing is, hetgeen alleszins waarschijnlijk is, kunnen we uit de gemeten waarden van χ''/χ_0 de ρ_r berekenen. Doen we dit met de metingen bij ongeveer 1 MHz en $H_c = 4000 \text{ Ø}$ en nemen we $H_h = 890 \text{ Ø}$, dan vinden we bij

20,4°K $\rho_r = 2,1 \cdot 10^{-4}$ sec.
 en bij 14,3°K $\rho_r = 3,1 \cdot 10^{-4}$ sec.

In tabel (5.5) en fig.(5.4) zijn alle tot dusver gemeten waarden van ρ_r bij verschillende temperaturen verzameld, waaruit men ziet, dat bij Cr-aluin ρ_r regelmatig toeneemt met afnemende T. Ruwweg kan men zeggen dat ρ_r evenredig is met T^{-3} tussen 90° en 2°K.

Tabel 5.5

T (°K)	ρ_r (sec)	Bron
1,95	$4,8 \cdot 10^{-2}$	B9
2,20	$3,8 \cdot 10^{-2}$	
2,58	$2,5 \cdot 10^{-2}$	
3,00	$1,7 \cdot 10^{-2}$	
4,04	$7,4 \cdot 10^{-3}$	
14,3	$3,1 \cdot 10^{-4}$	par. 5.2
20,4	$2,1 \cdot 10^{-4}$	
77	$2,8 \cdot 10^{-6}$	B11, G5
90	$2,0 \cdot 10^{-6}$	

De roosterrelaxatieconstante ρ_r als functie van de temperatuur T bij $H_c = 4000 \text{ } \phi$.

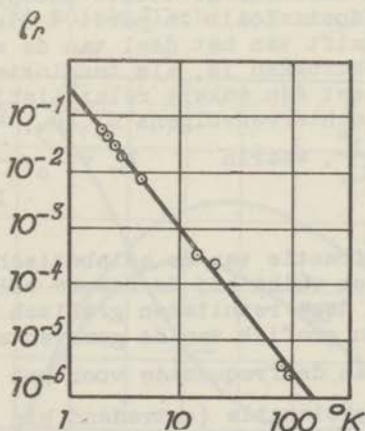


Fig.5.4. $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. ρ_r als functie van T bij $H_c = 4000 \text{ } \phi$

Uit de metingen bij $H_c = 0$ kan met de formule

$$\frac{\chi''}{\chi_0} = \rho_s \cdot \nu \quad (5.5)$$

(vergelijk formule (4.2)) de waarde van ρ_s berekend worden. We gebruiken hiervoor de metingen bij de hoogste frequentie, aangezien daar χ'' het grootst is. Bij lagere frequenties gaat χ'' niet lineair met ν naar beneden, maar langzamer. Een dergelijk gedrag wordt meestal gevonden bij de spinabsorptie bij lage frequenties; er zijn blijkbaar ook verliezen, die minder sterk met de frequentie toenemen dan de zuivere spinabsorptie. Met behulp van formule (5.5) vinden we nu voor ρ_s

bij 20,4°K	1,40.10 ⁻⁹ sec.
en bij 14,3°K	1,37.10 ⁻⁹ sec.

Zoals men ziet, is ρ_s niet afhankelijk van T, zoals men ook verwacht zou. De hier gevonden waarde is iets lager dan de vroeger gevonden van 1,60.10⁻⁹ sec. (VOLGER, DE VRIJER en GORTER (V8)), doch ligt daardoor dichter bij de theoretische waarde van BROER (B5): 0,90.10⁻⁹ sec.

Vervolgens kunnen we trachten ook aan het nieuwe relaxatieverschijnsel een relaxatietijd toe te kennen, die we ρ_3 zullen noemen. Het ligt voor de hand, daar waar een maximum van $\frac{\chi''}{\chi_0}$ (als functie van ν) optreedt, ρ_3 als $\frac{1}{\text{frequentie van maximum}}$ te definiëren. Daar waar $\frac{\chi''}{\chi_0}$ ook bij de hoogste meetfrequentie nog toeneemt, zullen we extrapoleren, aannemende dat $\frac{\chi''}{\chi_0}$ volgens een WAGNER-DEBIJÉ-kromme verloopt. Vervolgens is ook van belang te weten een hoe groot deel van de totale susceptibiliteit χ_0 aan deze relaxatie meedoet. Zoals in par.1.4 bleek, is χ'' in het maximum juist de helft van het deel van de susceptibiliteit, dat bij de relaxatie betrokken is, als tenminste de relaxatie volgens WAGNER-DEBIJÉ met één enkele relaxatietijd verloopt. In tabel (5.6) vindt men achtereenvolgens H_c , ρ_3 , $\frac{2\chi''}{\chi_0}$ in het maximum en tenslotte nog $\frac{2\chi''}{\chi_{\infty}}$, waarin $\chi_{\infty} = \chi_0 \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{H_c}{H_h}\right)^2}$.

Dit laatste is dus de fractie van de adiabatische susceptibiliteit van het spinsysteem welke bij de nieuwe relaxatie betrokken is. Figuur (5.5) stelt deze resultaten grafisch voor. Figuur (5.2) geeft als voorbeeld een grafiek van de gemeten waarden van $\frac{\chi'}{\chi_0}$ en $\frac{\chi''}{\chi_0}$ als functie van de frequentie voor het geval $H_c = 320 \text{ } \phi$. De normale rooster-spinrelaxatie (optredend bij $\approx 2.10^{-4}$ sec) en het nieuwe relaxatieverschijnsel (bij $\approx 2.10^{-7}$ sec) komen hier duidelijk tot uitdrukking.

Nu de waargenomen verschijnselen zijn beschreven, zullen we eerst vroegere metingen van paramagnetische relaxatie in Cr K-aluïn nog eens nader beschouwen. Bezien we eerst tabel (5.1). De overeenstemming met de door ons gevonden waarden van $\frac{b}{c}$ ($0,79.10^6 \text{ } \phi^2$)

Tabel 5.6

$H_c(\phi)$	ρ_3 (sec)	$2 \frac{\chi''}{\chi_0} \cdot 10^3$	$2 \frac{\chi''}{\chi_\infty} \cdot 10^3$
80	-	26	26
160	$0,27 \cdot 10^{-6}$	84	85
240	$0,23 \cdot 10^{-6}$	136	146
280	$0,21 \cdot 10^{-6}$	156	170
320	$0,17 \cdot 10^{-6}$	166	187
360	$0,14 \cdot 10^{-6}$	170	197
400	$0,104 \cdot 10^{-6}$	170	204
480	$0,077 \cdot 10^{-6}$	164	212
560	$0,056 \cdot 10^{-6}$	148	207
640	$0,050 \cdot 10^{-6}$	126	192
720	$0,058 \cdot 10^{-6}$	100	165
800	$0,069 \cdot 10^{-6}$	80	145
1000	$0,083 \cdot 10^{-6}$	50	113

Relaxatietijd ρ_3 van het nieuwe relaxatieverschijnsel in $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (in sec), deel van de totale susceptibiliteit, dat aan deze relaxatie deelneemt en het hiermee corresponderende deel van de adiabatische spinsusceptibiliteit.

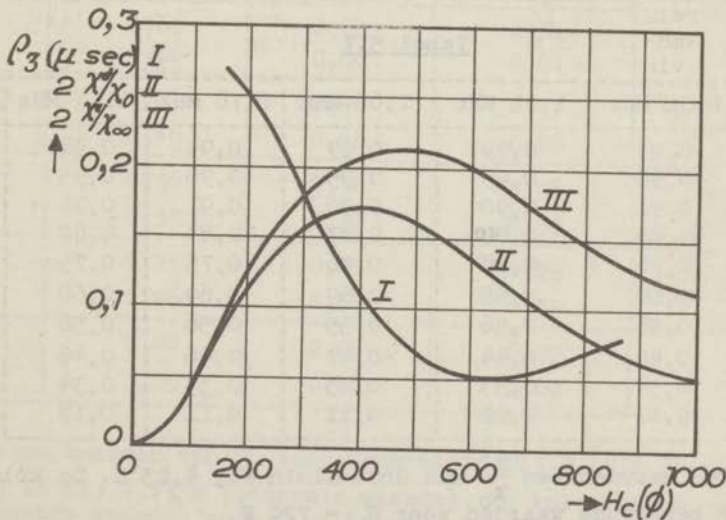


Fig. 5.5

is zeer goed te noemen. Alleen de metingen bij vloeibare-lucht-temperaturen geven een lagere $\frac{b}{c}$ te zien. Misschien wordt dit veroorzaakt door het door ons gevonden relaxatieverschijnsel. In het vloeibare-lucht-gebied is namelijk de spin-roosterrelaxatietijd van dezelfde orde van grootte als ρ_3 , zodat de twee dispersiegebieden niet meer zo duidelijk gescheiden zullen zijn.

De $\frac{x'}{x_0}$ zal dus sneller afnemen met toenemende H_c dan hij zou doen tengevolge van de spin-roosterrelaxatie alleen. Dit heeft tot gevolg dat $\frac{b}{c}$ schijnbaar lager is. Overigens heeft Cr K-aluin een overgangspunt in het vloeibare-lucht-gebied (vglk. GUILLIEN (G4)), zodat men met metingen in dit gebied zeer voorzichtig moet zijn. De absorptiemetingen van DIJKSTRA (D1) vertonen verder als eigenaardigheid een sterke toename van ρ_3 met H_c . Dit was tot dusverre tamelijk raadselachtig, te meer daar VOLGER, DE VRIJER en GORTER (V8) bij hogere frequenties niet iets dergelijks vonden. In het licht van onze metingen is het echter duidelijk, dat we hier te doen hebben met het nieuwe absorptieverschijnsel. Doordat de ρ_r echter van dezelfde orde als ρ_3 is, is bij hogere velden H_c de normale roosterabsorptie veel groter dan de ρ_3 -absorptie, zodat het gedrag van Cr K-aluin bij DIJKSTRA's metingen verder volkomen normaal leek.

5.3. CrCs-aluin

Aan een praeparaat van 8,12 gr $\text{CrCs}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ afkomstig van het Anorganisch Chemisch Laboratorium te Leiden werden metingen van x' verricht bij 20,4°K en 4,23°K. De resultaten zijn vervat in tabel 5.7. Een verschijnsel als bij Cr K-aluin doet zich bij de gebruikte frequenties niet voor. Het halfwaarde veld H_h is ongeveer 720 ϕ . Dus $\frac{b}{c} = 0,52 \cdot 10^6 \phi^2$. Met behulp van formule (5.1) vinden we hier uit voor de splitsing $\frac{\delta}{k} = 0,205^\circ\text{K}$. BLEANEY (B8) vond uit zijn paramagnetische resonantiemetingen 0,19°K.

Tabel 5.7

H_c (ϕ)	0,51 MHz	1,01 MHz	1,60 MHz	6,78 MHz	11,4 MHz	theor.
80	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98	0,99
160	0,96	0,95	0,95	0,96	0,95	0,96
240	0,91	0,90	0,90	0,91	0,91	0,91
320	0,83	0,82	0,83	0,84	0,82	0,83
400	0,76	0,76	0,76	0,75	0,75	0,76
480	0,68	0,68	0,69	0,69	0,68	0,68
640	0,56	0,56	0,55	0,56	0,56	0,56
800	0,46	0,44	0,47	0,46	0,46	0,45
1000	0,34	0,33	0,33	0,33	0,34	0,34
2000	0,11	0,12	0,11	0,11	0,12	0,11

De gemeten waarden van $\frac{x'}{x_0}$ aan CrCs-aluin bij 4,23°K. De kolom theor. geeft de berekende waarden voor $H_h = 720 \phi$.

5.4. CrRb-aluin

Analoge metingen werden gedaan aan 5,8 gram CrRb(SO₄)₂·12H₂O, eveneens afkomstig van het Anorganisch Chemisch Laboratorium van de Rijksuniversiteit te Leiden, en wel bij 4,23°K en 2,05°K. De resultaten vindt men in tabel (5.8). Ook hier vinden wij bij alle gebruikte frequenties een verloop van $\frac{\chi'}{\chi_0}$ met H_c in overeenstemming met de theorie van CASIMIR en DUPRÉ, en wel met een halfwaarde veld H_h van 600 ϕ . Dus $\frac{b}{c} = 0,36 \cdot 10^6 \phi^2$ en volgens formule (5.1): $\frac{\delta}{k} = 0,17^\circ\text{K}$. BLEANEY (B8) vond 0,16°K.

Tabel 5.8

H _c (ϕ)	1,60 MHz	6,80 MHz	11,4 MHz	theor.
80	0,98	0,98	0,98	0,98
	0,98	0,97	0,98	
160	0,93	0,93	0,93	0,93
	0,93	0,93	0,94	
240	0,86	0,86	0,86	0,86
	0,86	0,85	0,87	
320	0,77	0,76	0,77	0,77
	0,76	0,76	0,77	
400	0,68	0,69	0,68	0,68
	0,68	0,69	0,69	
480	0,60	0,60	0,61	0,60
	0,61	0,60	0,61	
640	0,47	0,46	0,47	0,47
	0,46	0,46	0,46	
800	0,36	0,36	0,36	0,36
	0,35	0,37	0,37	
1000	0,25	0,25	0,25	0,25
	0,26	0,24	0,25	
2000	0,09	0,09	0,09	0,09
	0,09	0,08	0,09	

De gemeten waarden van $\frac{\chi'}{\chi_0}$ voor CrRb-aluin bij 2,05°K (bovenste waarde) en bij 4,23°K (onderste waarde). De kolom theor. geeft de berekende waarden voor H_h = 600 ϕ .

5.5. Metingen aan twee enkelkristallen van Cr K-aluin

Cr-aluin bestaat uit kubische kristallen. De elementaire cel bevat 4 Cr-ionen. Elk ion is het middelpunt van een octaëder van watermoleculen. Dit octaëder is iets gedeformeerd in de richting van een lichaamsdiagonaal van de elementaire cel, en wel voor elk van de 4 Cr-ionen in een andere lichaamsdiagonaal. Deze deformatie geeft de trigonale storing van het in hoofdzaak kubische veld ter plaatse van de Cr-ionen. Een uitvoerige beschrijving van de kristalstructuur vindt men bij BEEVERS en LIPSON (B10). Heeft men nu een enkelkristal van Cr-aluin, dan maakt elke van de drie 4-tallige assen een hoek van $54^{\circ}45'$ met elk van de 4 trigonale assen van het elektrische veld ter plaatse van de Cr-ionen. Dit zijn de drie enige richtingen ten opzichte waarvan alle Cr^{+++} -ionen van het kristal equivalent zijn. Uit een enkelkristal afkomstig uit het Anorganisch Chemisch Laboratorium te Leiden werd een balkje gezaagd van ongeveer 4 cm lang en ongeveer 0,8 x 0,8 cm doorsnede met de lengteas in de richting van een viertallige as. Uit een ander enkelkristal van dezelfde oorsprong werd een balkje gezaagd van ongeveer dezelfde afmetingen, maar nu met de lengteas evenwijdig aan een drietallige as. Van de vier Cr^{+++} -ionen in een elementaire cel is er dan één met z'n as van trigonale veldsymmetrie evenwijdig aan de lengte van het balkje. De andere drie assen van trigonale veldsymmetrie maken een hoek van $70^{\circ}30'$ met de lengteas van het balkje. Met deze twee enkelkristallen zijn nu metingen gedaan van $\frac{\chi}{\chi_0}$ met de magneetvelden evenwijdig aan de lengteas van de balkjes. De resultaten vindt men samengevat in tabel (5.9) en figuur (5.6). Zoals men ziet, is er quantitatief wel enig verschil, hoewel kwalitatief de verschijnselen dezelfde zijn als bij het kristalpoeder. De metingen met het eerste enkelkristal geven bij 6,88 en 11,4 MHz wat lagere waarden voor $\frac{\chi}{\chi_0}$ dan het poeder, de metingen met het tweede enkelkristal juist iets hogere. Het is niet zeker of dit alleen een verschil in relaxatietijd ρ_3 is, of dat ook het deel van χ_0 , dat aan de relaxatie deelneemt, verschillend is, of beide. Om dit na te gaan, zouden meer metingen, ook van χ'' , nodig zijn en er zouden metingen met één enkelkristal in verschillende richtingen gedaan moeten worden. In onze opstelling zou dit alleen mogelijk geweest zijn met een betrekkelijk klein kristal, waardoor de nauwkeurigheid gering geweest zou zijn, waarom geen verdere pogingen in deze richting zijn aangewend. Uit onze metingen kan eigenlijk niet met volkomen zekerheid geconcludeerd worden, dat er anisotropie is, omdat niet bekend is, hoeveel spreiding metingen met verschillende preparaten kunnen vertonen.

Tabel 5.9

$H_c (\text{K})$	$H_c // 4\text{-tallige as}$			$H_c // 3\text{-tallige as}$			Poeder		
	1,84MHz	6,88MHz	11,4MHz	1,84MHz	6,88MHz	11,4MHz	1,84MHz	6,88MHz	11,4MHz
80	0,99	0,97	0,89	0,99	0,98	0,96	0,99	0,98	0,95
160	0,97	0,90	0,77	0,96	0,93	0,90	0,97	0,90	0,84
240	0,93	0,84	0,72	0,93	0,88	0,83	0,93	0,83	0,76
320	0,90	0,79	0,69	0,89	0,84	0,78	0,89	0,79	0,72
400	0,83	0,74	0,66	0,83	0,80	0,74	0,83	0,75	0,68
480	0,77	0,72	0,65	0,77	0,75	0,70	0,77	0,73	0,67
560	0,71	0,69	0,64	0,72	0,71	0,68	0,72	0,69	0,67
640	0,66	0,66	0,63	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
720	0,60	0,60	0,61	0,60	0,60	0,60	0,60	0,61	0,60
800	0,55	0,55	0,55	0,56	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
1000	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44
1200	0,36	0,36	0,36	0,35	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
1600	0,24	0,24	0,24	0,23	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24

De gemeten waarden van $\frac{\chi'}{\chi_0}$ voor twee enkelkristallen van Cr K-aluin vergeleken met de resultaten voor een kristalpoeder. De gegeven getallen zijn gemiddelden van een aantal waarnemingsreeksen. De metingen zijn verricht bij 20,4°K en 14,3°K.

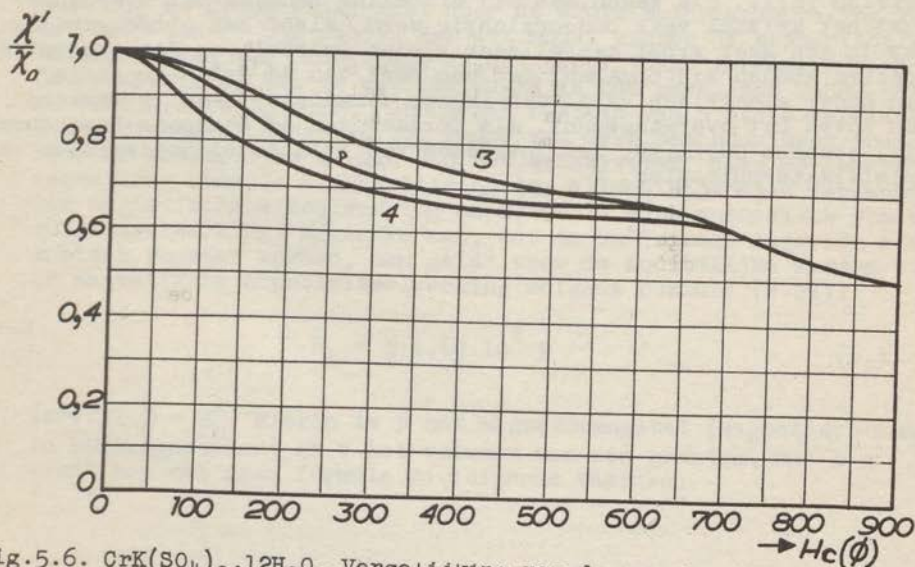


Fig. 5.6. $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Vergelijking van de gemeten waarden van $\frac{\chi'}{\chi_0}$ bij 20,4°K en 11,4 MHz voor een kristalpoeder (p) en voor twee enkelkristallen met het magnetveld evenwijdig aan resp. een 3-tallige (3) en een 4-tallige (4) as van kristalsymmetrie

5.6. Over mogelijke verklaringen van de verschijnselen

Samenvattend kan dus gezegd worden, dat het nieuwe relaxatieverschijnsel alleen bij Cr K-aluin is waargenomen, bij CrOs- en CrRb-aluin vinden we er geen spoor van. Parallel hiermee lopen de reeds eerder vermelde metingen in het cm-golfgebied. Bij CrOs- en CrRb-aluin is er normaal, zoals men verwachtten zou, slechts één splitsing. CrNH₄- en CrK-aluin vertonen daarentegen beneden ongeveer 80°K twee splitsingen. Het zou dus van belang zijn ook met CrNH₄-aluin paramagnetische dispersie en absorptiemetingen in het radiogebied te doen.

Het waargenomen gedrag van Cr K-aluin kan het eenvoudigst beschreven worden door te zeggen, dat er blijkbaar in velden $0 < H_c < 1000 \text{ } \emptyset$ bij frequenties vanaf $\sim 3 \text{ MHz}$ geen thermodynamisch evenwicht meer in het spinsysteem is. Een gedeelte van de spinsysteem-susceptibiliteit (vglk. tabel 5.6) (maximaal $\sim 21\%$ bij $480 \text{ } \emptyset$) stelt zich in met een karakteristieke tijd ρ_3 van de orde van 10^{-7} sec. (ρ_3 neemt af met toenemende H_c). Men zou zich, mede naar aanleiding van de cm-golf-gegevens, kunnen denken, dat er twee soorten Cr⁺⁺⁺-ionen in het kristal zijn met een iets verschillende splitsing. Elke soort Cr⁺⁺⁺-ionen vormt een spinsysteem, waarin de insteltijd voor thermodynamisch evenwicht zeer kort is. Energieuitwisseling tussen de beide spinsystemen is echter, afhankelijk van H_c , meer of minder moeilijk. Het is mogelijk, dat in deze richting de verklaring gevonden moet worden. Dat er twee soorten Cr⁺⁺⁺-ionen zijn, zou dan aan de kristalstructuur moeten liggen. Beneden het overgangspunt in het vloeibare-lucht-gebied zouden in CrK- en CrNH₄-aluin niet alle plaatsen voor Cr⁺⁺⁺ aequivalent zijn. Of er zouden twee soorten kristalletjes zijn met iets verschillende splitsing voor de Cr⁺⁺⁺-ionen. Dat er bij het overgangspunt iets gebeurt met de kristalstructuur, bewezen de waarnemingen van KRAUS en NUTTING (K11), die zagen, dat bij afkoeling beneden het overgangspunt het kristal vaak ondoorzichtig werd, alsof het uiteengevallen was in een zeer groot aantal zeer kleine kristallen. Uit absorptiespectra konden zij opmaken, dat een deel van de Cr⁺⁺⁺-ionen in een ander elektrisch veld (van lagere symmetrie) kwam te verkeren dan boven het overgangspunt. Als oorzaak van de overgang beschouwen zij, evenals GUILLIEN, het invriezen van rotatievrijheidsgraden van kristalwatermoleculen.

HOOFDSTUK VI. KOPER-AMMONIUMSULFAAT EN KOPERSULFAAT. DE INVLOED VAN KERNSPIN EN PLAATSRUILWISSELWERKING

6.0

Het Cu^{++} -ion heeft 27 electronen. De configuratie is (K en L schil geheel compleet) $3s^2, 3p^6, 3d^9$. De incomplete (1 electron missende) 3d schil veroorzaakt het magnetisch moment van het ion. Het grondniveau is $^2D_{5/2}$, dat wil dus zeggen, dat het baanmoment $L = 2$, het spinmoment $S = \frac{1}{2}$, terwijl het totale moment $J = 5/2$ is. Voor het vrije ion moet men op grond hiervan een magnetisch moment van 3,55 BOHRmagnetonen verwachten. Experimenteel vindt men in poeders van $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (H 5) en $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (H 6) echter slechts 1,90 BOHRmagnetonen. Hieruit blijkt, dat in deze zouten een deel van het moment is ingevroren door de invloed van het elektrische kristalveld. Was alleen een vrij spinmoment $\frac{1}{2}$ werkzaam, dan zou het moment 1,73 BOHRmagnetonen moeten zijn. Het baanmoment is dus niet geheel onwerkzaam gemaakt in deze zouten. Een theorie voor de STARKsplitsing in deze zouten is ontwikkeld door POLDER (P2), welke theorie de susceptibiliteitsmetingen, ook de anisotropie, kan verklaren. Toch zijn er de laatste tijd enige bedenkingen tegen POLDER's theorie gerezen, vooral in verband met de interpretatie van paramagnetische resonantiemetingen in cm-golven (zie bijv. Al). In overeenstemming met wat van de kristalstructuur bekend is, neemt POLDER aan, dat de eenheidscel 2 Cu^{++} -ionen bevat, en veronderstelt hij, dat beide zich in een veld van tetragonale symmetrie bevinden, waarvan de assen een zekere hoek met elkaar maken. Hij komt tot de conclusie, dat het grondniveau enkelvoudig is (afgezien van de KRAMERS-ontaaarding) en ongeveer 12000 cm^{-1} onder de andere niveau's ligt, die onderling enige duizenden cm^{-1} verschillen. Dat ondanks deze betrekkelijk grote splitsing de anisotropie en de invloed van het baanmoment nog zo groot zijn, komt door de grote spinbaankoppeling in het Cu^{++} -ion (-852 cm^{-1}). Met dit model kunnen de susceptibiliteitsmetingen van $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verklaard worden. Om de afwijking van de wet van CURIE in het geval van $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ te verklaren, suggereert POLDER het bestaan van niet te verwaarlozen plaatsruileffecten. Op grond van deze beschouwingen moet men voor de soortelijke warmte van het spinsysteem, daar er geen in aanmerking komende STARKsplitsing is, alleen bijdragen verwachten van magnetische wisselwerking en kernspin en eventueel ook plaatsruilwisselwerking. Nemen we aan, dat de Cu^{++} -ionen ongeveer een kubisch rooster vormen, dan geldt voor de soortelijke warmte t.g.v. de magnetische dipoolwisselwerking volgens formule (2.22):

$$H_h = \frac{p}{V} \cdot 1,62 \cdot 10^4 \phi \quad (6.1)$$

terwijl $\frac{p}{V} = H_h^2$. Hierin is p het magnetonengetal (magnetisch moment in BOHRmagnetonen) en V het volumen van een gramion. Met $p = 1,90$ vindt men met deze formule de volgende waarden:

Tabel 6.1

	$V(\text{cm}^3)$	$H_h(\text{\AA})$	$\frac{b}{c}(\text{\AA}^2)$
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	109	282	$7,95 \cdot 10^4$
$\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	197	156	$2,43 \cdot 10^4$
$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	206	152	$2,31 \cdot 10^4$
$\text{Cu}(5\%)$ $\text{Mg}(95\%)$ $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4120	7,5	56

Het laatste in tabel (6.1) genoemde zout is $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, waarin 95% van het Cu door Mg is vervangen. Mg^{++} is een niet magnetisch ion. Reeds vroeger is gebleken, dat de $\frac{b}{c}$ -waarden in koperkalium- en koperammoniumsulfaat veel groter zijn, dan men uit de magnetische wisselwerking berekent. DE KLERK (K12) vond voor koperkaliumsulfaat $H_h = 355 \text{\AA}$, BROER en KEMPERMAN (B12) vonden 345\AA . Dat wil dus zeggen, dat experimenteel de soortelijke warmte van het spinsysteem vijf maal zo hoog is als de theoretische waarde. Voor koperammoniumsulfaat zijn er metingen van DIJKSTRA (D1) ($H_h = 375 \text{\AA}$) en van BROER en KEMPERMAN (l.c.) (425\AA). Deze laatste waarde komt overeen met een soortelijke warmte van 7,5 maal de theoretische waarde. BROER en KEMPERMAN en ook DE KLERK wijzen er op, dat deze grote soortelijke warmte waarschijnlijk een gevolg is van plaatsruilwisselwerking, of beter van "super-exchange" (zie KRAMERS (K3)), dit is een plaatsruilwisselwerking door bemiddeling van aangeslagen toestanden van tussenliggende deeltjes (bijv. watermoleculen). GORTER heeft er echter op gewezen, dat ook de kernspin een bijdrage tot de soortelijke warmte kan leveren. De twee Cu-isotopen, waaruit natuurlijk Cu bestaat (70,1% met $A = 63$ en 29,9% met $A = 65$), hebben beide een kernspinmoment $I = 3/2$, zoals door RITSCHL (R2) uit spectroscopische metingen gevonden werd. Het magnetisch moment werd zeer nauwkeurig bepaald door POUND (P3) door meting van de kernresonantiefrequentie in een constant uitwendig veld. Hij vond van Cu^{63} 2,2265 en voor Cu^{65} 2,3847 kernmagneton. Had men alleen te doen met de wisselwerking tussen de electronenspin $S = \frac{1}{2}$ en het kernmoment $I = 3/2$, dan zouden er een vijfvoudig en een drievoudig niveau zijn (de beide momenten parallel of anti-parallel). Door de aanwezigheid van het baanmoment en elektrisch kristalveld wordt de situatie echter ingewikkelder. Hierdoor is berekening van de te verwachten splitsing zeer moeilijk (A1).

6.1. Metingen aan $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Er zijn metingen verricht van $\frac{x'}{x_0}$ aan een praeparaat van 21,27 gram. Het zout werd verkregen door uitkristalliseren uit een oplossing van aequivalente hoeveelheden koper- en ammoniumsulfaat van Schering-Kahlbaum (pro analysi). De gebruikte kristalletjes hadden afmetingen van ongeveer 1 mm. De resultaten van de metingen, bij helium- en waterstoftemperaturen, zijn samengevat in tabel (6.2). De metingen bij heliumtemperaturen verlopen volgens de formule

$$\frac{\chi'}{\chi_0} = \frac{H_h^2}{H_c^2 + H_h^2}$$

met $H_h = 430 \text{ } \emptyset$, waaruit blijkt dat de relaxatietijd ρ_r veel langer is dan 10^{-6} sec. Bij $20,4^\circ\text{K}$ is er wel enige dispersie in het gebruikte frequentiegebied. De waarnemingen kunnen verklaard worden met $H_h = 430 \text{ } \emptyset$ en een relaxatieconstante ρ_r van ongeveer $2 \cdot 10^{-6}$ sec. voor H_c van 0 tot $600 \text{ } \emptyset$ en een iets grotere ρ_r voor hogere H_c . De hier gevonden waarde van H_h is in goede overeenstemming met de reeds eerder genoemde waarde ($425 \text{ } \emptyset$) gevonden door BROER en KEMPERMAN bij vloeibare luchttemperaturen. De waarde $2 \cdot 10^{-6}$ sec. voor ρ_r bij $20,4^\circ\text{K}$ is niet erg nauwkeurig bepaald, omdat er geen metingen zijn gedaan beneden de frequentie $\frac{1}{\rho_r}$. In ieder geval is wel zeker, dat ρ_r bij $20,4^\circ\text{K}$ groter is dan in het vloeibare luchtgebied ($\approx 0,3 \cdot 10^{-6}$ sec), terwijl in het heliumgebied ρ_r nog weer groter is.

Tabel 6.2

H_c (\emptyset)	1,39°K		2,03°K	3,00°K	4,22°K	20,4°K		theor.
	6,88 MHz	1,84 MHz	1,84 MHz	1,84 MHz	1,84 MHz	6,88 MHz	0,62 MHz	
200	0,79	0,80	0,81	0,80	0,79	0,82	0,86	0,80
400	0,52	0,52	0,54	0,53	0,53	0,55	0,64	0,53
600	0,33	0,34	0,35	0,35	0,35	0,36	0,46	0,35
800	0,25	0,24	0,23	0,24	0,23	0,24	0,32	0,23
1000	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16	0,18	0,16
1600	0,07	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,07
2400	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
3200	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02

Gemeten waarden van $\frac{\chi'}{\chi_0}$ voor $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. De laatste kolom geeft de waarde van $\frac{H_h^2}{H_c^2 + H_h^2}$ voor $H_h = 430 \text{ } \emptyset$.

Zoals reeds vermeld, is de hier gevonden waarde van H_h ($430 \text{ } \emptyset$) veel hoger, dan uit de magnetische wisselwerking alleen verklaard kan worden. Super-exchange en kernspin zullen we als oorzaak hiervan beschouwen. In welke mate deze twee oorzaken tot de hoge spin-soortelijke warmte bijdragen, leert de volgende para-graaf.

6.2. Metingen aan verdund $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Om na te gaan welk deel van de soortelijke warmte van het spinsysteem van Cu-ammoniumsulfaat te danken is aan de kernspin, zijn vervolgens metingen gedaan aan een kristalpoeder van $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, waarin 95% van de Cu^{++} -ionen door Mg^{++} -ionen zijn vervangen. Deze mengkristallen zijn verkregen door kristallisatie uit een oplossing van Cu-sulfaat, Mg-sulfaat en (NH_4) -sulfaat van Schering-Kahlbaum (pro analysi). Door vergelijking van de paramagnetische susceptibiliteit met de susceptibiliteit van $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bleek de magnetische verdunning inderdaad 1/20 te zijn. Wat de Cu^{++} -ionen betreft, heeft dit verdunde zout dus een 20 x zo groot gramionenvolumen V als het onverdunde zout. De soortelijke warmte ten gevolge van magnetische wisselwerking neemt af bij verdunning met $\frac{1}{2}$, terwijl ook de soortelijke warmte ten gevolge van "super-exchange" snel met toenemende V zal afnemen. De soortelijke warmte ten gevolge van kleine splitsingen, zoals bijv. door de kernspin, zal echter niet afnemen bij verdunning (per ion gerekend). Nu eerst de resultaten van de metingen van $\frac{\chi}{\chi_0}$ voor het verdunde zout. De metingen zijn verricht bij 1,97°K en 1,72°K en met frequenties van 6,88 MHz en 1,84 MHz. Deze frequenties liggen boven het dispersiegebied. Uit de metingen kan H_n en dus ook $\frac{B}{C} = H_n^2$ direct bepaald worden. Door de grote magnetische verdunning is de correctie voor $\Delta\nu$ (frequentieverandering) ten gevolge van niet paramagnetische effecten hier relatief vrij groot. De aan te brengen correctie is bepaald door ook in grote velden H_c te meten, en te veronderstellen, dat $\frac{\chi_1}{\chi_0}$ daar 0 is. De resultaten van de metingen vindt men in tabel (6.3). We vinden dus een H_n van 140 ϕ . Rekent men met een magnetisch moment van het Cu^{++} -ion van 1,9 BOHRmagneton, dan volgt hieruit voor de soortelijke warmte per gramion: $1,06 \cdot 10^{-4} \frac{R}{T^2}$ (R is de gasconstante = $8,31 \cdot 10^7$ erg/graad) en voor de genoemde splitsing ten gevolge van de kernspin $\frac{\delta}{k} = 0,0213^\circ\text{K}$.

Met hetzelfde zout is hierna door PENROSE de paramagnetische resonantie in 3 cm golven gemeten. Bij deze metingen kwam bovengenoemde kernspinsplitsing zeer duidelijk tot uitdrukking. Mondeling deelde PENROSE mij mede, dat de door hem gevonden splitsing ongeveer $0,02 \text{ cm}^{-1} = 0,03^\circ\text{K}$ is met een nauwkeurigheid van ~ 50%. Door zijn voortijdig overlijden heeft PENROSE zijn metingen niet kunnen voltooien. (Vergelijk ook P4 en G6). Latere metingen van INGRAM (11) tonen aan, dat er behalve de magnetische kernspinsplitsing (die voor de twee isotopen ook nog iets verschillend is) ook een kleine splitsing ten gevolge van het elektrische kern-quadrupoolmoment is. Uit INGRAM's metingen berekent BLEANEY (B13) voor de soortelijke warmte bijdrage van deze splitsingen $1,2 \cdot 10^{-4} \frac{R}{T^2}$. Dit klopt dus vrij goed met de door ons gevonden waarde. BENZIE en COOKE (B14) vonden met dezelfde methode, als door ons gebruikt, ook ongeveer $1,1 \cdot 10^{-4} \frac{R}{T^2}$. Veronderstellen we nu, dat wat er van de soor-

Tabel 6.3

$H_c (\text{Ø})$	6,88 MHz			1,84 MHz			x'/x_0 theor.
	$\Delta\nu$	$\Delta\nu_{\text{gecorr.}}$	x'/x_0	$\Delta\nu$	$\Delta\nu_{\text{gecorr.}}$	x'/x_0	
0	44	22	1,00	28	12	1,00	1,00
50	41	19	0,86	27	11	0,92	0,88
100	36	14	0,64	24	8	0,67	0,64
150	32	10	0,45	21 ⁵	5 ⁵	0,46	0,46
200	29	7	0,32	20	4	0,33	0,33
250	27	5	0,23	19	3	0,25	0,24
300	26	4	0,18	18	2	0,17	0,18
400	24	2	0,09	17	1	0,08	0,11
500	24	2	0,09	17	1	0,08	0,08
600	23	1	0,05	17	1	0,08	0,05
800	23	1	0,05	16	0	0,00	0,03
1200	22	0	0,00	16	0	0,00	0,01
1800	22	0	0,00	16	0	0,00	0,00

Metingen van $\frac{x'}{x_0}$ voor het verdunde $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bij 1,97°K. $\Delta\nu$ is de gemeten frequentieverandering (in willekeurige eenheden). $\Delta\nu_{\text{gecorr.}}$ geeft de waarde na correctie voor de frequentieverandering van niet-magnetische oorsprong. De laatste kolom geeft de

waarde van $\frac{H_h^2}{H_c^2 + H_h^2}$ voor $H_h = 140 \text{ Ø}$.

telijke warmte van het spinsysteem overblijft, na aftrek van de magnetische wisselwerking en bovengenoemd kernspineffect, een gevolg is van "super-exchange", dan kunnen we de soortelijke warmte als volgt verdelen:

Kernspineffect	$1,1 \cdot 10^{-4} \frac{R}{T^2}$
Magnetische wisselwerking	$1,3 \cdot 10^{-4} \frac{R}{T^2}$
Super-exchange	$8,0 \cdot 10^{-4} \frac{R}{T^2}$
	<hr/>
	$10,4 \cdot 10^{-4} \frac{R}{T^2}$

6.3. Absorptie- en dispersiemetingen aan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

De metingen zijn gedaan met een kristalpoeder, bestaande uit kristalletjes met afmetingen van ongeveer 1 mm, afkomstig van DE HAEN. Voor de absorptiemetingen werd 3,75 g gebruikt. De warmtecapaciteit bij $20,4^\circ\text{K}$ (inclusief het glazen vaatje) was $0,13 \text{ J/graad}$. De resultaten van de absorptiemetingen (bij $20,4^\circ\text{K}$) zijn samengevat in tabel (6.4). Bij de hoogste gebruikte frequenties neemt χ'' ongeveer lineair met ν toe. Bij de laagste frequenties is er, speciaal in de hogere velden H_c , meer absorptie, dan men extrapolierend vanuit de hoge frequenties zou verwachten. De gemeten waarden van $\frac{\chi''}{\chi_0''}$ zijn alle klein (maximaal 5%). Uit dit alles volgt, dat we nog niet in het relaxatiegebied zijn; om daar te komen, zijn hogere meetfrequenties nodig. Wil men trachten de gemeten waarden op de gebruikelijke wijze als som van spin- en roosterrelaxatie op te vatten, dan blijkt het uit deze metingen niet goed mogelijk $\frac{b}{C}$ en ρ_r nauwkeurig vast te leggen. Met $\frac{b}{C} = 2 \cdot 10^7 \phi^2$ vindt men $\rho_r = 11 \cdot 10^{-9} \text{ sec.}$; met $\frac{b}{C} = 5 \cdot 10^7 \phi^2$ vindt men $\rho_r = 20 \cdot 10^{-9} \text{ sec.}$ Nog hogere keuze van $\frac{b}{C}$ zou het noodzakelijk maken, te veronderstellen, dat ρ_r met toenemende H_c sterk afneemt, wat we als onwaarschijnlijk zullen beschouwen. Een lagere waarde van $\frac{b}{C}$ geeft een toenemen van ρ_r met H_c . Dispersiemetingen bij $20,4^\circ\text{K}$ hadden tot resultaat, dat ρ_r bij $11,4 \text{ MHz}$ $\frac{\chi'}{\chi_0'} = 1,00 \pm 0,02$ is. Dit was op grond van de absorptiemetingen wel te verwachten, want voor kleine waarden van $\rho\nu$ ($\ll 1$) kunnen de formules van CASIMIR en DUPRÉ vervangen worden door

$$\frac{\chi''}{\chi_0''} = F\nu\rho \quad (6.2)$$

$$\frac{\chi'}{\chi_0'} = 1 - \frac{F^2\nu^2\rho^2}{F} \quad (6.3)$$

Als $\frac{\chi''}{\chi_0''} = 5 \cdot 10^{-2}$, dan is dus $\frac{\chi'}{\chi_0'} = 1 - \frac{25 \cdot 10^{-4}}{F}$. Uit onze dispersiemeting is dus alleen te concluderen, dat $F > 0,1$ bij $H_c = 4000 \phi$, of wel $\frac{b}{C} < 15 \cdot 10^7 \phi^2$. We herhalen nogmaals, dat $\frac{b}{C}$ waarschijnlijk tussen $2 \cdot 10^7 \phi^2$ en $5 \cdot 10^7 \phi^2$ in ligt, hoewel een C iets kleinere waarde niet uitgesloten is, terwijl ρ_r van de orde van 10^{-8} sec. is. Uit onze metingen is overigens geheel niet af te leiden, dat we hier inderdaad met een normale superpositie van spin- en roosterrelaxatie te doen hebben.

Uit de soortelijke warmte metingen door ASHMEAD (A2) en DUYCKAERTS (D4) is bekend, dat $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ een maximum vertoont bij 1°K en bij $0,1^\circ\text{K}$ opnieuw sterk stijgt. Indien het maximum bij 1°K ook een gevolg is van het spinsysteem (t.g.v. exchange bijv.) dan moet men een $\frac{b}{C}$ verwachten van de orde van $5 \cdot 10^7 \phi^2$.

Tabel 6.4

$H_c (\phi)$	0,156MHz	0,280MHz	0,486MHz	1,106MHz	2,54MHz	5,53MHz	9,30MHz	α (sec)
0	0,82	1,03	1,35	1,96	3,92	7,98	13,7	$1,47 \cdot 10^{-9}$
800	1,39	1,72	1,92	2,68	5,24	10,6	17,3	$1,86 \cdot 10^{-9}$
1600	2,68	2,70	2,49	3,77	7,04	13,9	24,2	$2,60 \cdot 10^{-9}$
2400	4,22	3,90	3,28	4,79	9,16	18,4	32,8	$3,53 \cdot 10^{-9}$
3200	6,17	5,22	4,62	6,09	11,4	23,2	44,9	$4,83 \cdot 10^{-9}$
4000	8,64	7,16	6,30	7,11	13,8	26,1	52,6	$5,66 \cdot 10^{-9}$

Gemeten waarden van $\frac{\chi''}{\chi_0}$ bij $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bij $20,4^\circ\text{K}$, uitgedrukt in $\%$.
 Voor de frequenties boven 1 MHz geldt bij benadering $\frac{\chi''}{\chi_0} = \alpha \cdot \nu$,
 waarin α nog van H_c afhangt. De laatste kolom geeft de waarden van α , die de beste aanpassing geven. In veld 0 komt α overeen met wat men gewoonlijk de spinrelaxatieconstante (ρ_s) noemt.

BROER en KEMPERMAN (B12) besloten uit hun dispersiemetingen in het vloeibare-lucht-gebied, dat het maximum bij 1°K niets met het spinsysteem te maken had. Op grond van onze metingen lijkt het echter niet gerechtvaardigd, hiertoe te concluderen.

In ieder geval blijkt wel, dat de invloed van de exchange-wisselwerking in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nog vele malen groter is, dan we in het geval van $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zagen.

Bij $4,23^\circ\text{K}$ is nog de waarde van $\frac{\chi''}{\chi_0}$ gemeten in een constant veld H_c van 4000 ϕ . Bij 6,99 MHz vonden we 0,91 en bij 11,4 MHz 0,87. Als we een $\frac{b}{\nu}$ van $5 \cdot 10^7 \phi^2$ aannemen, zou dit wijzen op een relaxatieconstante van ongeveer 10^{-7} sec. Tenslotte wijzen we er nog op, dat de bij $20,4^\circ\text{K}$ gevonden spinrelaxatieconstante ρ_s ($1,5 \cdot 10^{-9}$ sec) aanmerkelijk lager is dan de vroeger bij vloeibare luchttemperaturen gevonden waarde ($4 \cdot 10^{-9}$ sec., (V7)). De overeenstemming met de vroeger door DIJKSTRA (D1) gemeten waarde ($2,0 \cdot 10^{-9}$ sec.) is beter, en met BROER's (B15) theoretische waarde ($1,5 \cdot 10^{-9}$ sec.) zelfs zeer goed. De betekenis van deze laatste overeenstemming moet echter niet overschat worden. Het lijkt van belang ρ_s als functie van de temperatuur nader te bestuderen, daar bij de meeste zouten ρ_s niet van de temperatuur afhangt, in overeenstemming met BROER's theorie van de spinrelaxatie.

Gaarne spreek ik aan het eind van dit proefschrift mijn welgemeende dank uit aan het Personeel van het Kamerlingh Onnes Laboratorium voor hun deskundige medewerking bij de voorbereiding en de uitvoering van de experimenten. Ook gaat mijn dank uit naar het Personeel van het Zeemanlaboratorium te Amsterdam, waar enige van de metingen van hoofdstuk IV werden verricht.

LITERATUURVERWIJZINGEN

- A 1 A. Abragam en M.H.L. Pryce, Nature 163, 992 (1949)
A 2 J. Ashmead, Nature 143, 853 (1939)
- B 1 L.J.F. Broer, Proefschrift, Amsterdam (1945)
B 2 L.J.F. Broer, Physica 12, 49 (1946)
B 3 H. Bethe, Ann. Phys. 3, 133 (1929)
B 4 L.J.F. Broer, Physica 2, 547 (1942)
B 5 L.J.F. Broer, Physica 10, 801 (1943)
B 6 F. Brons, Proefschrift, Groningen (1938)
B 7 L.J.F. Broer en D.C. Schering, Physica 10, 631 (1943)
B 8 F. Bleaney, Phys. Rev. 75, 1962 (1949)
B 9 D. Bijl, Proefschrift, Leiden (1950)
B 10 C.A. Beevers en H. Lipson, Proc. Roy. Soc. A 148, 664 (1935)
B 11 L.J.F. Broer, Physica 13, 353 (1947)
B 12 L.J.F. Broer en J. Kemperman, Physica 13, 465 (1947)
B 13 F. Bleaney, Phys. Rev. 78, 214 (1950)
B 14 R.J. Benzie en A.H. Cooke, Nature 164, 837 (1949)
B 15 L.J.F. Broer, Physica 12, 60 (1946)
- C 1 E.U. Condon en G.H. Shortley, The theory of atomic spectra, Cambridge (1935)
C 2 H.B.G. Casimir en F.K. DuPré, Physica 5, 507 (1938)
C 3 H.B.G. Casimir, Magnetism and very low temperatures, Cambridge (1940)
C 4 C.W. Clark en W.H. Keesom, Physica 2, 1075 (1935); C 240a
C 5 H.B.G. Casimir, D. Bijl en F.K. DuPré, Physica 8, 449 (1941)
- D 1 L.J. Dijkstra, Proefschrift, Amsterdam (1943)
D 2 H. van Dijk en W.U. Auer, Physica 2, 785 (1942); C 267b
D 3 F.K. DuPré, Proefschrift, Leiden (1940)
D 4 G. Duyckaerts, Bull. Soc. Roy. Sci. Liège 10, 281 (1941)
- F 1 A.D. Fokker, Physica 6, 791 (1939)
F 2 M. Fierz, Physica 5, 433 (1938)
F 3 H. Fröhlich, Nature 157, 478 (1946)
- G 1 C.J. Gorter en R. Kronig, Physica 3, 1009 (1936)
G 2 W.F. Giauque en D.P. McDougall, J. Am. Chem. Soc. 57, 1175 (1935)
G 3 C.J. Gorter, Physica 3, 503 (1936)
G 4 R. Guillien, C.R. 209, 21 (1939)
G 5 C.J. Gorter, L.J. Dijkstra en O. van Paemel, Physica 2, 673 (1942)

- G 6 C.G.B.Garrett, Nature 163, 956 (1949)
G 7 C.J.Gorter, Paramagnetic Relaxation, Amsterdam (1947)
G 8 C.J.Gorter, Arch.Mus.Teyler III, 7, 183 (1932)
H 1 M.H.Hebb en E.M.Purcell, J.Chem.Phys. 5, 338 (1937)
H 2 W.Heitler en E.Teller, Proc.Roy.Soc. A 155, 629 (1936)
H 3 D.O.Hess, Phys.Rev. 74, 773 (1948)
H 4 W.J.de Haas en C.J.Gorter, G 208c
H 5 W.J.de Haas en C.J.Gorter, Proc.Kon.Akad.Amsterdam 33, 1101 (1930); G 210d
H 6 J.C.Hupse, Physica 9, 633 (1942); G 265d
I 1 D.J.E.Ingram, Proc.Phys.Soc. 62A, 664 (1949)
J 1 H.A.Jahn en E.Teller, Proc.Roy.Soc. A 161, 220 (1937)
K 1 H.A.Kramers, Atti Congr.Fis.Como, 545 (1927)
K 2 R.Kronig, Ned.T.v.Nat. 9, 402 (1942)
K 3 H.A.Kramers, Proc.Amsterdam 33, 959 (1930)
K 4 H.A.Kramers, Physica 1, 182 (1934)
K 5 R.Kronig en C.J.Bouwkamp, Physica 6, 290 (1939)
K 6 R.Kronig, Physica 5, 65 (1938)
K 7 R.Kronig en C.J.Bouwkamp, Physica 5, 521 (1938)
K 8 R.Kronig, Physica 6, 33 (1939)
K 9 D.de Klerk, Proefschrift, Leiden (1949)
K 10 P.H.Keesom, Proefschrift, Leiden (1949)
K 11 D.L.Kraus en G.C.Nutting, J.Chem.Phys. 9, 133 (1941)
K 12 D.de Klerk, Physica 12, 513 (1946)
L 1 P.Langevin, Ann.de Chimie et de Phys. 8, 5, 70 (1905)
L 2 P.Langevin, J.de Phys. 4, 4, 678 (1905)
N 1 O.Nier, Phys.Rev. 55, 1143 (1939)
O 1 L.Onsager, J.Am.Chem.Soc. 58, 1486 (1936)
O 2 W.Opechowski, Physica 14, 237 (1948)
P 1 R.V.Pound, Phys.Rev. 72, 529 (1947)
P 2 D.Polder, Physica 9, 709 (1942)
P 3 R.V.Pound, Phys.Rev. 73, 523 (1948)
P 4 R.P.Penrose, Nature 163, 992 (1949)
R 1 H.J.Reich, Theory and applications of electron tubes, 2nd edition, New York (1944)
R 2 R.Ritschl, Z.f.Phys. 79, 1 (1932)

- S 1 E.C.Stoner, Phil.Mag. 19, 565 (1935)
S 2 E.C.Stoner, Phil.Mag. 23, 833 (1937)
S 3 I.G.Shaposhnikof, J.Exp.Theor.Phys. 18, 533 (1948)
S 4 R.Schlapp en W.G.Penney, Phys.Rev. 42, 666 (1932)
S 5 C.Starr, Phys.Rev. 60, 241 (1941)
S 6 R.Schlapp en W.G.Penney, Phys.Rev. 42, 666 (1932)
T 1 P.Teunissen, Proefschrift, Groningen (1939)
V 1 J.H.Van Vleck, Theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford (1932)
V 2 J.H.Van Vleck, L'état actuel de la théorie du paramagnétisme, Congr. Strassbourg (1939)
V 3 J.H.Van Vleck, Ann.de l'Inst. H.Poincaré 10, 57 (1947)
V 4 J.H.Van Vleck, J.Chem.Phys. 7, 72 (1939)
V 5 J.H.Van Vleck, J.Chem.Phys. 5, 320 (1937)
V 6 J.H.Van Vleck en V.F.Weisskopf, Rev.Mod.Phys. 17, 227 (1945)
V 7 J.Volger, Proefschrift, Leiden (1946)
V 8 J.Volger, F.W.de Vrijer en C.J.Gorter, Physica 13, 621 (1947)
V 9 J.Volger, F.W.de Vrijer en C.J.Gorter, Physica 13, 635 (1947)
V 10 J.Volger, F.W.de Vrijer en C.J.Gorter, Physica 13, 653 (1947)
V 11 J.H.Van Vleck, Phys.Rev. 57, 426 (1940)
V 12 J.H.Van Vleck, J.Chem.Phys. 7, 61 (1939)
V 13 J.H.Van Vleck, Phys.Rev. 41, 208 (1932)
V 14 F.W.de Vrijer, J.Volger en C.J.Gorter, Physica 11, 412 (1946)
V 15 F.W.de Vrijer en C.J.Gorter, Physica 14, 617 (1949)
W 1 K.W.Wagner, Ann.Physik 40, 817 (1913)
W 2 I.Waller, Zeits.Phys. 104, 132 (1936)
W 3 I.Waller, Zeits.Phys. 79, 370 (1932)
W 4 H.R.Woltjer en H.Kamerlingh Onnes, C. 1676
Z 1 E.Zavoisky, J.of Phys. U.S.S.R. 2, 241, (1941)

C.= Comm. Kamerlingh Onnes Lab. of the Univ. of Leiden

SUMMARY

This thesis describes some new investigations on paramagnetic relaxation at radio frequencies at low temperatures. The first two chapters give a brief description of the theory of paramagnetic relaxation as it stands to-day. The third chapter describes the two methods of measurement used. They are for paramagnetic absorption the calorimetric method and for paramagnetic dispersion the heterodyne beat method. Chapter IV deals with the results obtained with gadolinium sulphate octohydrate ($Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$). CASIMIR and DUPRÉ's formulae apply approximately in the temperature range used, but the dependence of the lattice relaxation constant on the temperature is not as expected from existing theories. Some measurements on chrome alums are treated in chapter V. In potassium chrome alum ($KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) a new relaxation phenomenon is discovered. This relaxation occurs in parallel constant fields of a few hundred oersteds and has a relaxation constant of about 10^{-7} seconds, independent of temperature. It is supposed to be related to some other phenomena known to occur in this alum. This abnormal behaviour is not found in caesium and rubidium chrome alum. The last chapter deals with some measurements on cupric salts. The influence of the nuclear spin on the specific heat is determined in the case of one of the Tutton salts by comparison with a magnetically diluted isomorphous salt. From our measurements it can be concluded that the large magnetic specific heats of some cupric salts is probably due to "super exchange" interaction between the cupric ions.

Faint, illegible text covering the page, possibly bleed-through from the reverse side.

8

