

feb' 1967

PARAMAGNETISCHE RELAXATIE  
VAN ENKELE KOPERZOUTEN

G. W. J. DREWES

Universiteit Leiden



1 481 267 6

INSTITUUT H. LORENTZ  
voor theoretische natuurkunde  
Wanlooyweg 10 - Leiden - The Netherlands

24 JULI 1979

PARAMAGNETISCHE RELAXATIE  
VAN ENKELE KOPERZOUTEN

PROEFSCRIJF

TEGEN VERVOLGEN VAN DE GRADU VAN DOCTOR IN  
DE WETENSCHAP EN NATUURWETENSCHAPEN AAN  
DE UNIVERSITEIT VAN NEDERLAND, OP DRAGEN VAN  
DE RECTOR MAGISTRUS DR. N.A.M. JIJNDRA,  
BESLUITENDE IN DE TOEGE TOEGE TOEGE TOEGE  
TUSSEN OVERSTAAN VAN DEN COMMISSIE VAN DE GRADU  
TE VERVOLGEN OF WETENSCHAP EN NATUURWETENSCHAPEN  
TE NEDERLAND

DOOR

GERARDUS WILHELMORODUS JOANNES DRIEWS

ORDE VAN DE NEDERLANDSE WETENSCHAPEN  
TE NEDERLAND, NEDERLAND

kast dissertaties

"DRIEWS-ORDE" NEDERLAND

LIBRARY OF THE  
UNIVERSITY OF TORONTO  
1487 254 6

PARAMAGNETISCHE RELAXATIE  
VAN ENKELE-KOERZOUTEN

van  
Kees de Groot



PARAMAGNETISCHE RELAXATIE  
VAN ENKELE KOPERZOUTEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN  
DE WISKUNDE EN NATUURWETENSCHAPPEN AAN  
DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN  
DE RECTOR MAGNIFICUS DR. K. A. H. HIDDING,  
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GODGELEERDHEID  
TEN OVERSTAAN VAN EEN COMMISSIE UIT DE SENAAT  
TE VERDEDIGEN OP WOENSDAG 15 FEBRUARI 1967  
TE 15.00 UUR

DOOR

GERARDUS WILLEBRORDUS JOANNES DREWES

GEBOREN TE BATAVIA, NED. INDIE  
(THANS DJAKARTA, INDONESIA) IN 1930

1967

"BRONDER-OFFSET" ROTTERDAM



## STELLINGEN

### I

De kromming van de verzadigingslijnen, die bij "steady state" verzadiging van een electronspin-resonantielijndikwijs gevonden wordt kan in veel gevallen worden verklaard met een phonon-bottleneck.

B. Bølger, proefschrift (1959).  
Hoofdstuk 3 van dit proefschrift.

### II

Bepaling van de spin-rooster-relaxatietijd door waarneming van het herstel van de evenwichtstoestand na gedeeltelijke verzadiging van electronspin-resonantie verdient de voorkeur als dit herstel exponentieel geschiedt, is dit niet het geval dan is het gewenst ook de "steady state" methode toe te passen.

### III

Ter verkrijging van een beter beeld van de paramagnetische relaxatieverschijnselen van zouten van de ijzergroep is het gewenst metingen uit te voeren aan magnetisch sterk verdunde kristallen.

Hoofdstuk 3 van dit proefschrift.

### IV

Bij hun berekening van de viscositeit voor verschillende molecuulmodellen gebruiken Sandler en Dahler de resultaten van de behandeling van het "rough sphere" model voor het "sphero cylinder" model. Het dient te worden gezien in hoeverre dit toelaatbaar is.

S.I. Sandler en J.S. Dahler, *J. Chem. Phys.* **43**, 1750 (1965).

### V

Zowel de theoretische als de experimentele gronden waarop Schacher bij dynamische polarisatie het voorkomen baseert van insteltijden van de kernpolarisatie, die langer zijn dan de kernspin-rooster-relaxatietijd, zijn onjuist.

G.E. Schacher, *Phys. Rev.* **135** A 185 (1964)

## VI

Het is nodig de gebruikelijke theoretische behandeling van de crossrelaxatie aan een nadere beschouwing te onderwerpen, naar aanleiding van de recente ontwikkeling der theorie van de spin-spin-relaxatie.

N. Bloembergen, S. Shapiro, P. S. Pershan en  
J. O. Artman, *Phys. Rev.* 114 445 (1959)  
R. H. Terwiel en P. Mazur, *Physica* 32 1813 (1966)

## VII

Bij de bespreking van de transistor als laagfrequentversterker dient er op gewezen te worden, dat de spanningsversterking vrijwel uitsluitend bepaald wordt door de beschikbare voedingsspanning, en niet door de instelling of de keuze van de transistor.

## VIII

Het voordeel van een phasegevoelige detector boven een piekwaardedetector of een effectieve spanningsdetector is bij het meten van kleine signalen niet gelegen in een betere signaal-ruis verhouding, maar in een betere lineariteit.

## IX

Een electronisch practicum voor studenten in de natuurkunde dient meer gericht te zijn op het ontwikkelen van het inzicht in de mogelijkheden en de beperkingen van electronische meetmethoden dan op het verschaffen van kennis omtrent electronische schakelingen.

## X

In tegenstelling tot de gangbare mening heeft de éénogige reflexcamera onder verreweg de meeste in de fotografie voorkomende omstandigheden geen voordelen boven een camera met een aan de lensinstelling gekoppelde afstandsmeter.

2.7	De 'vrijwillige' groep	20
2.8	De 'vrijwillige' groep en de 'vrijwillige' groep	21
2.9	De 'vrijwillige' groep en de 'vrijwillige' groep	22
2.10	De 'vrijwillige' groep en de 'vrijwillige' groep	23
2.11	De 'vrijwillige' groep en de 'vrijwillige' groep	24
2.12	De 'vrijwillige' groep en de 'vrijwillige' groep	25
2.13	De 'vrijwillige' groep en de 'vrijwillige' groep	26
2.14	De 'vrijwillige' groep en de 'vrijwillige' groep	27
2.15	De 'vrijwillige' groep en de 'vrijwillige' groep	28

HOOFDSTUK III RESULTATEN EN DISCUSSIE	30	
3.1	De 'vrijwillige' groep	31
3.2	De 'vrijwillige' groep	32
3.3	De 'vrijwillige' groep	33
3.4	De 'vrijwillige' groep	34

HOOFDSTUK IV OVERZICHT VAN DE THEORIE	35	
4.1	Inleiding	36
4.2	Theoretische achtergrond	37
4.3	Veronderstellingen van een theoretisch model	38
4.4	Operationalisering van de constructen	39
4.5	Verwachtingen van de onderzoeksresultaten	40
4.6	De 'vrijwillige' groep	41
4.7	De 'vrijwillige' groep	42
4.8	De 'vrijwillige' groep	43
4.9	De 'vrijwillige' groep	44
4.10	De 'vrijwillige' groep	45
4.11	De 'vrijwillige' groep	46
4.12	De 'vrijwillige' groep	47
4.13	De 'vrijwillige' groep	48
4.14	De 'vrijwillige' groep	49

HOOFDSTUK V EXPERIMENTELE METHODE	50	
5.1	Inleiding	51
5.2	De 'vrijwillige' groep	52
5.3	De 'vrijwillige' groep	53
5.4	De 'vrijwillige' groep	54
5.5	De 'vrijwillige' groep	55
5.6	De 'vrijwillige' groep	56
5.7	De 'vrijwillige' groep	57
5.8	De 'vrijwillige' groep	58
5.9	De 'vrijwillige' groep	59
5.10	De 'vrijwillige' groep	60

Aan mijn ouders  
Aan Meta

## INHOUD

	blz.
<b>HOOFDSTUK I OVERZICHT VAN DE THEORIE</b>	<b>9</b>
1.1 Inleiding	9
1.2 Thermodynamische theorie	11
1.3 Verzadiging van een resonantielij	13
1.4 Roostertrillingen en phononen	15
1.5 Emissie en absorptie van phononen	17
1.6 De spin-rooster-relaxatieprocessen	17
1.7 Het directe proces	18
1.8 Het Ramanproces	23
1.9 De phonon-bottleneck	25
1.10 Het Temperley-effect	30
1.11 De invloed van cross-relaxatie op de spin-rooster-relaxatietijd	30
1.12 Spin-rooster-relaxatie in systemen met sterke exchange	34
<b>HOOFDSTUK II EXPERIMENTELE METHODE</b>	<b>37</b>
2.1 Inleiding	37
2.2 Golfpijpen, reflectiecoëfficiënt, ingangsimpedantie	37
2.3 Het Smith-diagram	39
2.4 Trilholte, bestaande uit een kortgesloten stuk golfpijp, ongeveer een halve golflengte lang	40
2.5 Trilholte met paramagnetisch zout	44
2.6 Keuze van het detectiesysteem	49
2.7 De superheterodyne detector	51
2.8 Schatting van het benodigde pulsvermogen	54



2.9	De microgolfschakelaars	55
2.10	Schema van de 3cm pulsverzadigingsapparatuur	59
2.11	Schema van de 7cm pulsverzadigingsapparatuur	62
2.12	Schema van de 3cm "steady state" verzadigings-apparaatuur	65
2.13	Bepaling van de concentratie van de zouten	67
2.14	Schema's van de elektronische apparatuur	68

HOOFDSTUK III RESULTATEN EN DISCUSSIE 83

3.1	De gebruikte zouten	83
3.2	Bepaling van de concentraties	85
3.3	Resultaten van de "steady state" verzadiging	87
3.4	Resultaten van de pulsverzadigingsmetingen	89

LITERATUUR 104

SUMMARY 107

50	2.9 De magnetische veldsterkte	
50	2.10 Schema van de van de draad afgevoerde veldsterkte	
50	2.11 Schema van de van de draad afgevoerde veldsterkte	
50	2.12 Schema van de van de draad afgevoerde veldsterkte	
50	2.13 Hopping van de concentratie van de draad	
50	2.14 Schema van de elektrische veldsterkte	
50	<b>HOOFDSTUK III RESULTATEN EN DISCUSSIE</b>	
50	3.1 De elektrische veldsterkte	
50	3.2 Hopping van de concentratie	
50	3.3 Resultaten van de "steady state" versnelling	
50	3.4 Resultaten van de pulsversnelling	
50	<b>HOOFDSTUK IV OVERZICHT VAN DE RESULTATEN</b>	
50	4.1 Inleiding	
50	4.2 Theorie van de draad	
50	4.3 Verandering van de draad	
50	4.4 Resultaten van de draad	
50	4.5 Resultaten van de draad	
50	4.6 De draad en de draad	
50	4.7 Het draad	
50	4.8 Het draad	
50	4.9 De draad	
50	4.10 Het draad	
50	4.11 De draad	
50	4.12 Het draad	
50	<b>HOOFDSTUK V EXPERIMENTELE MATHIESE</b>	
50	5.1 Inleiding	
50	5.2 Golflijnen, reflectiecoëfficiënt, logaritme	
50	5.3 Het Smith-diagram	
50	5.4 Trillende draad, bestaande uit een draad	
50	5.5 Trillende draad met draad	

Het in dit proefschrift beschreven onderzoek werd uitgevoerd als onderdeel van het programma van de werkgroep VS-L van de Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie met financiële steun van de Nederlandse Organisatie voor Zuiver Wetenschappelijk Onderzoek.



## HOOFDSTUK I

### OVERZICHT VAN DE THEORIE

#### 1.1 INLEIDING

Na de publicatie in 1932 van het artikel van Waller (1) over de insteltijd van de magnetisatie van paramagnetische kristallen zijn over dit onderwerp veel onderzoeken verricht. De quantitative overeenstemming tussen experiment en theorie was aanvankelijk slecht. De veronderstelling van Waller dat modulatie van de magnetische dipoolinteracties door de roostertrillingen het mechanisme was, dat overgangen tussen de verschillende magnetische niveaus induceerde, gaf veel te kleine overgangswaarschijnlijkheden.

Van Vleck (2) nam voor de berekening van de spin-rooster-relaxatietijden van Ti- en Cr-aluïn aan, dat thermische modulatie van het elektrische kristalveld, via het baanmoment en de spin-baankoppeling, de overgangen tot stand bracht. Hieruit volgen relaxatietijden, die al beter met de experimenteel bepaalde overeenstemmen, maar de afhankelijkheid van het uitwendige magneetveld komt bij zeer lage temperaturen niet met het experiment overeen. Het Temperley-effect (3), waarbij meer dan één spin tegelijk naar een ander niveau gaat, acht Van Vleck te onwaarschijnlijk om een grote invloed op de overgangswaarschijnlijkheden te hebben.

Op een verschijnsel, dat een belangrijke invloed op de gemeten relaxatietijden hebben kan, de "phonon-bottleneck", wordt door Van Vleck (4) (5) in 1941 gewezen: de spins hebben alleen contact met roostertrillingen uit een smal frequentiegebied. Deze phononen "on speaking terms" hebben bij temperaturen in het gebied van vloeibare He, en bij normale grootte van de magnetische splitsingen, slechts een kleine fractie van de totale energie der phononen. Hierbij komt, dat bij deze lage temperaturen de wisselwerking tussen de ver-

schillende trillingswijzen van het kristal klein is, evenals de energieafgifte van de trillingen "on speaking terms" aan het vloeibare He. Dit alles heeft tot gevolg dat het onwaarschijnlijk is dat het aantal phononen van de trillingen "on speaking terms" de bij de badtemperatuur behorende evenwichtswaarde blijft houden. Bovendien is er kans op een verbreding van de oscillator-niveaux ten gevolge van hun korte levensduur. Onder deze omstandigheden is het onmogelijk de spin-rooster-relaxatietijd te meten.

Een andere complicatie kan zich voordoen als er lagere baanniveaux zijn dan corresponderen met de Debijetemperatuur. Finn, Orbach en Wolf (6) (7) hebben gevonden dat er dan een exponentiële temperatuurafhankelijkheid van de relaxatietijd kan optreden, die ook is waargenomen.

Anderson (8) en Bloembergen en Wang (9) hebben berekeningen van de relaxatietijd gegeven bij aanwezigheid van exchange-wisselwerkingen.

Scott en Jeffries (10) geven een overzicht van de verschillende mogelijkheden. Bij hun metingen aan zouten van enkele zeldzame aarden kunnen alle processen worden gevonden.

Een aantal technieken zijn mogelijk om de spin-rooster-relaxatietijden te meten.

De oudste methode meet de reële en imaginaire componenten van de complexe susceptibiliteit  $\chi = \chi' - i\chi''$  met een klein wissel-magneetveld, gesuperponeerd op een daarmee evenwijdig constant veld. De theorie van Casimir en du Pré (11) geeft het verloop van deze grootheden afhankelijk van de frequentie, als functie van relaxatietijd en veldsterkte.

Twee technieken van recentere datum maken gebruik van de electronspin-resonantie. De eerste, die onder andere door Eschenfelder en Weidner (12) en Bölgger (13) is gebruikt, meet de energieabsorptie in de top van een resonantielijn met een hoogfrequent veld van zodanige grootte dat er verzadiging optreedt. Uit de afhankelijkheid van de energieabsorptie van de hoogfrequent veldsterkte volgt de relaxatietijd.

De laatste methode gebruikt een zo klein hoogfrequent vermogen om de energieabsorptie in de top van de lijn te meten, dat vrijwel geen verzadiging optreedt. Na een puls hoogfrequent vermogen, groot genoeg om een aanzienlijke verzadiging te geven, kan men met het kleine vermogen waarnemen hoe de oorspronkelijke toestand zich weer instelt. Deze methode is onder andere gebruikt door Scott en Jeffries (10), en voor het grootste deel van de in dit proefschrift beschreven metingen. Een variatie hierop is de methode die door Giordmaine, Alsop, Nash en Townes (14) is beschreven.

## 1.2 THERMODYNAMISCHE THEORIE

De theorie van Casimir en du Pré (11) berekent op thermodynamische wijze de complexe susceptibiliteit voor een stof die de Wet van Curie volgt. Er wordt hierbij aangenomen dat gesproken mag worden over een spinsysteem en een roostersysteem, die elk inwendig steeds in thermodynamisch evenwicht zijn.

Het is dus nodig dat de insteltijden voor het inwendig evenwicht in de beide systemen veel kleiner zijn dan de spin-rooster-relaxatietijd. Dit betekent dat er relatief grote wisselwerkingen binnen elk systeem bestaan. Onder deze omstandigheden kan men de toestand beschrijven met een spinsysteem met temperatuur  $T_S$  en een rooster met temperatuur  $T_L$ . Er wordt aangenomen dat het energietransport evenredig is met het temperatuurverschil tussen de systemen:

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha(T_L - T_S) \quad (1-1)$$

De eerste hoofdwet van de thermodynamica wordt ingevoerd in de vorm:

$$dQ = dU + MdH = C_H \left( \frac{\partial T_S}{\partial M} \right)_H dM + C_M \left( \frac{\partial T_S}{\partial H} \right)_M dH \quad (1-2)$$

Verder is

$$C_H = C_M - T_S \left( \frac{\partial M}{\partial T_S} \right)_H \left( \frac{\partial H}{\partial T_S} \right)_M \quad (1-3)$$

en volgens de Wet van Curie

$$M = \frac{CH}{T_S} \quad (1-4)$$

Voor de soortelijke warmte bij constante magnetisatie geldt:

$$C_M = \frac{b}{T_S^2} \quad (1-5)$$

zodat dus

$$C_H = \frac{b + CH^2}{T_S^2} \quad (1-6)$$



*J* Neemt men 
$$H = H_0 + h_1 e^{j\omega t} \quad (1-7)$$

$$M = M_0 + m_1 e^{j\omega t} \quad (1-8)$$

$$\frac{M_0}{H_0} = \chi_0 \quad (1-9)$$

*i* 
$$\frac{m_1}{h_1} = \chi = \chi' - i\chi'' \quad (1-10)$$

$$T_S = T_L + dT_S \quad (1-11)$$

$$dT_S = \left( \frac{\partial T_S}{\partial M} \right)_H dM + \left( \frac{\partial T_S}{\partial H} \right)_M dH \quad (1-12)$$

dan geeft dit met (1-2) en (1-1):

$$\frac{\chi'}{\chi_0} = 1 - F + \frac{F}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1-13)$$

$$\frac{\chi''}{\chi_0} = \frac{F\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1-14)$$

waarin 
$$\tau = \frac{C_H}{\alpha} \quad (1-15)$$

de spin-rooster-relaxatietijd is, en

$$F = \frac{C_H - C_M}{C_H} = \frac{CH^2}{b + CH^2} \quad (1-16)$$

### 1.3 VERZADIGING VAN EEN RESONANTIPELLIJN

Voor de eenvoud wordt uitgegaan van een ion met  $S = \frac{1}{2}$ ,  $I = 0$ . In een magneetveld  $H$  is het energieverval tussen de beide spinniveaux:

$$dE_{12} = g\beta H = \hbar\omega_0 \quad (1-17)$$

Het onderste niveau wordt met een 1 aangeduid.

Een hoogfrequent wissel-magneetveld met een hoekfrequentie  $\omega \approx \omega_0$  en amplitude  $h_1$ , loodrecht op het constante veld, kan overgangen tussen de niveaux tot stand brengen.

De storingshamiltoniaan is:

$$\mathcal{H}_1 = g\beta h_1 S_x \cos\omega t \quad (1-18)$$

Tengevolge van dipoolinteracties en eventueel ongelijkwaardige posities in het kristal hebben de niveaux een eindige breedte, die in rekening gebracht kan worden door een vormfunctie  $g(\omega - \omega_0)$ . De overgangswaarschijnlijkheid wordt hiermee:

$$W_{12} = \frac{1}{4}\hbar^{-2} g^2 \beta^2 g(\omega - \omega_0) h_1^2 \left| \langle 1 | S_x | 2 \rangle \right|^2 \quad (1-19)$$

en

$$W_{12} = W_{21} \quad (1-20)$$

Ook de roostertrillingen kunnen overgangen veroorzaken, met overgangswaarschijnlijkheden  $U_{12}$  en  $U_{21}$ . Hiervoor geldt:

$$\frac{U_{21}}{U_{12}} = e^{\hbar\omega_0/kT} \quad (1-21)$$

Het verloop van de bezetting van het onderste niveau wordt gegeven door:

$$-\frac{dn_1}{dt} = n_1 (W_{12} + U_{12}) - n_2 (W_{21} + U_{21}) \quad (1-22)$$

Voor de evenwichtstoestand, als  $h_1 = 0$ , geeft dit:

$$\frac{n_{10}}{n_{20}} = \frac{U_{21}}{U_{12}} = e^{\hbar\omega_0/kT} \quad (1-23)$$

Bij aanwezigheid van een hoogfrequent veld geldt voor de stationnaire toestand:

$$\frac{n_1'}{n_2'} = \frac{W_{12} + U_{21}}{W_{12} + U_{12}} \quad (1-24)$$

Uit (1-23) en (1-24) volgt met  $N = n_1 + n_2$  :

$$\begin{aligned} n_1' - n_2' &= (n_{10} - n_{20}) \frac{1}{1 + \frac{U_{12} + U_{21}}{2W_{12}}} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{U_{12} + U_{21}}{2W_{12}}} \text{th} \frac{\hbar\omega_0}{2kT} \end{aligned} \quad (1-25)$$

Het uit het hoogfrequent veld geabsorbeerde vermogen is:

$$P = (n_1 - n_2)W_{12}\hbar\omega \quad (1-26)$$

Het verloop van P naar de stationnaire toestand is te berekenen uit:

$$\begin{aligned} \frac{d(n_1 - n_2)}{dt} &= -2 \left\{ n_1(W_{12} + U_{12}) - n_2(W_{12} + U_{21}) \right\} \\ &= -(2W_{12} + U_{12} + U_{21}) \left\{ (n_1 - n_2) - (n_1' - n_2') \right\} \end{aligned} \quad (1-27)$$

waarvan de oplossing is:

$$n_1 - n_2 = (n_1' - n_2') \left[ 1 + \delta n e^{-t(2W_{12} + U_{12} + U_{21})} \right] \quad (1-28)$$

P verloopt dus exponentiël met een relaxatietijd

$$\tau' = \frac{1}{2W_{12} + U_{12} + U_{21}} \quad (1-29)$$

Wanneer het systeem niet door het hoogfrequent veld gestoord wordt lopen de bezettingen naar de evenwichtswaarde  $n_{10}$  respectievelijk  $n_{20}$  met een relaxatietijd

$$\tau = \frac{1}{U_{12} + U_{21}} \quad (1-30)$$

Het geabsorbeerde vermogen in de stationnaire toestand is volgens (1-25), (1-26) en (1-30):

$$P' = \frac{W_{12} \hbar \omega N \theta (\hbar \omega / 2kT)}{1 + 2\tau W_{12}} \quad (1-31)$$

#### 1.4 ROOSTERTRILLINGEN EN PHONONEN

Om de spin-rooster-relaxatie te beschrijven is het nodig de roostertrillingen te kennen, waarmee de spins in contact zijn. Meestal wordt aangenomen dat hiervoor het model van Debije geldt (15).

In een kristal dat bestaat uit  $N$  atomen zijn er  $3N$  vrijheidsgraden. Tussen de atomen bestaan sterke bindingen, zodat de beweging van een atoom sterk beïnvloed wordt door zijn burens. In het model van Debije wordt het kristal beschouwd als een homogeen isotroop medium. De eigenfrequenties van het kristal zijn te vinden door de trillingstoestand voor te stellen als een superpositie van lopende golven, die aan zekere randvoorwaarden, gegeven door de kristalgrenzen, moet voldoen.

Hiermee wordt gevonden voor het aantal trillingswijzen in een frequentiegebied  $d\omega$  om de frequentie  $\omega$ :



$$C(\omega)d\omega = \frac{\omega^2 V}{2\pi^2} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) d\omega \quad (1-32)$$

Hierin is:  $v_l$  = de voortplantingssnelheid van longitudinale trillingen

$v_t$  = de voortplantingssnelheid van transversale trillingen

$V$  = het volume van het kristal.

Verwaarloost men het verschil tussen de snelheden van transversaal en longitudinaal geluid, dan is:

$$C(\omega) = \frac{3\omega^2 V}{2\pi^2 v^3} \quad (1-33)$$

De eis dat er totaal  $3N$  frequenties mogelijk zijn, bepaalt de maximum frequentie  $\omega_m$ . De Debijetemperatuur is:

$$\theta = \frac{\hbar\omega_m}{k} = \frac{h\nu}{k} (6\pi^2 N/V)^{1/3} \quad (1-34)$$

De toestand van het kristal is een superpositie van eigentrillingen met een passende amplitude. De energie van de eigentrillingen is gequantiseerd in quanta  $\hbar\omega$ .

De energieinhoud en trillingstoestanden kunnen dus beschreven worden met een verzameling harmonische oscillatoren met een geschikte frequentieverdeling. Dit is volkomen equivalent met een verzameling bosonen; elke oscillator komt overeen met een bosontoestand; het aantal bosonen in deze toestand, die een energie  $\hbar\omega$  heeft, komt overeen met het nummer van het energieniveau waartoe de oscillator is aangeslagen.

In het geval van de roostertrillingen van de vaste stof noemt men deze bosonen fononen.

Het aantal fononen van de frequentie  $\omega$  is bij thermisch evenwicht volgens de Bose-Einstein-statistiek:

$$P(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (1-35)$$



## 1.5 EMISSIE EN ABSORPTIE VAN PHONONEN

Bij de spin-rooster-relaxatieprocessen gaat een overgang in het spinsysteem gepaard met emissie of absorptie van een of meer phononen.

De regels, die algemeen gelden voor emissie en absorptie van bosonen worden b. v. door Dirac (16) op een duidelijke wijze behandeld.

Uit deze theorie volgt dat de waarschijnlijkheid van emissie van een phonon met een frequentie  $\omega$  evenredig is met  $p(\omega) + 1$ , als  $p(\omega)$  het aantal phononen van deze frequentie in de begintoestand is. De waarschijnlijkheid van absorptie is evenredig met  $p(\omega)$ . Met behulp van deze algemene regels vindt men (1-21), als voor de phononen een verdeling volgens (1-35) wordt aangenomen.

Om de spin-rooster-relaxatietijd te berekenen moet ook nog het matrixelement van de wisselwerkingshamiltoniaan, die de overgangen veroorzaakt, tussen begin- en eindtoestand van de spins bekend zijn.

## 1.6 DE SPIN-ROOSTER-RELAXATIEPROCESSEN

Bij een door de spin-rooster-wisselwerking in een kristal geïnduceerde overgang van een electronspin wordt het energieverval tussen de begin- en eindtoestand door de phononen opgenomen. Dit kan op verschillende manieren gebeuren:

- 1) een phonon wordt geëmitteerd of geabsorbeerd; dit is het directe proces.
- 2) een phonon wordt geëmitteerd en een phonon wordt geabsorbeerd; het energieverval van de twee phononen is gelijk aan het energieverval van de twee spinniveaux; dit is het indirecte proces, ook wel Ramanproces genoemd.
- 3) door absorptie van een phonon wordt een spin in een hoger gelegen niveau gebracht, van waaruit het terugvalt onder emissie van een phonon; ook hier is het energieverval van de beide phononen gelijk aan het energieverval tussen begin- en eindtoestand van de spin; dit is het Orbachproces. Het kan bij de bestudeerde koperzouten niet voorkomen, omdat er behalve de twee grondniveaux, geen niveaux zijn met energie  $< k\theta$ .

Bij het directe proces, en soms bij het Orbachproces, kan zich het verschijnsel van de phonon-bottleneck voordoen: de waargenomen relaxatietijd wordt dan niet bepaald door de spin-phonon-interactie, maar door de insteltijd van het phononenevenwicht, hetzij intern in het kristal, of het evenwicht met een uitwendige thermostaat, zoals het Heliumbad.

Bij de bespreking van de processen, die van belang kunnen zijn, wordt steeds van twee niveaus uitgegaan, in overeenstemming met de meetmethode, waarbij gebruik gemaakt wordt van electronspin resonantie; kern magnetisme wordt verwaarloosd. Bij andere meetmethodes kan men soms het effect van alle niveaus waarnemen; dan moet men bij de behandeling van de theorie alle niveaus in rekening brengen.

### 1.7 HET DIRECTE PROCES

Bij een overgang van het bovenste niveau naar het onderste niveau komt een energie  $\hbar\omega$  vrij, die, wanneer deze overgang door de spin-rooster-wisselwerking is geïnduceerd, als een phonon met deze energie in het kristal wordt geëmitteerd.

Volgens de algemene regel vermeld in 1.5 is de overgangswaarschijnlijkheid voor dit proces evenredig met het aantal phononen  $p(\omega)$  van de energie  $\hbar\omega$ , vermeerderd met één. De overgangswaarschijnlijkheid voor het proces in omgekeerde richting is evenredig met  $p(\omega)$ .

De beide overgangswaarschijnlijkheden worden hiermee:

$$\left. \begin{aligned} U_{12 D} &= Ap(\omega_{12}) \\ U_{21 D} &= A \{ p(\omega_{12} + 1) \} \end{aligned} \right\} \quad (1-36)$$

Is het phononsysteem inwendig in evenwicht, dan geldt: (1-35)

$$p(\omega_{12}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

zodat:

$$\frac{U_{21 D}}{U_{12 D}} = \frac{p(\omega_{12}) + 1}{p(\omega_{12})} = e^{\hbar\omega/kT}$$

in overeenstemming met (1-24), en

$$\tau_D^{-1} = U_{12} + U_{21} = A \left\{ 2p(\omega_{12}) + 1 \right\} = A \coth \frac{\hbar\omega_{12}}{kT} \quad (1-37)$$

In het geval dat  $\hbar\omega_{12} \ll kT$  wordt dit:

$$\tau_D^{-1} = \frac{AkT}{\hbar\omega_{12}} \quad (1-38)$$

Van Vleck (2) heeft bij zijn berekening van de relaxatietijden van Ti- en Cr-aluin het complex beschouwd, dat bestaat uit het magnetisch ion en de zes omringende watermoleculen. Hij heeft de trillingen van de watermoleculen uitgedrukt in de eigentrillingen van het kristal, om de modulatie van het elektrische kristalveld te berekenen.

Op analoge wijze behandelen Mattuck en Strandberg (17) de spin-roosterrelaxatie voor zouten van de ijzergroep. Bij deze behandeling wordt aangenomen dat de ionen een grondtoestand hebben met  $L \neq 0$ , en dat de kristalveldpotentiaal groter is dan de spin-baan-koppeling. Spin-spin-wisselwerking en lokale modes van de roostertrillingen worden buiten beschouwing gelaten. De hamiltoniaan is:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_L + \mathcal{H}_0 + V + 2\vec{S} \cdot \vec{H} + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \beta \vec{L} \cdot \vec{H} \quad (1-39)$$

waarin

$$\mathcal{H}_L = \sum_i \hbar\omega_i (a_i^\dagger a_i + \frac{1}{2})$$

de Hamiltoniaan van het rooster is, met de phononoperatoren  $a^+$  en  $a$ ;

$\mathcal{H}_0$  = de energie van het vrije ion;

$V$  = de energie van het ion in het kristalveld.

De  $V$  wordt ontwikkeld in een machtreeks in de normale uitwijkingen van de naaste burens van het ion, die weer in de roostertrillingen worden uitgedrukt. De Hamiltoniaan kan nu in drie delen worden gesplitst:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_L + \mathcal{H}_{\text{spin}} + V' \quad (1-40)$$



waarin 
$$\mathcal{H}_{\text{spin}} = \mathcal{H}_0 + V_0 + 2\beta \vec{S} \cdot \vec{H} + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \beta \vec{L} \cdot \vec{H}$$

$V_0$  is het van de roostertrillingen onafhankelijke deel van de reeksontwikkeling van  $V$ .  $V'$  is het wel van de roostertrillingen afhankelijke deel van  $V$ .

Hierdoor zijn  $\mathcal{H}_L$  en  $\mathcal{H}_{\text{spin}}$  de Hamiltonianen geworden van twee systemen zonder wisselwerking; de  $V'$  kan overgangen veroorzaken, waarbij de totale energie niet verandert.

Het is nu eerst nodig de  $\mathcal{H}_{\text{spin}}$  te diagonaliseren. Dit gebeurt door  $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \beta \vec{L} \cdot \vec{H}$  als storing te nemen op  $\mathcal{H}_0 + V_0 + 2\beta \vec{S} \cdot \vec{H}$ . Wordt deze storingsrekening in de tweede orde uitgevoerd, dan is het resultaat gelijk aan de spinhamiltoniaan, zoals die is afgeleid door Abragam en Pryce (18) (19).

Noemt men de eigenfuncties van de spinhamiltoniaan  $\psi_K$ , en die van de roosterhamiltoniaan  $\gamma_L$ , dan zijn de eigenfuncties van de ongestoorde Hamiltoniaan  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{spin}} + \mathcal{H}_L$ :

$$\Psi_{KL} = \psi_K \gamma_L \quad (1-41)$$

Voor de berekening van de spin-rooster-relaxatietijd moet het matrixelement

$$\langle K'L' | V' | KL \rangle \quad (1-42)$$

berekend worden.

De eerstegraads termen van  $V'$  geven het directe proces, de tweedegraads termen het Ramanproces.

In het algemeen is een exacte berekening zeer ingewikkeld of onuitvoerbaar. Formules voor de orde van grootte kunnen wel worden afgeleid.

Voor de zeldzame aarden, waar de spin-baan-koppeling groter is dan de kristalveldpotentiaal, kan een eenvoudigere methode van berekening worden toegepast. Bij deze berekening ontwikkelt men de elektrische potentiaal, die op de magnetische ionen werkt, als een machtreeks in de vervormingen:

$$\epsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \quad (1-43)$$

De  $u_{i,k}$  en  $x_{i,k}$  zijn hierin de uitwijking uit de ruststand en de coördinaat van de deeltjes  $i, k$ . De potentiaal wordt dan:

$$V = V_0 + V_1 \epsilon + V_2 \epsilon^2 + \dots \quad (1-44)$$

$V_0$  is de statische waarde, die verantwoordelijk is voor de kristalveldsplittingen.  $V_1, V_2, \dots$  zijn tensoren; met de eerstegraadsterm in  $\epsilon$  wordt bedoeld:

$$V_1 \epsilon = \sum_{i,k} V_{1,ik} \epsilon_{ik} \quad (1-45)$$

Meestal neemt men in plaats van de  $\epsilon$ -tensor een gemiddelde scalaire  $\epsilon$ :

$$V_1 \epsilon = \epsilon \sum_{i,k} V_{1,ik} \quad (1-46)$$

De  $\epsilon$  geeft aanleiding tot emissie of absorptie van een phonon. Abragam (20) geeft voor de matrixelementen:

$$\left. \begin{aligned} & \left( \frac{\hbar \omega \{ p(\omega) + 1 \}}{2m\nu^2} \right)^{\frac{1}{2}} \\ & \left( \frac{\hbar \omega p(\omega)}{2m\nu^2} \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \right\} \quad (1-47)$$

De  $V_0, V_1, V_2, \dots$  zijn allemaal van dezelfde orde van grootte, en voor de berekening van de relaxatietijd kan men dus in het algemeen  $V_0$  gebruiken, die uit experimentele gegevens bekend is.

De potentiaal is te ontwikkelen in genormeerde bolfuncties  $Y_n^m$ :

$$V_0 = \sum_{mn} V_{mn}^m = \sum_n \sum_{m=-n}^{+n} A_n^{m-n} Y_n^m(\theta\phi) \quad (1-48)$$

Alleen termen met even  $n$  hebben matrixelementen  $\neq 0$ , en de maximale waarde voor  $n$  voor  $d$ -electronen is vier.

De matrixelementen van  $V_0$  zijn uit te drukken in Wignercoëfficiënten en gereduceerde matrixelementen:

$$\langle JM | V_n^m | J'M' \rangle = C_{m,n}^J \langle J || V_n^m || J' \rangle \quad (1-49)$$

of men kan ze berekenen met de operatoraequivalent methode van Stevens, Elliott (21), (22) en Judd (23), een methode, die voor zouten van de zeldzame aarden meestal gevolgd wordt. Tabellen voor de berekening worden gegeven door de genoemde auteurs, en door Low (24).

Met (1-33), (1-35) en (1-47) is nu te vinden dat het reciproke van de relaxatietijd evenredig is met:

$$\begin{aligned} \tau_D^{-1} &\sim \frac{\hbar\omega_{12}}{2mv^2} \left\{ 2p(\omega_{12}) + 1 \right\} \left| \langle 2 | \Sigma V_n^m | 1 \rangle \right|^2 C(\omega_{12})^{\delta\omega} \\ &= \frac{3\hbar V\omega_{12}^3}{2\pi^2 mv^5} \left| \langle 2 | \Sigma V_n^m | 1 \rangle \right|^2 \coth \frac{\hbar\omega_{12}}{2kT} \delta\omega \end{aligned} \quad (1-50)$$

Als  $\hbar\omega_{12} \ll kT$  is

$$\tau_D^{-1} \sim H^2 T \quad (1-51)$$

Voor  $|1\rangle$  en  $|2\rangle$  kunnen in eerste orde de eigenfuncties worden genomen zonder uitwendig kristalveld. Als de niveaus 1 en 2 echter een Kramersdoublet vormen dan zijn de matrixelementen 0, en moet men de menging van  $|1\rangle$  en  $|2\rangle$  met hoger liggende niveaus door de aanwezigheid van een uitwendig veld in rekening brengen. Dit wordt gedaan door de Zeemanenergie

$$H_Z = \Lambda \beta \vec{H} \cdot \vec{J} \quad (1-52)$$

waarin  $\Lambda$  = de Landéfactor en  $\vec{J}$  = het totaal impulsmoment, als storing in te voeren. Is het energieverval van het laagste doublet met de andere doubletten respectievelijk  $\Delta_1, \Delta_2, \dots$  en is  $\Delta_1$  veel kleiner dan de andere  $\Delta$ 's, zodat alleen de invloed van het dichtsbijliggende doublet in rekening hoeft te worden

gebracht, dan wordt de relaxatietijd voor een Kramersdublet, als weer  $\hbar\omega \ll kT$ :

$$\tau_D^{-1} \sim \frac{H^4}{\Delta} T \quad (1-53)$$

### 1.8 HET RAMANPROCES

De tweedegraadstermen  $V_2 \epsilon^2$  uit (1-43) geven aanleiding tot processen, waarbij een overgang van een spin gepaard gaat met gelijktijdige emissie en absorptie van een phonon. Wegens het energiebehoud moet in de termen van de som steeds

$$\left| \hbar\omega_e - \hbar\omega_b \right| = \hbar\omega_{12} \quad (1-54)$$

In het Debijemodel liggen, bij niet te lage frequenties, de frequenties van de eigentrillingen van het kristal zeer dicht bij elkaar. In de berekening kan een continu spectrum worden gebruikt, met de dichtheid  $C(\omega)$  (1-33). De som wordt dan een integraal.

Met de term  $V_2 \epsilon^2 \approx V_0 \epsilon^2$  uit de storingshamiltoniaan (1-44), die dit type processen veroorzaakt, en (1-47) en (1-33) is te vinden dat:

$$U_{12R} \sim \int \omega_a^3 \omega_b^3 \left\{ p(\omega_a) + 1 \right\} p(\omega_b) d\omega_a \left| \langle 2 | \Sigma V_m^n | 1 \rangle \right|^2 \quad (1-55)$$

waarin  $\omega_b = \omega_a + \omega_{12}$

Een zelfde uitdrukking geldt voor  $U_{21}$ , maar dan met  $\omega_b = \omega_a - \omega_{12}$ . Als weer  $\hbar\omega_{12} \ll kT$ , is voor bijna het hele phononspectrum  $\omega_{12} \ll \omega_a$ , zodat voor de relaxatietijd geldt, met (1-35):

$$\tau_R^{-1} \sim \left| \langle 2 | \Sigma V_n^m | 1 \rangle \right|^2 \int_0^{k\theta/\hbar} \frac{\omega e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} d\omega \quad (1-56)$$



In het geval dat  $T \ll \theta$ , is de integraal ongeveer  $6! \left(\frac{kT}{h}\right)^7$ , zodat:

$$\tau_R^{-1} \sim T^7 \quad (1-57)$$

Vormen de beschouwde niveaus een Kramersdoublet, dan is weer, net als bij het directe proces

$$\langle 2 | \Sigma V_n^m | 1 \rangle = 0$$

Ook hier kan weer de bijmenging voor hogere spintoestanden bij de toestanden  $|1\rangle$  en  $|2\rangle$  door de Zeemanenergie worden ingevoerd.

Dit levert voor een Kramersdoublet:

$$\tau_R^{-1} \sim \frac{H^2}{\Delta^2} T^7 \quad (1-58)$$

Het toepassen van tweede orde tijdsafhankelijke storingsrekening met de eerstegraadstermen uit de storingshamiltoniaan geeft ook een Ramanproces; de hiermee gevonden overgangswaarschijnlijkheden moeten worden opgeteld bij de uitkomsten van de eerste orde berekening.

Vormen  $|1\rangle$  en  $|2\rangle$  geen Kramersdoublet, en wordt als tussentoestand (intermediate state)  $|3\rangle$  genomen, dan is het resultaat analoog aan (1-55), met in plaats van  $|\langle 2 | \Sigma V_n^m | 1 \rangle|^2$

$$\left| \langle 3 | \Sigma V_n^m | 1 \rangle \langle 2 | \Sigma V_n^m | 1 \rangle \right|^2 \quad (1-59)$$

zodat weer  $\tau_R^{-1} \sim T^7$  (1-60)

In het geval van een Kramersdoublet met een hoger doublet  $|3\rangle$ ,  $|4\rangle$  vindt men:

$$\tau_R^{-1} \sim T^9 \quad (1-61)$$



## 1.9 DE PHONON-BOTTLENECK

Bij lage temperaturen, waar het directe proces het belangrijkste is, moeten oscillatoren in een betrekkelijk klein frequentiegebied zorgen voor het energietransport van de spins naar het rooster. Deze oscillatoren "on speaking terms" liggen in het zeer laagfrequente deel van het phononspectrum, ook bij velden van enkele duizenden Oe.

Van Vleck (4), (5), beschouwde de mogelijkheid dat de evenwichtsverdeling van de phononen bij lage temperaturen door de grote energietoevoer aan het kleine aantal oscillatoren "on speaking terms" ernstig verstoord wordt. De reden hiervan is, dat de processen, die voor het instellen van het phononevenwicht verantwoordelijk zijn (het z. g. omklapproces, verstrooiing aan de wand of aan roosterfouten, en overdracht aan het bad) bij lage temperaturen een zeer kleine waarschijnlijkheid hebben. In deze situatie levert een meting van de insteltijd van de magnetisatie niet de spin-rooster-relaxatietijd.

De hypothese, dat door de korte levensduur van de oscillatorniveaux, ten gevolge van de grote energiestroom, deze zeer sterk verbreed zouden worden, waardoor de frequentieband van de phononen "on speaking terms" veel breder zou zijn dan de electron-resonantie lijnbreedte, wordt door gegevens uit Maserexperimenten o. a. van Strandberg (25) en Bloembergen, Shapiro, Pershan, Artman (26) tegengesproken.

Strandberg beschrijft het geval van de phonon-bottleneck door een phonon-relaxatietijd in te voeren.

Als alleen de spins phononen kunnen absorberen of emitteren is het energietransport:

$$P_{12} = \int_0^{\omega_{\max}} \dot{p}(\omega) C(\omega) \bar{n} \omega g(\omega - \omega_{12}) d\omega \quad (1-62)$$

met  $g(\omega - \omega_{12})$  de vormfunctie uit (1-19),  $C(\omega)$  het aantal trillingswijzen volgens (1-33) en  $\dot{p}(\omega)$  het aantal phononen met frequentie  $\omega$ . Voor een smalle lijn wordt dit, met een passende definitie voor de lijnbreedte  $\delta\omega$ :

$$P_{12} = \dot{p}(\omega_{12}) C(\omega_{12}) \bar{n} \omega_{12} \delta\omega \quad (1-63)$$

Wordt het phonon-relaxatieproces in rekening gebracht, dan is:

$$p(\omega_{12}) = \frac{P_{12}}{C(\omega_{12})\hbar\omega_{12}^{\delta\omega}} - \frac{p(\omega_{12}) - p_0(\omega_{12})}{\tau_{ph}} \quad (1-64)$$

waarin  $p_0(\omega_{12})$  de evenwichtswaarde van  $p(\omega_{12})$  is.

In de stationnaire toestand is  $\dot{p}(\omega_{12}) = 0$ , en dus:

$$p(\omega_{12}) = p_0(\omega_{12}) + \frac{P_{12}\tau_{ph}}{C(\omega_{12})\hbar\omega_{12}^{\delta\omega}} \quad (1-65)$$

Invullen van de  $U$ 's in (1-22) geeft voor de stationnaire toestand:

$$0 = n_1 \left[ W_{12} + \alpha C(\omega_{12})^{\delta\omega} p(\omega_{12}) \right] - n_2 \left[ W_{12} + \alpha C(\omega_{12})^{\delta\omega} \{ p(\omega_{12}) + 1 \} \right] \quad (1-66)$$

Hiermee is:

$$P_{12} = (n_1 - n_2)W_{12}\hbar\omega_{12}^{\delta\omega} = \alpha C(\omega_{12})^{\delta\omega}\hbar\omega_{12}^{\delta\omega} \left[ n_2 \{ p(\omega_{12}) + 1 \} - n_1 p(\omega_{12}) \right] \quad (1-67)$$

Invullen van (1-65) in (1-67) geeft:

$$P_{12} = \frac{\alpha C(\omega_{12})^{\delta\omega}\hbar\omega_{12}^{\delta\omega} \left[ n_2 \{ p_0(\omega_{12}) + 1 \} - n_1 p_0(\omega_{12}) \right]}{1 + \alpha\tau_{ph}(n_1 - n_2)} \quad (1-68)$$

Voert men in (1-67) de spintemperatuur  $T_S$  in, gedefiniëerd door:

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{\hbar\omega_{12}/kT_S}$$

en, bij afwezigheid van een phonon-bottleneck de roostertemperatuur  $T_L$ , gedefiniëerd door:

$$p(\omega_{12}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT_L} - 1}$$

dan vindt men:

$$P_{12} = \frac{N\hbar\omega_{12}}{2\tau} \left[ \text{th} \frac{\hbar\omega_{12}}{2kT_L} - \text{th} \frac{\hbar\omega_{12}}{2kT_S} \right] \quad (1-69)$$

Is  $\hbar\omega_{12} \ll kT_S$  en  $\hbar\omega_{12} \ll kT_L$  dan is:

$$P_{12} \approx \frac{N(\hbar\omega_{12})^2}{4k\tau} \left( \frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_S} \right) = \eta T_L \left( \frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_S} \right) \quad (1-70)$$

Bölger (13) heeft voor de beschrijving van zijn "steady state" verzadiging steeds gebruik gemaakt van een  $\eta$  als in (1-70), die op eenvoudige wijze experimenteel te bepalen is.

$$P_{12} = W_{12}(n_1 - n_2)\hbar\omega_{12} = NW_{12}\hbar\omega_{12} \text{th} \frac{\hbar\omega_{12}}{2kT_S} \approx \frac{QW_{12}}{T_S} \quad (1-71)$$

Samen met (1-70) geeft dit:

$$T_S = T_L + \frac{QW_{12}}{\eta} \quad (1-72)$$

Indien er geen phonon-bottleneck is, is  $T_S$  evenredig met  $W_{12}$ , dus met  $h_1^2$  en

$$\frac{dT_S}{dW_{12}} = \frac{Q}{\eta} = 2T_L\tau \quad (1-73)$$

In het geval dat er wel een phonon-bottleneck is, kan men een temperatuur  $T_0$  voor de evenwichtsverdeling  $p_0(\omega_{12})$  invoeren:

$$p_0(\omega_{12}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_{12}/kT_0} - 1}$$

Volgens (1-68) is dan, als  $\hbar\omega_{12}$  weer klein is:

$$P_{12} \approx \frac{\eta T_0 \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_S} \right)}{1 + \eta \tau_{ph} / k T_S C(\omega_{12})^{\delta\omega}} \quad (1-74)$$

Voor  $\tau_{ph} = 0$  is dit gelijk aan (1-70), en bij zeer hoge spintemperatuur wordt het energietransport, ongeacht de eventuele aanwezigheid van een phonon-bottleneck, gelijk aan  $\eta$ , en dus onafhankelijk van de temperatuur.

(1-74) Gelijk stellen aan  $\frac{QW_{12}}{T_S}$  geeft:

$$T_S^2 - T_S \left( T_0 + \frac{QW_{12}}{\eta} \right) - \frac{QW_{12} \tau_{ph}}{k C(\omega_{12})^{\delta\omega}} = 0 \quad (1-75)$$

Bij  $h_1^2 = 0$  of  $W_{12} = 0$  is dan:

$$\left( \frac{dT_S}{dW_{12}} \right)_{W_{12}=0} = \frac{Q}{\eta} + \frac{Q \tau_{ph}}{k T_0 C(\omega_{12})^{\delta\omega}} = 2 T_0 \left\{ \tau + \tau_{ph} \frac{E_Z}{E_{ph}} \right\} \quad (1-76)$$

waarin

$$E_Z = \frac{1}{2} \hbar \omega_{12} N \text{th} \frac{\hbar \omega_{12}}{k T}$$

de Zeeman-energie van de spins, en

$$E_{ph} = \frac{1}{2} \hbar \omega_{12} C(\omega_{12})^{\delta\omega} \coth \frac{\hbar \omega_{12}}{2kT}$$

de energie van de phononen "on speaking terms" is.

Om de tijdsafhankelijkheid van de magnetisatie te bepalen na een verstoring van het evenwicht, geven Scott en Jeffries (10) een berekening voor kleine afwijking van de evenwichtstoestand. Daarvoor wordt uitgegaan van (1-64) geschreven in de vorm:

$$\dot{p}(\omega_{12}) = \frac{1}{2} \frac{\dot{n}}{C(\omega_{12})^{\delta\omega}} - \frac{p(\omega_{12}) - p_0(\omega_{12})}{\tau_{ph}} \quad (1-77)$$



waarin

$$n = n_1 - n_2$$

De spin-rooster-relaxatie geeft:

$$-\dot{n} = \frac{n \left\{ 2p(\omega_{12}) + 1 \right\} - N}{\tau} \text{th} \frac{\hbar\omega_{12}}{2kT} \quad (1-78)$$

Bij sterke verzadiging, als de term met  $n$  in de noemer verwaarloosd mag worden t.o.v.  $N$ , is  $\dot{n} = \frac{N}{\tau} \text{th} \frac{\hbar\omega_{12}}{kT}$ , evenals bij de "steady state" verzadiging onafhankelijk van de phonon-bottleneck. Voor het geval dat  $(n_0 - n) \ll n_0$  worden de vergelijkingen herschreven en gelineariseerd. De oplossing wordt met twee relaxatietijden beschreven  $\tau_b$  en  $\tau_b'$ :

$$\left. \begin{aligned} \tau_b &= \tau + \tau' \\ \frac{1}{\tau'} &= \frac{1}{\tau_{ph}} \frac{E_{ph}}{E_Z} = \frac{1}{\tau_{ph}} \frac{C(\omega_{12})\delta\omega}{N} \coth^2 \frac{\hbar\omega_{12}}{2kT} \approx \frac{1}{\tau_{ph}} \frac{6\delta\omega V k^2 T^2}{\pi^2 N v^3 h^2} \\ \frac{1}{\tau_b'} &= \frac{1}{\tau} \frac{E_Z}{E_{ph}} \end{aligned} \right\} \quad (1-79)$$

In de gevallen waarin er een belangrijke phonon-bottleneck is, is  $\tau'$  het grootste. Na enige tijd, als het evenwicht bijna weer hersteld is, wordt dan een verloop met  $\tau'$  gemeten.

Bij geringe mate van verzadiging is dus het resultaat van een relaxatietijdmeting bij een belangrijke phonon-bottleneck steeds  $\frac{E_Z}{E_{ph}} \tau_{ph}$ .

Als de phonon-relaxatietijd  $\tau_{ph}$  bepaald wordt door phonon-wisselwerkingen in het kristal (omklapproces etc.), is hij sterk temperatuurafhankelijk. Bij de lage waarschijnlijkheid van dit soort processen in het temperatuurgebied, waar het directe proces voor de spin-rooster-relaxatie van belang is, kan  $\tau_{ph}$  bepaald worden door directe overdracht aan het bad, waardoor er geen afhankelijkheid van de temperatuur is, maar wel van de kristalafmetingen. Scott en Jeffries nemen aan dat  $\tau_{ph} \approx \frac{Ql}{v}$ , waarin  $Q$  een getal van de grootte orde 1 is,  $v$  de voortplantingssnelheid van de kristaltrillingen, en  $l$  de lineaire afmeting van het kristal. In dit geval vindt men dus bij geringe verzadiging, of na lange tijd, een relaxatietijd

$$\tau^{-1} \sim T^2 \quad (1-80)$$

## 1.10 HET TEMPERLEY-EFFECT

Om de discrepantie te verklaren, die bestond tussen de experimenteel bepaalde en de theoretisch berekende spin-rooster-relaxatietijd heeft Temperley (3) op de mogelijkheid gewezen van een gelijktijdige overgang van een aantal spins naar een hoger of naar een lager niveau, bij absorptie of emissie van één phonon. Dit proces wordt mogelijk gemaakt door de dipool-dipoolwisselwerking, en kan van belang zijn als het uitwendige veld niet te groot is ten opzichte van het inwendige veld.

Temperley verwachtte een groot effect van dit proces, waardoor vooral in lage velden een veel kortere (een factor 300) relaxatietijd gevonden zou moeten worden. Ook de veldafhankelijkheid van de relaxatietijd, die bij toenemend veld soms nauwelijks verandert en zelfs veelal langer wordt, kan hiermee begrijpelijk gemaakt worden.

Als de groepen spins, die gelijktijdige overgangen maken, groot worden, zodat de energie van het geabsorbeerde of geëmitteerde phonon  $\approx kT$  wordt, kan een sterke temperatuurafhankelijkheid optreden; het is dan niet meer geoorloofd de exponentiële functies door de lineaire term van de reeksontwikkeling te benaderen.

Van Vleck (4) acht het Temperley-effect te klein om een belangrijke invloed op de relaxatietijd te hebben.

Bölger (3) geeft nadere berekeningen over de invloed van het Temperley-effect op de veldafhankelijkheid van de relaxatietijd. Hij komt tot de conclusie dat het Temperley-effect enige, maar geen grote invloed heeft.

## 1.11 DE INVLOED VAN CROSS-RELAXATIE OP DE SPIN-ROOSTER-RELAXATIETIJD

Als het electronspin-resonantiespectrum uit een aantal lijnen bestaat, is het mogelijk dat, als men één van de lijnen wil verzadigen, ook andere lijnen verzadigd worden. Het energietransport in het spinsysteem dat hiervoor aansprakelijk is, wordt mogelijk gemaakt door het gedeeltelijk over elkaar vallen van de resonantielijnen. Bloembergen, Shapiro, Pershan en Artman (26) heb-

ben aan dit relaxatieverschijnsel de naam cross-relaxatie gegeven. Om de overgangswaarschijnlijkheid te berekenen moet ook rekening worden gehouden met niet-diagonaalelementen van de spin-spin-wisselwerking.

Bij een goed opgeloste hyperfijnstructuur kunnen daardoor de cross-relaxatietijden veel korter zijn dan men op grond van de lijnbreedte en de afstand van de lijnen zou verwachten.

Als de cross-relaxatietijden veel korter zijn dan de spin-rooster-relaxatietijden van de verschillende resonantielijnen, wordt de energie, die in één van de lijnen aan het spinsysteem is toegevoerd, snel over het hele spinsysteem verdeeld, waarna door de spin-rooster-relaxatieprocessen de energie naar het rooster wordt getransporteerd. Door deze parallelschakeling van wegen voor het energietransport, kan men dan een veel kortere relaxatietijd vinden, dan men op grond van de resonantiefrequentie en vorm van de oorspronkelijk verzadigde lijn zou verwachten.

Men kan balansvergelijkingen opstellen van het type (1-27), waarbij ook met de cross-relaxatie rekening wordt gehouden.

Neemt men het geval van twee lijnen a en b, met frequenties  $\omega_a$  en  $\omega_b$  en spin-rooster-relaxatietijden  $\tau_a$  en  $\tau_b$ , en is het aantal spins in de bij  $\omega_a$  behorende niveaus  $N_a$ , dan is voor de stationnaire toestand, als de cross-relaxatietijden kort zijn ten opzichte van de spin-rooster-relaxatietijden:

$$P_a = \frac{W_a \hbar \omega_a N_a \operatorname{th} \frac{\hbar \omega_a}{2kT}}{1 + 2W_a \left( \frac{1}{\tau_a} + \frac{1}{\tau_b} \right)^{-1}} \quad (1-81)$$

In het algemeen wordt, bij een systeem met een aantal lijnen, waarbij de cross-relaxatietijden kort zijn t. o. v. de spin-rooster-relaxatietijden, de verzadiging van elke lijn beschreven met een relaxatietijd:

$$\tau' = \left( \sum_j \tau_j^{-1} \right)^{-1} \quad (1-82)$$

De cross-relaxatie kan een belangrijke invloed op de waargenomen spin-rooster-relaxatietijd hebben in een kristal, waarin de paramagnetische ionen over het algemeen weinig wisselwerking hebben, maar waarin paren ionen voorkomen met een grote exchange-wisselwerking. Dit geval is voor robijn be-



schreven door Gill en Elliott (27) en Bloembergen en Pershan (28). Ook Schulz en Jeffries (29) geven een overzicht van de theorie en enkele experimenteel waargenomen gevallen.

In het kristal bevinden zich  $N_1$  afzonderlijke paramagnetische ionen en  $N_2$  paren met een grote exchange-wisselwerking. Het gevolg van deze exchange is, dat een paar een grondtoestand,  $|\alpha\rangle$ , heeft en een triplet, dat een energie  $\Delta$  hoger gelegen is. Aangenomen wordt, dat twee niveaus van dit triplet, die met  $|\beta\rangle$  en  $|\gamma\rangle$  worden aangeduid, een splitsing hebben, die ongeveer gelijk is aan de splitsing van de enkelvoudige ionen.

Er kan nu cross-relaxatie optreden tussen de normale ionen en het doublet  $|\beta\rangle$ ,  $|\gamma\rangle$ . Hiervoor geldt:

$$\dot{n}_1 = w(-N_2^* n_1 + N_1 n_2) = -\dot{n}_2 \quad (1-83)$$

waarin:  $n_1$  = het verschil in bezetting tussen de niveaus van de normale ionen,  
 $n_2$  = het verschil in bezetting tussen de niveaus van het doublet  $|\beta\rangle$ ,  
 $|\gamma\rangle$  van de paren,  
 $N_2^*$  = de bezetting van het doublet  $|\beta\rangle$ ,  $|\gamma\rangle$ .

Als de spin-rooster-relaxatietijd van de enkelvoudige ionen  $\tau_1$  is, en die van het doublet van het paar  $\tau_1^*$ , dan worden de balansvergelijkingen voor het systeem:

$$\dot{n}_1 = w(-N_2^* n_1 + N_1 n_2) - \frac{n_1 - n_{10}}{\tau_1} \quad (1-84)$$

$$\dot{n}_2 = w(-N_1 n_2 + N_2^* n_1) - \frac{n_2 - n_{20}}{\tau_1^*} \quad (1-85)$$

Het herstel van het signaal, na verzadiging van de enkelvoudige spinovergang, wordt voornamelijk bepaald door de relaxatietijd:

$$\tau^{-1} = \tau_1^{-1} + \frac{\tau_{21}^{-1} \left( \frac{1}{\tau_1^*} - \frac{1}{\tau_1} \right) N_2^*}{\tau_{21}^{-1} + \frac{1}{\tau_1^*} - \frac{1}{\tau_1}} \frac{N_2^*}{N_1} \quad (1-86)$$



waarin  $\tau_{21}$  de cross-relaxatietijd is.

Als  $\tau_{21}$  veel groter is dan  $\tau_1$  vindt men vrijwel  $\tau_1$ .

$$\text{Als } \tau_{21} \ll \tau_1^* \ll \frac{N_2^*}{N_1} \tau_1$$

is de relaxatietijd van de paren bepalend en vindt men

$$\tau \approx \tau_1^* \frac{N_1}{N_2^*} \quad (1-87)$$

en als

$$\tau_1^* \ll \tau_{21} \ll \frac{N_2^*}{N_1} \tau_1$$

is de cross-relaxatie tussen paren en afzonderlijke ionen bepalend en

$$\text{vindt men } \tau \approx \tau_{21} \frac{N_1}{N_2^*} \quad (1-88)$$

Voor een verdund zout met een concentratie  $C$  is  $N_1 \sim C$ , en  $N_2 \sim C^2$ , dus  $N_2^* \sim C^2 / (1 + e^{\Delta/kT})$ . Is  $\Delta \gg kT$  dan kan worden afgeleid dat (1-87) wordt:

$$\tau^{-1} \sim C \Delta^3 \operatorname{cosech} \frac{\Delta}{kT} \approx C \Delta^3 e^{-\Delta/kT} \quad (1-89)$$

en (1-88) wordt:

$$\tau^{-1} \sim C^2 / (1 + e^{\Delta/kT}) \quad (1-90)$$

Neemt men aan dat de paren allerlei verschillende waarden voor  $\Delta$  hebben, dan kan men, door de verdeling te variëren, nog allerlei andere temperatuur- en concentratieafhankelijkheden vinden.

Ook bestaat de mogelijkheid, dat de spin-rooster-relaxatie van het aangeslagen doublet nog door een phonon-bottleneck beïnvloed wordt, aangezien er ook in dit geval alleen wisselwerking met phononen uit een beperkte frequentieband is.

## 1.12 SPIN-ROOSTER-RELAXATIE IN SYSTEMEN MET STERKE EXCHANGE

De spin-rooster-relaxatie van een spinsysteem met een grote exchange-energie kan op andere wijze verlopen dan via het directe contact tussen spins en roostertrillingen. Door o. a. Anderson (8), Anderson en Weiss (9) en Bloembergen en Wang (10) is dit geval behandeld. De behandeling van Bloembergen en Wang verloopt ongeveer langs de volgende lijnen.

De energie van een spinsysteem wordt gegeven door de Hamiltoniaan:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_F + \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{dd} \quad (1-91)$$

Hierin is  $\mathcal{H}_F$  de Zeeman-energie van de spins in een uitwendig veld:

$$\mathcal{H}_F = g\beta \mathcal{H}_0 \sum_i S_{zi} \quad (1-92)$$

$\mathcal{H}_e$  is de exchange-energie:

$$\mathcal{H}_e = 2 \sum_{j>k} J_{jk} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_k \quad (1-93)$$

$\mathcal{H}_{dd}$  is de dipool-dipoolenergie:

$$\mathcal{H}_{dd} = g^2 \beta^2 \sum_{k>j} \left\{ r_{kj}^{-3} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_k - 3 r_{jk}^{-5} (\vec{r}_{jk} \cdot \vec{S}_j)(\vec{r}_{jk} \cdot \vec{S}_k) \right\} \quad (1-94)$$

$\mathcal{H}_e$  commuteert met  $\mathcal{H}_F$ ,  $\mathcal{H}_{dd}$  niet.

Het geval dat van belang is, is dat  $\mathcal{H}_e$  veel groter is dan de beide andere energieën. Men spreekt dan van een "veldsysteem" met energie  $\mathcal{H}_F$ , en "exchange-systeem" met energie  $\mathcal{H}_e$ . Door de dipool-wisselwerking kan energie uit het veldsysteem naar het exchange-systeem gevoerd worden. Het exchange-systeem kan de energie vervolgens in grote quanta aan het rooster afstaan. Deze twee energiestromen worden beschreven door relaxatietijden  $\tau_{Fe}$  en  $\tau_{eL}$ ; de directe spin-rooster-relaxatie door  $\tau_{FL}$  geeft het energietransport direct van het veldsysteem naar het rooster.

Voor het veldsysteem kan de volgende balansvergelijking opgesteld worden:

$$P = \frac{C_F(T_F - T_e)}{\tau_{Fe}} + \frac{C_F(T_F - T_L)}{\tau_{FL}} + C_F \frac{dT_F}{dt} \quad (1-95)$$

en voor het exchange-systeem:

$$0 = -\frac{C_F(T_F - T_e)}{\tau_{Fe}} + \frac{C_F(T_F - T_L)}{\tau_{eL}} + C_e \frac{dT_e}{dt} \quad (1-96)$$

Hierin zijn

$$C_F = \frac{CH_0^2}{T_F^2} \quad \text{de soortelijke warmte van het veldsysteem}$$

$$C_e = \frac{CH_e^2}{T_e^2} \quad \text{de soortelijke warmte van het exchange-systeem}$$

$T_F$ ,  $T_e$  en  $T_L$  respectievelijk de temperatuur van veld- en exchange-systeem en rooster.

Voor de stationnaire toestand volgt uit (1-95) en (1-96) wanneer  $\tau_{FL} \gg \tau_{Fe}$

$$P = \frac{C_F(T_F - T_e)}{\tau_{Fe}} = \frac{C_e(T_e - T_L)}{\tau_{eL}} \quad (1-97)$$

Als  $\tau_{eL} \ll \frac{C_e}{C_F} \tau_{Fe} \approx \frac{H_e^2}{H_0^2} \tau_{Fe}$  is  $T_e \approx T_L$

Experimenteel zou men met een "steady state" verzadigingsmethode als relaxatietijd  $\tau_{Fe}$  moeten vinden.

Als  $\tau_{eL} \gg \frac{H_e^2}{H_0^2} \tau_{Fe}$  is  $\tau_F \approx \tau_e$  en men zou experimenteel moeten vinden als

relaxatietijd

$$\frac{H_0^2}{H_e^2} \tau eL$$

Bij een pulsverzadigingsexperiment is de situatie iets gecompliceerder. Als men de magnetisatie gedurende niet te korte tijd blijft meten, zou men moeten vinden dat het verloop van de magnetisatie met de tijd gegeven wordt door dezelfde relaxatietijden als in het "steady state" geval.

Als in (1-91)  $H_e$  een relatief kleine term is, vindt het hierboven beschreven proces niet plaats. Het enige, dat men dan van de exchange merkt, is een vergroting van de soortelijke warmte van het spinsysteem, en een verandering van de vorm van de resonantielijne.



## HOOFDSTUK 2

### EXPERIMENTELE METHODE

#### 2.1 INLEIDING

Bij de hier beschreven metingen werd van twee verschillende meetmethodes gebruik gemaakt. De eerste is die van de "steady state" verzadiging, die elders uitgebreid beschreven is (13). Deze methode is niet in staat zeer kleine absorpties te meten. Het is daarom niet mogelijk bij een gering aan de trilholtte toegevoegd vermogen te meten, wat nodig is, als de relaxatietijden lang worden; ook is het niet mogelijk sterk verdunde zouten te onderzoeken, omdat het preparaat niet onbeperkt groot genomen kan worden.

Bij de tweede methode wordt met een klein vermogen ( $\approx 10^{-9}$  W) de reflectiecoëfficiënt van een trilholtte, waarin zich een preparaat bevindt, in een uitwendig veld, dat op een top van een resonantielijnt ligt, gemeten; door een puls microgolfvermogen, met een voldoende grote energieinhoud, wordt de beschouwde lijnt verzadigd; hierna kan op een oscillograaf het terugkomen van de oorspronkelijke toestand worden waargenomen.

Deze methode is technisch gecompliceerder dan de eerste, maar is gemakkelijker gevoelig te maken en, omdat geen absolute metingen van het geabsorbeerde vermogen nodig zijn, zoals bij de eerste methode, in de praktijk eenvoudiger.

#### 2.2 GOLFPLEJEN, REFLECTIECOEFFICIENT, INGANGSIMPEDANTIE

Een golf die zich in een golfpijpt voortplant, heeft behalve bij de coaxiale TEM-mode, een phasesnelheid die groter is dan de lichtsnelheid. De golflengte in de golfpijpt,  $\lambda_g$ , is dan ook groter dan die in de vrije ruimte.

De elektrische veldsterkte, of het spanningsverschil tussen twee wanden van de golfpijp, voldoet aan:

$$E_x = E_1 e^{\gamma x} + E_2 e^{-\gamma x} \quad (2-1)$$

waarin

$$E_1 = E_{10} e^{j(\omega t + \varphi_1)}$$

$$E_2 = E_{20} e^{j(\omega t + \varphi_2)}$$

$$\gamma = \alpha + j\beta$$

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda_g}$$

Invullen van randvoorwaarden, die gegeven worden door afsluitimpedanties maakt het mogelijk het verband tussen  $E_1$  en  $E_2$  te vinden. Voor een coaxiale geleider kan men de karakteristieke impedantie invoeren, waarmee op eenvoudige wijze de spanningsreflectiecoëfficiënt  $\Gamma$  te bepalen is; evenals de verhouding tussen de spanningsmaxima en -minima langs de geleider: de staande golf verhouding, VSWR (= voltage standing wave radio).

Bij een golfpijp is echter geen eenduidige karakteristieke impedantie in te voeren. Aan deze moeilijkheid ontkomt men door de karakteristieke impedantie als eenheid te gebruiken. Hierdoor worden formules onafhankelijk van de gekozen definitie van de impedantie van de golfpijp.

Het verband tussen  $E_1$  en  $E_2$  uit (2-1) is:

$$E_2 = \Gamma E_1 \quad (2-2)$$

$$= \frac{z - 1}{z + 1} = \frac{1 - y}{1 + y} \quad (2-3)$$

waarin  $z = Z/Z_0$  en  $y = Y/Y_0$  de impedantie, respectievelijk admittantie zijn van de afsluiting, met  $Z_0$  en  $Y_0$  als eenheid.

De impedantie van de golfpijp op een afstand  $x$  van de afsluiting is:

$$z_x = \frac{z + th_{\gamma}x}{1 + zth_{\gamma}x} \quad (2-4)$$

en de admittantie op dezelfde plaats:

$$y_x = \frac{y + th_{\gamma}x}{1 + yth_{\gamma}x} \quad (2-5)$$

## 2.3 HET SMITH-DIAGRAM

Berekeningen aan golfpijpsystemen zijn ingewikkeld. Ze kunnen vaak vervangen worden door eenvoudige bepalingen van impedanties en reflecties op het Smith-diagram.

In feite is het Smith-diagram een vlak, waarop met een rechthoekig coördinatenstelsel horizontaal het reële deel  $p$  en verticaal het imaginaire deel  $q$  van de reflectiecoëfficiënt worden uitgezet. Heeft men een golfgeleider met zo geringe verliezen, dat die verwaarloosd mogen worden, dan heeft een verplaatsing langs deze geleider over een lengte  $l$  ten gevolge, dat het argument van  $\Gamma$  met  $2\gamma l$  verandert, (bij gelijkblijvende modulus), omdat deze lengte  $l$  door de gereflecteerde golf tweemaal wordt doorlopen.

Lijnen van constante weerstand of constante reactantie van de afsluiting hebben een eenvoudige vorm in het Smith-diagram.

De afsluiting heeft een impedantie

$$z = r + jx$$

dus

$$\Gamma = p + jq = \frac{r + jx - 1}{r + jx + 1} \quad (2-6)$$

$$p(r + 1) - qx - r + 1 + j \{q(r + 1) + px - x\} = 0 \quad (2-7)$$

$$(p - 1)(r + 1) - qx + 2 = 0 \quad (2-8)$$

$$q(r + 1) + x(p - 1) = 0 \quad (2-9)$$

eliminieren van  $x$  geeft:

$$q^2 + \left\{ (p-1) + \frac{1}{r+1} \right\}^2 = \frac{1}{(r+1)^2} \quad (2-10)$$

eliminieren van  $(r+1)$  geeft:

$$\left(b - \frac{1}{x}\right)^2 + (a-1)^2 = \frac{1}{x^2} \quad (2-11)$$

De lijnen met  $r$  als parameter vormen een bundel cirkels, die in het punt  $(1, 0)$  raken aan de rechte lijn  $p = 1$ , en waarvan de middelpunten liggen tussen  $p = 0$  en  $p = 1$  op de reële as, op  $p = \frac{1}{r+1}$  en  $q = 0$ .

De lijnen met  $x$  als parameter vormen een bundel cirkels, die in  $p = 1$  aan de reële as raken, en waarvan de middelpunten liggen op de rechte  $p = 1$ . Alleen dat deel van de cirkels, dat ligt binnen de eenheidscirkel om de oorsprong, is van belang, omdat  $|\Gamma| \leq 1$ . Commerciële verkrijgbare Smith-kaarten zijn met deze impedantiecoördinaten, of hiermee aequivalente admittantiecoördinaten, en met een phaseschaal langs de omtrek bedrukt (fig. 2.1).

#### 2.4 TRILHOLTE, BESTAANDE UIT EEN KORTGESLOTEN STUK GOLFPUIJP, ONGEVEER EEN HALVE GOLFLENGTE LANG

De impedantie van een golfpijp op een afstand  $x$  van een kortsluiting wordt gevonden door in (2-4) in te vullen  $z = 0$ :

$$z_x = th_{\gamma} x = th(\alpha + j\beta)x \quad (2-12)$$

$\alpha$  is zeer klein ( $\approx 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) zodat  $\alpha x \ll 1$ , en  $x \approx \frac{1}{2} \lambda_g$  zodat  $tg \beta x \ll 1$ ; een benadering voor  $th_{\gamma} x$  mag daarom worden toegepast:

$$z_x = \alpha x + jtg \beta x \quad (2-13)$$

Als

$$x = \frac{1}{2} \lambda_g + \delta x, \text{ en } \delta x \ll \lambda_g$$



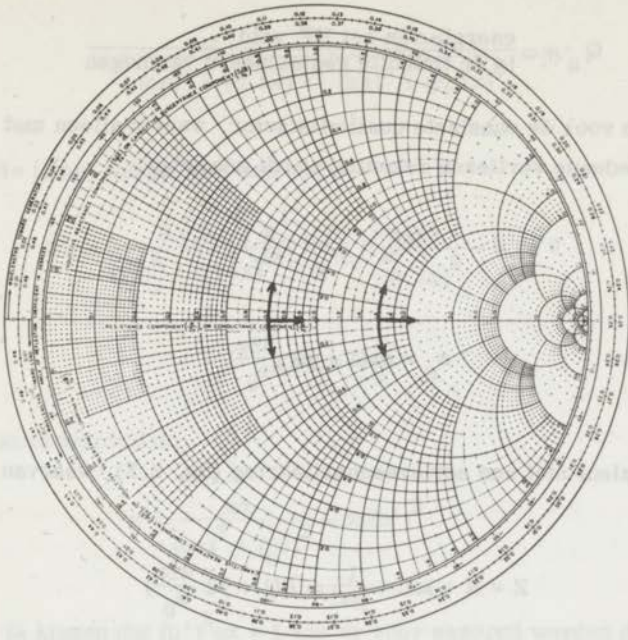


Fig. 2.1 Smith-diagram, waarin de reflectiecoëfficiënt van een overkoppelde trillolte en een onderkoppelde trillolte, links resp. rechts van het middelpunt van de figuur, is aangegeven bij variatie van de frequentie of van de qualiteitsfactor.

wordt 
$$\operatorname{tg} \beta x \approx \beta \cdot \delta x \quad (2-14)$$

zodat 
$$z_x = \alpha x \left( 1 + j \frac{\beta \cdot \delta x}{\alpha x} \right) \quad (2-15)$$

Met  $\lambda_g = \frac{\lambda}{\sqrt{1 - (\lambda/\lambda_c)^2}}$ , waarin  $\lambda_c$  de afsnijgolfleugte van de golfpijp is, en aan-

nemende dat  $\omega \approx \omega_0$  (de frequentie waarvoor  $\frac{1}{2} \lambda_g = x$ ) wordt dit:

$$z_x = \alpha x \left[ 1 + j \frac{\pi}{\alpha x} \left( \frac{\lambda_g}{\lambda} \right)^2 \frac{\delta \omega}{\omega_0} \right] \approx \alpha x \left[ 1 + j \frac{\pi}{\alpha \lambda} \left( \frac{\lambda_g}{\lambda} \right)^2 \frac{2 \delta \omega}{\omega_0} \right] \quad (2-16)$$

Uit de definitie:

$$Q_u = \omega \frac{\text{energie van het HF veld}}{\text{in de trilholtte gedissipeerd vermogen}} \quad (2-17)$$

is af te leiden voor de onbelaste qualiteitsfactor, waarin alleen met de in de trilholtte optredende verliezen rekening wordt gehouden:

$$Q_u = \frac{\pi}{\alpha \lambda} \left( \frac{\lambda g}{\lambda} \right)^2, \quad (2-18)$$

zodat

$$z_x = \alpha x (1 + j Q_u \frac{2 \delta \omega}{\omega_0}) \quad (2-19)$$

Dit is aequivalent met een serieresonantiekring (fig. 2.2), waarvan de impedantie is:

$$Z = R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} \approx R(1 + jQ \frac{2\delta\omega}{\omega_0}) \quad (2-20)$$

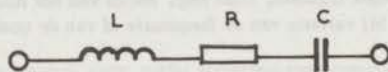


Fig. 2.2 Serieresonantiekring bestaande uit een zelfinductie L, een capaciteit C en een weerstand R.

De ingangsimpedantie van de golfpijp is bij een lengte van precies  $\frac{1}{2}\lambda_g$  reëel, en gelijk aan  $\alpha x$ . Dit is veel kleiner dan 1, zodat een of ander middel nodig is om aanpassing aan een golfpijp te krijgen.

Hiervoor wordt meestal gebruik gemaakt van een inductieve iris, waarvan de admittantie,  $-jb'$ , parallel staat aan die van de golfpijp. De totale admittantie ter plaatse van de iris is:

$$y = g + jb = \frac{1}{\alpha x + jt g \beta x} - jb' \approx \frac{1}{\alpha x + j\beta \cdot \delta x} - jb' =$$

$$= \frac{\alpha x}{(\alpha x)^2 + (\beta \cdot \delta x)^2} - j \frac{\beta \cdot \delta x}{(\alpha x)^2 + (\beta \cdot \delta x)^2} - j b' \quad (2-21)$$

In resonantie is het imaginaire deel nul:

$$b = - \frac{\beta \cdot \delta x}{(\alpha x)^2 + (\beta \cdot \delta x)^2} - b' \approx - \frac{\beta \cdot \delta x}{(\beta \cdot \delta x)^2} - b' = 0 \quad (2-22)$$

$$\beta \cdot \delta x = - \frac{1}{b'} \quad (2-23)$$

De conductantie wordt dan:

$$g = \frac{\alpha x}{(\alpha x)^2 + (\frac{1}{b'})^2} \approx \alpha x (b')^2 \quad (2-24)$$

Door  $b'$  zo te kiezen dat  $(b')^2 \alpha x = 1$  kan er voor gezorgd worden dat de trilholtte in resonantie aangepast is. Uit (2-23) volgt  $\delta x$ . Bij deze methode van aanpassen moet de trilholtte dus iets korter zijn dan een  $\frac{1}{2} \lambda_g$ . De iris gedraagt zich ongeveer als een transformator met een transformatieverhouding  $n = b'$  (fig. 2.3).

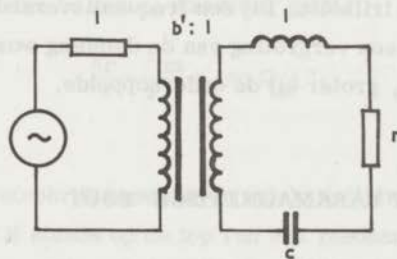


Fig. 2.3 Vervangingschema van een trilholtte, gekoppeld door middel van een inductieve iris.

Een indruk van de frequentieafhankelijkheid kan men krijgen door te differentiëren naar  $\lambda_g$ .  $b'$  is evenredig met  $\lambda_g$ , dus:

$$\frac{db'}{d\lambda_g} = \frac{b'}{\lambda_g} \quad (2-25)$$

$$\frac{dg}{d\lambda} = \frac{2\alpha x (b')^2}{\lambda g} \approx \alpha (b')^2 \quad (2-26)$$

en voor het imaginaire deel:

$$\frac{db}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left[ -\frac{\operatorname{tg} x}{(\alpha x)^2 + \operatorname{tg}^2 \beta x} - b' \right] \approx -\frac{\beta x}{\lambda g} (b')^2 \approx -\frac{\pi}{\lambda g} (b')^2 \quad (2-27)$$

Het imaginaire deel van de admittantie van het systeem blijkt dus veel sterker frequentieafhankelijk te zijn dan het reële deel. Als men de spanningsreflectiecoëfficiënt aangeeft op een Smith-kaart, zal deze ten gevolge van een frequentieverandering vrijwel volgens een cirkel van constante  $g$ , dus aanvankelijk loodrecht op de reële as, weglopen. Eenvoudig is in te zien, dat bij een verandering van de verliezen, die door de term  $\alpha x$  in rekening worden gebracht, vooral het reële deel  $g = (b')^2 \alpha x$  varieert, maar het imaginaire deel  $b$  nauwelijks. In dit geval beweegt  $\Gamma$  zich dus over de reële as.

De reflecties aan de trilholtte, die optreden ten gevolge van een dempingsvariatie en een frequentievariatie, hebben dus een phaseverschil  $\frac{\pi}{2}$ .

In fig. 2.1 ziet men aangegeven hoe de reflectiecoëfficiënt van een trilholtte reageert op veranderingen van frequentie en verliezen.

Onderscheid moet worden gemaakt tussen een overkoppelde ( $\Gamma < 0$ ) en een onderkoppelde ( $\Gamma > 0$ ) trilholtte. Bij een frequentieverandering neemt in beide gevallen  $|\Gamma|$  toe. Bij een vergroting van de demping wordt  $|\Gamma|$  kleiner bij de overkoppelde trilholtte, groter bij de onderkoppelde.

## 2.5 TRILHOLTE MET PARAMAGNETISCH ZOUT

In een trilholtte bevindt zich een kristal van een paramagnetisch zout. De volume-susceptibiliteit is  $\chi = \chi' - j\chi''$ . De hoogfrequent veldsterkte  $h = h_1 \cos \omega t$  in de trilholtte is afhankelijk van de plaats. In het kristal wordt een vermogen  $P_m$  gedissipeerd:

$$P_m = \frac{1}{2} \omega \chi'' \int_{\text{vol. v. h. kristal}} h_1^2 dV \quad (2-28)$$

De energie van het hoogfrequent veld van de trilholtte is:



$$E = \frac{1}{8\pi} \int_{\text{vol. trilh.}} \mu h_1^2 dV = \frac{1}{8\pi} \int_{\text{vol. trilh.}} h_1^2 dV \quad (2-29)$$

Het in de trilholtte gedissipeerde vermogen is dus, met (2-17):

$$P_i = \frac{E}{Q_u} \quad (2-30)$$

en

$$\frac{P_m}{P_i} = 4\pi Q_u \chi'' \frac{\int_{\text{vol. v. h. kristal}} h_1^2 dV}{\int_{\text{vol. v. d. trilh.}} h_1^2 dV} = 4\pi q Q_u \chi'' \quad (2-31)$$

$$q = \frac{\int_{\text{vol. v. h. krist.}} h_1^2 dV}{\int_{\text{vol. v. d. trilh.}} h_1^2 dV} \text{ wordt de vulfactor genoemd.} \quad (2-32)$$

In het vervangingschema van de trilholtte (fig. 2.3) zijn de verliezen evenredig met  $r$ . Het optreden van de magnetische verliezen wordt dan voorgesteld door een toename  $\delta r$  van  $r$ , waarvoor geldt:

$$\frac{\delta r}{r} = \frac{P_m}{P_i} = 4\pi q Q_u \chi'' \quad (2-33)$$

Bij de in dit proefschrift beschreven relaxatietijdmetingen werd het uitwendige magneetveld  $H$  steeds op de top van een resonantielij n gehouden, waar  $\chi' = 0$ , zodat de susceptantie van de trilholtte nul bleef.

Overigens is het steeds mogelijk de gereflecteerde signalen ten gevolge van  $\chi''$  en van  $\chi'$  met behulp van een fasegevoelige detector te scheiden, omdat ze een faseverschil  $\frac{\pi}{2}$  hebben.

Als de spanningsreflectiecoëfficiënt van de trilholtte bij  $\chi'' = 0$  ( $H$  ver van een resonantielij n) gelijk is aan:

$$\Gamma_0 = \frac{r-1}{r+1} \quad (2-34)$$

en die op de resonantielijns aan:

$$\Gamma = \frac{r + \delta r - 1}{r + \delta r + 1} \quad (3-35)$$

dan is:

$$\delta\Gamma = \Gamma - \Gamma_0 = \frac{1}{2} \frac{\delta r}{r} (1 - \Gamma)(1 + \Gamma_0) = \frac{1}{2} \frac{\delta r}{r} (1 - \Gamma_0)(1 + \Gamma_0) - \delta\Gamma(1 + \Gamma_0) \quad (2-36)$$

$\delta\Gamma$  is dus niet evenredig met  $\frac{\delta r}{r}$ . Voor kleine waarden van  $\delta\Gamma$  is dit bij benadering wel het geval. Als  $\epsilon$  de toelaatbare relatieve fout is, en

$$\frac{\delta\Gamma}{1 - \Gamma_0} \leq \epsilon \quad (2-37)$$

is

$$\delta\Gamma = \frac{1}{2} \frac{\delta r}{r} (1 - \Gamma_0^2) \quad (2-38)$$

De amplitude van het gereflecteerde signaal, die kan worden gemeten, is evenredig met  $|\Gamma|$ .  $\delta\Gamma$  kan, zonder van een phasegevoelige detector gebruik te maken, niet direct gemeten worden, maar  $|\Gamma| - |\Gamma_0|$  wel. Het is daarom nuttig er voor te zorgen dat  $\Gamma$  en  $\Gamma_0$  hetzelfde teken hebben.

Meestal wordt de trilholtte zo aan de golfpijp gekoppeld dat  $0 < \Gamma_0 \ll 1$ . Op het Smith-diagram ligt  $\Gamma_0$  dan iets rechts van de oorsprong. Door het optreden van de magnetische verliezen verplaatst  $\Gamma$  zich naar rechts. Door  $\Gamma_0 > 0$  te kiezen wordt voorkomen dat  $\Gamma$  de nul passeert. Het is in dit geval, de onderkoppelde trilholtte, altijd zeker dat  $\Gamma$  en  $\Gamma_0$  het zelfde teken hebben. Bij een overkoppelde trilholtte, waar  $\Gamma_0 < 0$ , kan men hier ook voor zorgen door  $\Gamma_0$  voldoende negatief te maken; de gevoeligheid is dan kleiner, zoals uit (2-38) blijkt.

De vultfactor  $q$  kan berekend worden als de veldconfiguratie in de trilholtte bekend is. Een veel gebruikte vorm van trilholtte is de rechthoekige trilholtte in de  $TE_{101}$ -mode. Fig. 2.4 geeft een schets van een dergelijke trilholtte.

De afmetingen van de trilholtte zijn: in de x-richting:  $\approx \frac{1}{2}\lambda_g$   
 in de y-richting: a  
 in de z-richting: b

Voor de amplitude van h in een dergelijke trilholtte geldt:

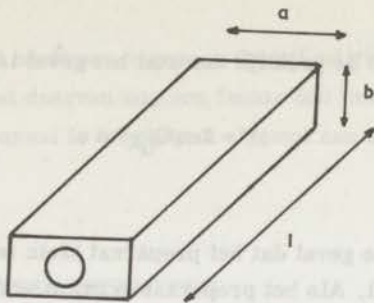


Fig. 2.4 Rechthoekige 3cm trilholtje in de  $TE_{101}$ -mode.

$$\left. \begin{aligned} h_x &= h_1 \cos \frac{\pi}{a} y \cos \frac{2\pi}{\lambda_g} x \\ h_y &= h_1 \frac{2a}{\lambda_g} \sin \frac{\pi}{a} y \cos \frac{2\pi}{\lambda_g} x \\ h_z &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2-39)$$

Voor standaard 3 cm golfpijp is  $a = 0,900'' = 2,286$  cm,  $b = 0,400'' = 1,016$  cm, bij 9375 MHz is  $\lambda = 3,2$  cm en  $\lambda_g = 4,46$  cm. In de berekening van  $q$  kan worden aangenomen dat  $\lambda_g \approx 2a$ , en verder dat het preparaat zo klein is dat de magnetische veldsterkte erin overal de zelfde waarde heeft  $h = h_1 \cos \omega t$ . Hiermee wordt:

$$\int h_1^2 dV = \text{vol. v. h. kristal} \times h_1^2$$

$$\text{en} \quad \int_{\text{vol. v. d. trilholtje}} h_1^2 dV = \int_{x=0}^a \int_{y=0}^a \int_{z=0}^b (h_x^2 + h_y^2) dx dy dz = \int_0^a \int_0^a \int_0^b h_1^2 \cos^2 \frac{2\pi}{a} x dx dy dz = \quad (2-40)$$

$$= \frac{1}{2} a^2 b h_1^2 = \frac{1}{2} \times \text{vol. v. d. trilholtje} \times h_1^2 \quad (2-41)$$

$$q = 2 \frac{\text{vol. v. h. preparaat}}{\text{vol. v. d. trilholtje}} \approx 0,4 \times \text{vol. v. h. preparaat} \quad (2-42)$$

De maximaal toelaatbare  $\delta\Gamma$  bepaalt hoe groot het preparaat mag zijn.

Volgens (2-33) en (2-38) is

$$4\pi q Q_u \chi'' = \frac{2\delta\Gamma}{1 - \Gamma_0^2} \quad (2-43)$$

mits aan de voorwaarde (2-37) voldaan is.

Als  $\Gamma_0 \approx 0$ , wat in de praktijk meestal het geval is, wordt deze voorwaarde:

$$\delta\Gamma = 2\pi q Q_u \chi'' \leq \epsilon \quad (2-44)$$

In het hier beschouwde geval dat het preparaat klein is, is  $q$  evenredig met het volume van het kristal. Als het preparaat  $m$  gram weegt en de dichtheid van het zout  $\rho$  is, dan is volgens (2-42)

$$q = 0,4 \frac{m}{\rho} \quad (2-45)$$

Door in de formules in plaats van de tot nu gebruikte susceptibiliteit per  $\text{cm}^3$ , die per grammolecuul in te voeren, valt de  $\rho$  er uit weg.

$$q\chi''_{\text{vol}} = 0,4 \frac{m}{\rho} \chi''_{\text{vol}} = 0,4 \frac{m}{M} \chi''_{\text{mol}} \quad (2-46)$$

$M$  = het molecuulair gewicht.

De maximaal toelaatbare grootte van het kristal is met (2-44) en (2-46)

$$m = \frac{M \epsilon}{0,8\pi Q_u \chi''} \quad (2-47)$$

Als voorbeeld wordt nu genomen 1:1000 verdund CuK-tutonzout. De grootte van  $\chi''$  wordt geschat met de voor een Lorentzlijn geldende formule:

$\chi'' \approx \frac{H}{\Delta H} \chi_0$  op de top van de lijn. Verder is:

$$M = 440$$

$$C_{\text{mol}} = 0,45 \times 10^{-3}$$

$$H \approx 3000 \text{ Oe}$$

$$\Delta H \approx 60 \text{ Oe (van de vier lijnen tezamen)}$$

$$Q_u \approx 5000$$

$$\text{Bij } T = 1,5^\circ\text{K is}$$

$$\chi''_{\text{mol}} \approx 15 \times 10^{-3}$$

$$\text{zodat } m \leq 2 \epsilon \text{ gram}$$

(2-48)



Het onverdunde zout heeft een ongeveer dubbel zo grote lijnbreedte, maar een 1000x hogere C, zodat daarvan nog een factor 500 minder gebruikt mag worden. Een groter preparaat is toegestaan als met een sterk overkoppelde trilholtte gewerkt wordt.

## 2.6 KEUZE VAN HET DETECTIESYSTEEM

Met behulp van een z.g. "directional coupler" of een z.g. "hybrid T" kan men de aan de trilholtte gereflecteerde golf scheiden van de ingestraalde.

Het is nuttig een schatting te maken van het voor detectie beschikbare vermogen. Het in het preparaat geabsorbeerde vermogen mag nauwelijks een verhoging van de spintemperatuur veroorzaken.

$$T_S = T_L + \frac{QW}{\eta} \quad (2-49)$$

$$P_m = \frac{QW}{T_S} \quad (2-50)$$

$$\text{dus } \frac{T_S - T_L}{T_S} = \frac{P_m}{\eta} \quad (2-51)$$

$$\eta = \frac{b + CH^2}{T\tau} \quad (2-52)$$

Bij het voorbeeld van een 1:1000 verdund CuK-tuttonzout is bij  $T = 1,5^\circ\text{K}$  de relaxatietijd  $\tau$  van de orde van 10 sec., wat betekent dat  $\eta \approx 300 \text{ erg. s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Als geëist wordt dat:

$$\frac{\delta T}{T_S} = \frac{P_m}{\eta} \leq 0,03 \quad (2-53)$$

en als in de voorwaarde (2-37)  $\epsilon = 0,03$  wordt genomen, dan geeft (2-48) voor

het behandelde voorbeeld dat  $m = 0,06$  gram of  $\frac{m}{M} = 1,5 \times 10^{-4}$  maximaal toelaatbaar is. Daarmee wordt:

$$P_m = 0,03 \eta \frac{m}{M} \approx 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ W} \quad (2-54)$$

Aangezien in het voorbeeld was aangenomen dat  $\Gamma_0 \approx 0$  en  $\delta\Gamma \ll 1$  kan aan de trilholve worden toegevoerd:

$$P_i = \frac{P_m}{\delta r/r} = \frac{P_m}{2\delta\Gamma} \approx 2 \cdot 10^{-9} \text{ W} \quad (2-55)$$

Daarvan wordt gereflecteerd:

$$|\Gamma|^2 P_i = |\delta\Gamma|^2 P_i \approx 2 \cdot 10^{-12} \text{ W} \quad (2-56)$$

Om dit vermogen, het signaal, te detecteren bestaan er een aantal mogelijkheden. In principe dient onderscheid gemaakt te worden tussen lineaire detectoren en quadratische detectoren.

Een halfgeleider of thermische diode, die een voldoende grote ingangsspanning krijgt is een lineaire detector. Om de ingangsspanning te vergroten kan men het signaal versterken. Wordt voor de versterker een frequentieverandering toegepast, dan spreekt men van superheterodyne detectie (zie 2.7).

Voorbeelden van quadratische detectoren zijn bolometers en kristaldiodes bij lage vermogens.

Om de gevoeligheid van een lineaire detector te karakteriseren wordt gebruik gemaakt van het ruisgetal  $F$ , dat men kan definiëren uitgaande van de signaal-ruisverhouding.

Als:  $S_0$  = het beschikbare signaalvermogen uit een schakeling

$N_0$  = het beschikbare ruisvermogen uit deze schakeling

$S$  = het beschikbare vermogen uit de signaalbron

$B$  = de ruisbandbreedte =  $\frac{1}{g_{\max}} \int_0^{\infty} g(\omega) d\omega$  waarin  $g$  de versterking van de schakeling is,

is het ruisgetal

$$F = \frac{S/kTB}{S_0/N_0} \quad (2-57)$$

Onder beschikbaar vermogen (available power) verstaat men het vermogen, dat aan een aangepaste belasting wordt afgegeven.

Een ruisgetal van  $F \approx 10$  is vrij gemakkelijk te bereiken.

Bij de quadratische detector is de signaal-ruisverhouding geen goed bruikbaar begrip, omdat het afgegeven vermogen evenredig is met het kwadraat van het ingangsvermogen. Een toename van het signaal aan de ingang met een factor 2 zou aan de uitgang een factor 4 vergroting van de signaal-ruisverhouding geven. Hier is het ingangsvermogen, waarbij de signaal-ruisverhouding 1 is, een goede maat voor de gevoeligheid. Met een signaalbandbreedte van  $10^4$  Hz is dit vermogen bij kristaldiodes ongeveer  $10^{-10}$  W. De oorzaak van deze tamelijk lage gevoeligheid is gelegen in de vorm van het ruisspectrum, dat naar lage frequenties omgekeerd evenredig met de frequentie oploopt.

Bij bolometers ligt de begrenzing in de temperatuurschommelingen van de omgeving. Met bolometerbruggen, die hiervoor gecompenseerd zijn, is ongeveer  $10^{-7}$  W nog meetbaar.

De gekozen oplossing is de superheterodyne detector, die in zijn betrekkelijke eenvoud de voorkeur verdient boven parametrische versterkers of masers, die overigens wel een lager ruisgetal hebben.

## 2.7 DE SUPERHETERODYNE DETECTOR

Het signaal wordt aan een kristaldiode, de mixer, toegevoerd met een hulpsignaal, dat een andere frequentie heeft. De oscillator voor dit hulpsignaal wordt meestal "local oscillator" (l.o.) genoemd.

Door de niet-lineariteit van de mixerdiode ontstaan signalen met de som- en verschilfrequentie, en harmonischen. De verschilfrequentie wordt als middenfrequentie (MF) gebruikt; het signaal met deze frequentie wordt in de middenfrequent versterker versterkt. Het bij de middenfrequentie beschikbare vermogen is evenredig met dat bij de signaalfrequentie, wanneer althans het signaal niet te groot is. Men kan dus van een lineair systeem spreken.

Om de gevoeligheid te berekenen geeft men van de mixer:

a) het conversieverlies  $L_c$ : de verhouding tussen het beschikbare midden-



frequent vermogen en het beschikbare hoogfrequent vermogen.

b) het ruisgetal. Dit wordt meestal in een iets andere vorm gegeven dan volgens de definitie (2-57). Als namelijk  $g = \frac{S_0}{S}$  de beschikbare vermogensversterking is, en het beschikbare ruisvermogen aan de uitgang  $N_0 = tkTB$ , dan is  $F = \frac{t}{g}$ . Bij mixerdiodes is het gebruikelijk de  $t$  op te geven.

c) de middenfrequent uitgangsimpedantie  $Z$ . Voor een mixer van het type 1N23E luiden deze gegevens:

$$L_c = -6 \text{ db}$$

$$t = 1,4$$

$$Z = 335\Omega - 465\Omega$$

Van de MF versterker zijn van belang:

d) het ruisgetal  $F$ .

e) de bandbreedte  $B$ , die in veel gevallen ongeveer gelijk is aan de ruisbandbreedte.

f) deingangsimpedantie.

De versterking moet zo groot zijn, dat een op de MF versterker volgende diodedetector in het lineaire gebied werkt (ca. 100 db).

Van belang is op te merken dat het ruisgetal, dat onder d) genoemd is, afhangt van de impedantie, waaruit de versterker gevoed wordt. In het algemeen wordt het laagste ruisgetal niet verkregen bij een aangepaste ingang. De mate van misaanpassing, die nodig is om  $F$  zo laag mogelijk te maken, is afhankelijk van de verhouding tussen de aequivalente ruisweerstand aan de ingang van de versterker en de ingangswaerstand.

De aequivalente ruisweerstand wordt gebruikt om de grootte van de door versterkerbuisen geproduceerde ruis aan te geven. De anodestroom van de buis bevat een ruiscomponent  $I_r$ ; men kan zich deze veroorzaakt denken door een fictieve weerstand  $R_{aeq}$  in de roosterkring. Voor de ruisspanning, die over een weerstand  $R$  staat, geldt:

$$\overline{E_r^2} = 4kTBR \quad (2-58)$$

zodat de aequivalente ruisweerstand van de buis met steilheid  $S$ , is:

$$R_{aeq} = \frac{\overline{I_r^2}}{4kTBS^2} \quad (2-59)$$



Als de invloed van de anodeweestand verwaarloosd wordt, is het ruisgetal van een versterkertrap:

$$F = 1 + \frac{R}{R_i} \left[ 1 + \frac{R_{aeq}}{R_i} \left( 1 + \frac{R_i}{R} \right)^2 \right] \quad (2-60)$$

R is de inwendige weerstand van de spanningsbron,  $R_i$  is de ingangsweerstand van de versterker.

Het minimum van F wordt bereikt als:

$$\frac{R_i}{R} = \sqrt{1 + \frac{R_i}{R_{aeq}}} \approx \sqrt{\frac{R_i}{R_{aeq}}} \quad (2-61)$$

Bij normale waarden van  $R_i$  en  $R_{aeq}$ , voor een triode resp. enkele tientallen  $k\Omega$  en enkele honderden  $\Omega$ , is dus een aanzienlijke misaanpassing gewenst.

Voor het ruisgetal van twee in cascade geschakelde schakelingen waarvan:

$t_1$  = de ruisfactor van de eerste schakeling,

$g_1$  = de beschikbare vermogensversterking van de eerste schakeling,

$F_2$  = het ruisgetal van de tweede schakeling, indien die gevoed wordt uit een spanningsbron met een uitgangsimpedantie gelijk aan die van de eerste schakeling, en waarbij de bandbreedte van de tweede schakeling kleiner is dan die van de eerste, kan worden afgeleid dat:

$$F = \frac{t_1 + F_2 - 1}{g_1} \quad (2-62)$$

Wordt een 1N23E mixer aangesloten op een MF versterker met het zeer goede ruisgetal van 1,5 db, dan wordt:

$$F = \frac{1,4 + 1,4 - 1}{0,25} = 7,2 \text{ dus } 8,5 \text{ db} \quad (2-63)$$

In de praktijk is dit nog groter. Het l.o. signaal bevat een ruiscomponent, die tot het ruisgetal bijdraagt. Deze bijdrage is voor een groot gedeelte te elimineren door gebruik te maken van een "balanced mixer", waarmee een verbetering van iets meer dan 1 db valt te bereiken.

## 2.8 SCHATTING VAN HET BENODIGDE PULSVERMOGEN

Tijdens de puls moet genoeg energie in het preparaat geabsorbeerd worden om de spintemperatuur merkbaar te verhogen. Om een indruk te krijgen van het benodigde vermogen wordt uitgegaan van een pulsduur van de orde van 1 ms. Verder wordt aangenomen dat het vermogen zo groot is dat de door het hoogfrequent veld geïnduceerde overgangswaarschijnlijkheid veel groter is dan de door de spin-rooster-wisselwerkingen geïnduceerde overgangswaarschijnlijkheden, zodat de invloed van deze laatste mag worden verwaarloosd. Uitgegaan wordt van een systeem met twee niveaus. Als ingevoerd wordt:

$$n = n_1 - n_2 \quad (2-64)$$

$$n_0 = n_{10} - n_{20} \quad (2-65)$$

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{\hbar\omega/kT_S} \quad (2-66)$$

$$\frac{n_{10}}{n_{20}} = e^{\hbar\omega/kT_L} \quad (2-67)$$

dan is, als  $\hbar\omega \ll kT_L$

$$\frac{n}{n_0} = \frac{T_L}{T_S} \quad (2-68)$$

De door het hoogfrequent veld geïnduceerde overgangswaarschijnlijkheid is  $W$ .

$$\frac{dn}{dt} = 2W(n_1 - n_2) \quad (2-69)$$

$$\frac{n}{n_0} = e^{-2Wt} \quad (2-70)$$

dus

$$T_S = T_L e^{2Wt} \quad (2-71)$$

In het geval dat hier steeds als voorbeeld gebruikt is, namelijk 1:1000 verdund CuK-tuttonzout bij  $T = 1,5^\circ\text{K}$  in een rechthoekige  $TE_{101}$  3cm trilholte, die vrijwel aangepast is, is  $W$  gemakkelijk in  $P_i$  uit te drukken:

$$P_m = 2\delta\Gamma P_i = W(n_1 - n_2)\hbar\omega \quad (2-72)$$

Als geëist wordt, dat met een pulsduur van 1 ms een spintemperatuur bereikt moet worden van  $T_S = T_L e$ , geeft dit, als bij het begin van de puls  $\delta\Gamma$  de maximaal toegestane waarde uit het voorbeeld heeft, voor het vermogen  $P_i = 0,7 \text{ mW}$ . In het begin van de puls, als  $T_S$  nog laag is, wordt hiervan ongeveer  $10^{-6} \text{ W}$  gereflecteerd. Als een grotere mate van verzadiging gewenst is, of bij zouten met een veel kortere relaxatietijd, waarbij de invloed van de energieoverdracht aan het rooster tijdens de puls niet verwaarloosd mag worden, kan nog wel een grotere  $P_i$  nodig zijn; het gereflecteerde signaal wordt dan ook groter. Aangezien de superheterodyne detector, tengevolge van de vereiste hoge middenfrequent versterking, bij een ingangsvermogen van  $10^{-7} \text{ W}$ , of zelfs nog minder, overstuurd wordt, is een hulpmiddel nodig om de puls uit de detector te weren.

## 2.9 DE MICROGOLFSCHAKELAARS

Het versperren van de toegang tot de mixer tijdens de sterke hoogfrequent pulsen geschiedt door een halfgeleiderschakelaar. Deze bestaat uit een brug-element, dat aan twee armen afgesloten is door een kristaldiode; de beide andere armen zijn aangesloten op de energiebron en de mixer. De conductantie van de diodes is afhankelijk van de stroom die erdoor vloeit; door deze stroom te moduleren is de reflectiecoëfficiënt van de diodes te moduleren.

Twee verschillende uitvoeringen zijn in gebruik, die beide in meer detail beschreven zullen worden; de eerste werkt bij 3 cm, de tweede bij 7,5 cm golflengte.

Bij de 3cm schakelaar (fig. 2.5) zijn kristalhouders op de armen 1 en 2 van een "hybrid T" aangesloten: de eerste direct, de tweede via een stuk golf-



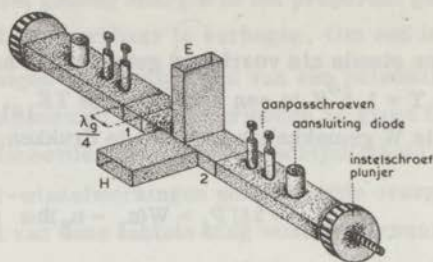


Fig. 2,5 De 3cm microgolfschakelaar.

pijp van  $\frac{1}{4} \lambda_g$  lang. De gebruikte diodes zijn germanium punt-contact diodes, die gemaakt zijn door in een standaardkristal van het type 1N23 het silicium te verwijderen, en hiervoor in de plaats een dun plaatje germanium uit een OA85 kristaldiode te solderen. Door variatie van de op deze diodes aangesloten gelijkspanning zijn grote verschillen in reflectiecoëfficiënt te bereiken, terwijl de fase van het gereflecteerde signaal bijna niet varieert. Bovendien kunnen ze pulsen van 10 V en meer verwerken, terwijl een microgolfdiode van het type 1N23 bij ruim 1 V al doorbrandt.

Als de diodes geen stroom trekken is hun reflectiecoëfficiënt ongeveer 1. Bij een gelijkspanning van ca. 1 V in de doorlaatrichting zijn ze vrijwel aan de golfpijp aangepast; de gelijkstroomweerstand is dan enkele honderden ohms.

De werking van de schakelaar is als volgt: bij afwezigheid van een stuurpuls reflecteren de diodes alle energie; een generator, die op de H-arm van de "hybrid T" is aangesloten, heeft geen directe koppeling met de E-arm, en levert aan de armen 1 en 2 gelijke signalen, die in het symmetrievlak van de T ook de zelfde fase hebben. Door de aanwezigheid van het  $\frac{1}{4} \lambda_g$ -stukje hebben de gereflecteerde signalen bij terugkomst in het symmetrievlak een phaseverschil  $\pi$ . In de H-arm doven ze elkaar uit, terwijl ze in de E-arm opgeteld worden. Het hele vermogen wordt dus van de H-arm naar de E-arm gevoerd. De generator en detector kunnen van plaats wisselen. Wordt een puls van ongeveer 1 V in de



doorlaatrichting op de diodes gezet, dan absorberen de diodes het hele hun toegevoerde vermogen. De kristalhouders zijn voorzien van plunjers en aanpas-schroeven, waarmee voor een zo goed mogelijke aanpassing gezorgd kan worden, zodat geen vermogen de detector bereikt. Aanpaselementen in de H- en E-arm zorgen ervoor dat die in deze toestand ook aangepast zijn.

Met deze schakelaar wordt een tussenschakelverlies in de geleidende toestand  $< 2$  db, en een maximale verzwakking van het uitgangsvermogen  $> 50$  db gerealiseerd.

In de 7,5cm schakelaar worden commercieel verkrijgbare schakeldiodes (Microwave Associates, type MA-4571C) gebruikt. Dit zijn silicium lagendiodes. Als deze door aanleggen van een geschikte spanning gesperd worden, vormen ze een capaciteit van ca. 1 pF; bij een stroom van 100 mA, die verkregen wordt door in de doorlaatrichting een spanning van enkele volts aan te sluiten, hebben ze een differentiële weerstand van ca. 1 ohm. In beide gevallen is de reflectiecoëfficiënt ongeveer 1. Door parallel schakelen van een inductieve susceptantie kan ervoor gezorgd worden dat in het eerste geval het hele vermogen doorgelaten wordt. De voor de diodes gemaakte houders bestaan uit stukken golfpijp, waarin eerst via  $\frac{1}{4}\lambda$ -transformatoren overgegaan wordt op een hoogte gelijk aan de lengte van de diodes. Dit is gedaan om van de zelf-inductie van de toevoerleidingen naar de diode in de golfpijp geen last te hebben. Op een geschikte plaats in de golfpijp is een inductieve iris aangebracht, terwijl twee nog extra aangebrachte capacitieve schroeven voor een preciese aanpassing kunnen zorgen.

Dit element zou op zichzelf al als schakelaar gebruikt kunnen worden. Een bezwaar is echter dat bij geleidende diodes het hele ingestuurde vermogen gereflecteerd wordt. Daarom is de volgende constructie gekozen.

Aan een "hybrid ring" zijn twee van de beschreven kristalhouders bevestigd, waarvan één met tussenschakeling van een stuk golfpijp van  $\frac{1}{4}\lambda_g$  lang (zie fig. 2.6); aan de beide resterende twee armen de detector en de bron; achter de diodes is de golfpijp afgesloten met een "matched load".

De "hybrid ring" (fig. 2.7) bestaat uit een ringvormige golfpijp, waarvan de karakteristieke impedantie  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  maal die van de normale golfpijp is; onder hoeken van  $60^\circ$  zijn hieraan vier aftakkingen gemaakt van de normale golfpijp. De afmetingen zijn zo gekozen dat de afstand tussen twee opeenvolgende armen steeds  $\frac{1}{4}\lambda_g$  is; tussen de eerste en de laatste dus  $3/4\lambda_g$ . Vermogen dat aan een arm wordt toegevoerd verdeelt zich over de beide aangrenzende armen; voor de vierde arm is altijd een wegverschil van  $\frac{1}{2}\lambda_g$  voor de twee wegen aanwezig,

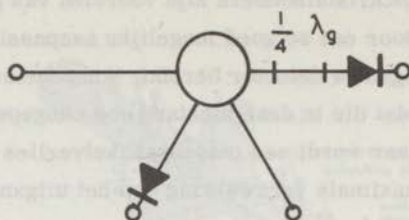


Fig. 2.6 Schema van de 7,5cm microgolfschakelaar.

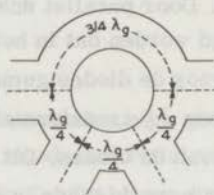


Fig. 2.7 Van golfpijp geconstrueerde "hybrid ring". De grote afmeting van de doorsnee van de ringvormige golfpijp is gelijk aan die van de normale golfpijp, de kleine afmeting is bij de ring een factor  $\sqrt{2}$  kleiner dan die van de normale golfpijp. Golfpijpaansluitingen die een hoek van  $60^\circ$  met elkaar maken hebben in de ring een wegverschil van  $\frac{1}{4}\lambda_g$ .

zodat daarin de golven elkaar uitdoven. Door de keuze van de karakteristieke impedantie van de ring werken de  $\frac{1}{4}\lambda_g$ -stukken als  $\frac{1}{4}\lambda$ -transformatoren, die ervoor zorgen dat de ingang aangepast is, als de aangrenzende armen aangepast zijn.

De "matched loads" zijn gemaakt door in een punt uitlopende glazen plaatjes, waarop een laagje weerstandsmateriaal is gedampt, met ter bescherming daar over een laagje  $\text{CaF}_2$ , centraal in een kortgesloten golfpijp evenwijdig aan de E-lijnen op te stellen. De plaatjes zijn aan beide kanten opgedampt, behalve aan de punt, waar de metallisering aan een kant  $\frac{1}{2}\lambda_g$  later begint dan aan

de andere. De vierkantsweerstand van de laagjes is 200 ohm. Deze afsluitingen hebben een VSWR  $\leq 1,02$ .

Om de schakelaar op te bouwen worden aan de beide armen aan weerszijden van de signaalingang de beide diodes, in hun houders, bevestigd, waarvan één via het  $\frac{1}{4}\lambda_g$ -stukje; achter de diodes worden de golfpijpen afgesloten door de aangepaste belastingen. Bij stroomvoerende diodes wordt het signaal naar de detector gevoerd met een verzwakking  $< 1$  db; als de diodes gesperd zijn wordt het vermogen gedissipeerd in de "matched loads"; het signaal dat nu de detector nog bereikt is  $> 80$  db zwakker dan in het eerste geval.

## 2.10 SCHEMA VAN DE 3CM PULSVERZADIGINGSAPPARATUUR

Figuur 2.8 geeft een schema van de 3cm pulsapparatuur. Voedingsapparaten zijn in dit schema niet aangegeven.

$O_1$  is de oscillator voor het constante lage vermogen (monitor); om frequentievariëaties hiervan te beperken wordt dit klystron (Varian, type VA 201-B) gestabiliseerd op een referentietrilholte  $w$ , door middel van een Pound-frequentiestabilisator, die bestaat uit een electronisch deel S, "de hybrid T"  $T_1$ , de kristaldiodes A en B, een phasedraaier en de golfmetertrilholte  $w$ , die met een plunjer  $s$  aan de golfpijp aan te passen is. Het voor de stabilisator benodigde microgolfvermogen wordt van het klystron afgenomen door de 26 db "cross guide coupler"  $d_1$ . De temperatuurvariatie van de frequentie van de golfmeter is zeer gering ( $10^4$  Hz/ $^{\circ}$ C), die van de oscillator veel groter (200 kHz/ $^{\circ}$ C), terwijl de temperatuurfluctuaties van het klystron, waarin een vermogen van ca. 20 W gedissipeerd wordt, tengevolge van tocht veel groter zijn dan die van de golfmeter.

Het is hier niet mogelijk de oscillator op de meettrilholte  $c$  te stabiliseren, omdat het ingangsvermogen daar veel te laag is ( $10^{-9}$ W), en bovendien de pulsen de stabilisator zouden verstoren.

Van het vermogen van de monitor  $O_1$  gaat verder  $1/3$  deel naar  $T_1$  via de vaste verzwakker  $a$  (8 db);  $1/3$  deel wordt, na reflectie aan de T verbinding  $t$ , in de ferrietisolator  $i_1$  geabsorbeerd; en  $1/3$  deel gaat via de variabele verzwakker  $a_1$  (Hewlett en Packard, type X382A), de 20 db "directional coupler"  $d_2$  (Derveaux, LDC31) en de 10 db "multihole directional coupler"  $d_3$  (Philips, PP4090X/10) naar de meettrilholte  $c$ , waarvan de aanpassing regelbaar is, door een capacitief pennetje dat vlak voor de iris in de golfpijp gebracht kan







worden. De trilholte bevindt zich in een cryostaat h tussen de polen m van een magneet. De indringdiepte van het aanpaspennetje kan van buiten de cryostaat ingesteld worden.

Het door de trilholte gereflecteerde vermogen gaat via de microgolfschakelaar en enkele ferrietisolatoren naar het mengkristal 1N23E, waarop ook via de 13 db "directional coupler"  $d_4$  ca. 1 mW valt van de "local oscillator" l.o. (2K25); dit vermogen is regelbaar met de variabele flapverzwakker  $a_3$ .

De MF voorversterker MF1 is met de houder voor het 1N23E kristal, de "directional coupler"  $d_4$ , de verzwakker  $a_3$  en de houder voor het 2K25 klystron als een eenheid gebouwd.

Na in de MF hoofdversterker MF<sub>2</sub> verder versterkt te zijn en door de daarin opgenomen detector gelijkgericht te zijn gaat het signaal ten slotte naar een electronenstraaloscillograaf (Tektronix, type 535A), waarvan het schermbeeld gefotografeerd kan worden met een kleinbeeldcamera (Exacta).

De voor de verzadiging benodigde pulsen worden geleverd door het klystron O<sub>2</sub> (Varian, type VA201-B). De reflectorspanning van dit klystron wordt gemoduleerd door de modulator M. De pulsen gaan via de ferrietisolator  $i_7$ , de variabele verzwakker  $a_2$  (Hewlett en Packard, X382A) en de "directional coupler"  $d_3$  naar de meettrilholte.

De VA201-B levert een uitgangsvermogen dat, in afhankelijkheid van de frequentie kan variëren van ongeveer 50 mW tot 100 mW; voor de trilholte is dan een pulsvermogen van 5-10 mW beschikbaar, wat onder alle omstandigheden ruim genoeg is. De isolator  $i_7$  dient om terugwerking van de trilholte op de oscillator (pulling) te voorkomen bij lage verzwakking in  $a_2$ .

De eenheid P (Tektronix, waveformgenerator 162, pulsgeneratoren 163 en 161 en powersupply 160) levert triggerpulsen voor de modulator en oscillograaf, en de pulsen die na in V versterkt te zijn de microgolfschakelaar bedienen.

De versterker V bestaat uit twee npn-transistoren (OC 139) in geaard collector schakeling. De uitgangsimpedantie van deze schakeling is zo laag dat belasting met de lage impedantie van de twee germaniumdiodes g mogelijk is, terwijl de ingangsimpedantie hoog genoeg is om op de pulsgenerator (type 161) aangesloten te worden.

De frequentie van de "local oscillator" wordt op de juiste waarde gehouden door de "AFC". Om ingangssignaal hiervoor te krijgen wordt via de "hybrid T" T<sub>1</sub> een deel van het monitorvermogen, en een, door de ferrietisolators  $i_5$  en  $i_6$  en een coaxiale kabel, toegevoerd deel van het l.o. monitorvermogen gemengd door een 1N23B kristal; de laatste arm is reflectievrij afge-

sloten door de "matched load" 1.

Als de armen 1 en 2 van de "hybrid T" goed aangepast zijn, is de koppeling tussen de E- en de M-arm zeer gering; de isolatoren  $i_6$  en  $i_5$  verzwakken nog verder het door de "hybrid T" gelekte monitorvermogen. Wegens de vrij slechte "directivity" (20 db) van de 13 db richtingskoppeling  $d_4$  komt van het dan nog resterende vermogen nog iets op de mixer 1N23E. De isolatie in de "hybrid T"  $T_1$  is ongeveer 30 db, in de ferrietisolators ieder ca. 20 db, en in de richtingskoppeling  $d_4$  ca. 33 db, zodat de totale verzwakking van het naar de 1N23E mixer lekkende signaal ongeveer 103 db is. Van het in  $T_1$  gestuurde vermogen van ca. 2 mW blijft dus ongeveer  $10^{-13}$  W over, wat ten opzichte van het signaal klein is, maar wel groter dan de ruis.

Bij deze opzet wordt de frequentie van de pulsoscillator  $O_2$  niet gestabiliseerd. Dit levert weinig bezwaren op, aangezien deze zeer snel op de juiste waarde gebracht kan worden door naar de zweving te kijken die optreedt tijdens de puls als de frequenties van  $O_1$  en  $O_2$  bijna gelijk zijn. Zou  $O_1$  ook niet gestabiliseerd worden, dan zou de hele afstemprocedure vrij lang duren, met het risico dat na afloop toch weer een van de oscillatoren verlopen blijkt te zijn.

Voor de fotografie wordt gebruik gemaakt van een contrastrijke orthochromatische film met een heldere drager, een soort film dat bekend staat als documentfilm (Agfa, Agepe). Hoewel van dit type film de gevoeligheid volgens de DIN-opgave zeer gering is, blijkt in de praktijk toch, dat opnamen van een enkele "sweep" van de straal op de oscillograaf, met normale helderheid, gefotografeerd kunnen worden met lensopeningen van  $f:4 - f:5,6$ . De films worden krachtig ontwikkeld in een tamelijk geconcentreerde ontwikkelaar (Agfa, Metol-Hydrochinon).

## 2.11 SCHEMA VAN DE 7CM PULSVERZADIGINGSAPPARATUUR

De opzet van de apparatuur voor 4000 MHz (fig. 2.9) is in veel opzichten analoog aan die van het apparaat voor 9400 MHz. Er zijn echter enkele belangrijke verschillen. De veel lagere frequentie maakt het gebruik van eenvoudige triodeversterkers mogelijk. Hiervan is gebruik gemaakt om de puls van dezelfde oscillator te verkrijgen die ook het monitorvermogen levert. De versterker t is een triodeversterker uitgerust met een schrijftriode EC 157, (beschr. Phil. Techn. Tijdschr. 1959), die van het Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips in bruikleen gekregen is. Deze versterker levert een ver-





sterking van ca. 20 db bij lage vermogens; bij het maximale uitgangsvermogen (ca. 10 W) is de versterking nog 10 db.

De hoogfrequent pulsen worden verkregen door als anodespanning pulsen van 180 V te gebruiken. Zonder anodespanning, als wel de kathode verhit wordt, is een verzwakking door de versterker van ongeveer 30 db gemeten.

Een verhouding van monitor- en pulsvermogen van 40 - 50 db wordt met deze schakeling dus bereikt; hiermee kan de puls een voldoende verzadiging geven.

De anodepulsen voor de EC 157 worden geleverd door een gemoduleerd plaatsspanningsapparaat (M), dat gestuurd wordt door de Tektronix pulsapparatuur P.

Voor het scheiden van de door de trilholte gereflecteerde en de ingestraalde energie wordt hier gebruik gemaakt van een "hybrid ring"  $H_1$ .

De schakeldiodes uit de microgolfschakelaar worden gevoed door een pulsversterker V, die in staat moet zijn de stroom van 200 mA, die de anodes opnemen buiten de puls, te leveren.

Als signaaloscillator O en als "local oscillator" l.o. worden klystrons gebruikt (EMI, type R9559 met trilholte 25221). Het signaal van de "local oscillator" l.o. dat voor de mixer  $d_2$  van de automatische frequentieregeling (AFC) nodig is wordt afgenomen door een kleine antenne p in het elektrisch veld van de golfpijp.

De trilholte hangt aan een coaxiale golfgeleider, gemaakt van dunwandige roestvrij stalen buis, met een karakteristieke impedantie van  $50 \Omega$ , in de cryostaat. Hij is met een vaste aankoppeling zo goed mogelijk aan de coaxiale lijn aangepast. De aansluiting boven op de cryostaat is een vacuumdichte uitvoering van de "type N plug" (Amphenol, type 23025).

De aanpassing van de trilholte wordt verder uitgevoerd met een "double stub tuner" (FXR, type N300-A). Via een overgang van golfpijp op  $50 \Omega$  coaxiale leiding (O) wordt dit geheel op de "hybrid ring"  $H_1$  aangesloten.

De "directional couplers"  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$  zijn "cross guide couplers" met een koppelfactor van 28 db, en een "directivity" van 20 db;  $d_3$  is een 20 db "cross guide" coupler.

De verzwakking van het signaal dat via de AFC mixer naar de signaal-mixer gaat is ongeveer 150 db, zodat, bij een oscillatorvermogen van 100 mW, dit leksignaal volkomen verwaarloosbaar is.

De verzwakker  $a_1$  bestaat uit een evenwijdig aan het elektrisch veld opgesteld gemetalliseerd glazen plaatje, dat over de grote afmeting van de golfpijp



verplaatst kan worden. De maximaal met deze verzwakker in te stellen verzwakking is  $> 50$  db. De stand van het glasplaatje kan op een micrometer worden afgelezen.

## 2.12 SCHEMA VAN DE 3CM "STEADY STATE" VERZADIGINGSAPPARATUUR

De "steady state" verzadigingsapparatuur is, op de oscillator na (nu een Varian V 63), gelijk aan de door Bølger (13) gebruikte. Fig. 2.10 geeft het schema.

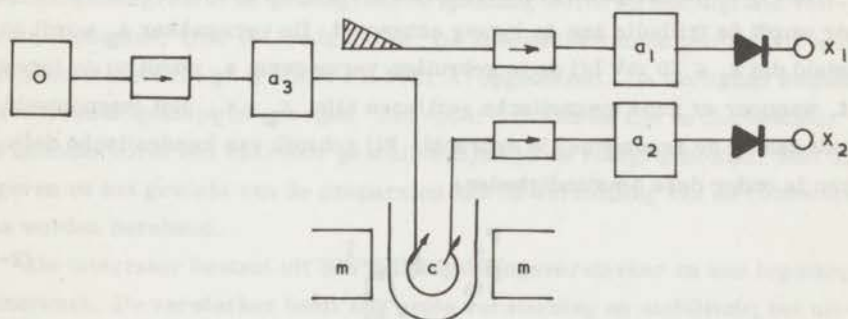


Fig. 2.10 Schema van de 3cm "steady state" verzadigingsapparatuur.  
Het schema wordt in 2.12 besproken.

Het door de verzwakker  $a_3$  regelbare vermogen van de oscillator wordt door een 3 db "directional coupler" in twee gelijke delen gesplitst; de ene helft gaat via de gecalibreerde verzwakker  $a_1$  naar een detectiekristal dat de uitgangsspanning  $x_1$  levert; de andere helft gaat naar de trilholte, die aan de golfpijp aangepast kan worden door een regelbare koppeling. Via een kleine iris

wordt de variabele verzwakker  $a_2$  en het tweede detectiekristal aangesloten; hier bestaat aan de trilhaolte een grote misaanpassing. Om het kristal steeds een aangepaste generator te geven is een ferrietisolator tussengeschateld. Het door het tweede kristal afgegeven signaal is  $x_2$ .

De ferrietisolator in de leiding van  $x_1$  dient om de trilhaolte aan een aangepaste golfpijp aan te sluiten.

De kristallen worden in het gebied der kwadratische gevoeligheid gebruikt. De juiste vorm van de detectiekarakteristiek, die wel 10% van de kwadratische vorm kan afwijken, dient geijkt te worden, door vergelijking met een zeer goed gecalibreerde verzwakker. Het type X382A van Hewlett en Packard, mits in goede staat, is voor dit doel net nauwkeurig genoeg. Verder is nodig een absolute ijking van de gevoeligheid van  $x_1$ , die wordt verkregen door vergelijking met een bolometer.

Het is nu mogelijk de geabsorbeerde vermogens absoluut te meten. Hiervoor wordt de trilhaolte aan de ingang aangepast. De verzwakker  $a_2$  wordt zo ingesteld dat  $x_2 \leq 20$  mV bij de te gebruiken vermogens;  $a_1$  wordt nu zo ingesteld dat, wanneer er geen magnetische verliezen zijn,  $x_1 = x_2$ . Het magneetveld wordt dan op de resonantielij n gebracht. Bij gebruik van kwadratische detectoren is onder deze omstandigheden:

$$\frac{P_e}{P_m} = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\frac{x_1}{x_2} - 1}} \quad (2-73)$$

Hierin is  $P_m$  het magnetisch geabsorbeerde vermogen en  $P_e$  het extern gedissipeerde vermogen, dat de demping van de trilhaolte door de aankoppeling van de voedende golfpijp in rekening brengt. Verder is:

$$P_e = (c + a_1)x_2 \quad (2-74)$$

waarin  $c$  een constante is die uit de ijking van  $x_1$  volgt, en  $a_1$  de verhouding van in- en uitgangsvermogen, de "verzwakking", van de met  $a_1$  aangeduide verzwakker.

Op een meetdag wordt een zeer groot aantal meetpunten opgenomen (500 of meer), zodat de berekening, ook door de vereiste correcties van de gemeten  $x_1$  en  $x_2$ , zeer tijdrovend (ca. 10 mandagen) zou zijn. Daarom werd hiervoor

gebruik gemaakt van de  $X_1$ -computer van het Mathematisch Centrum in Amsterdam; het programma werd gemaakt door Drs. M. L. Potters. Het is nu alleen nog maar nodig correctietabellen en de ijk- en meetpunten in een band te ponsen; wat in minder dan een dag door één man gedaan kan worden.

## 2.13 BEPALING VAN DE CONCENTRATIE VAN DE ZOUTEN

Om de concentratie van de verdunde zouten te bepalen wordt het oppervlak onder de resonantielijl bepaald. Hiertoe wordt het kristal samen met een klein stukje robijn met 0,1% Cr in de trilholte geplakt. Op de gebruikelijke wijze, met een langzaam lineair met de tijd oplopend magneetveld, kan dan het absorptiespectrum worden bepaald als functie van het veld. Dit wordt elektronisch geïntegreerd; de geïntegreerde spanning wordt op een digitale voltmeter (Beckman, type 4011) afgelezen. De absorptiekromme wordt door een potentiometerschrijver (Philips PR 2021 A) opgetekend. De krommen kunnen ook worden uitgeknipt en gewogen. Het oppervlak van de lijn is dan bekend; als eenheid wordt een daarvoor geschikte lijn van de robijn genomen. Met dit gegeven en het gewicht van de preparaten kan de verhouding van de concentraties worden berekend.

De integrator bestaat uit een gelijkspanningsversterker en een tegenkoppelnetswerk. De versterker heeft een grote versterking en stabiliteit; het uitgangssignaal heeft het tegengestelde teken van het ingangssignaal. De tegenkoppeling komt tot stand door tussen de ingangs- en uitgangsklemmen van de versterker een condensator C te schakelen. Het te integreren signaal wordt via een weerstand R met de ingang verbonden. Voor de uitgangsspanning van deze schakeling geldt:

$$V_u = -\frac{1}{RC} \int V_i dt \quad (2-75)$$

Fig. 2.11 geeft het schema van de voor de concentratiemetingen gebruikte 3cm opstelling.

Om van lange relaxatietijden geen last te hebben, en omdat de gevoeligheid toch ruimschoots groot genoeg was, werden deze metingen bij stikstoftemperaturen gedaan.



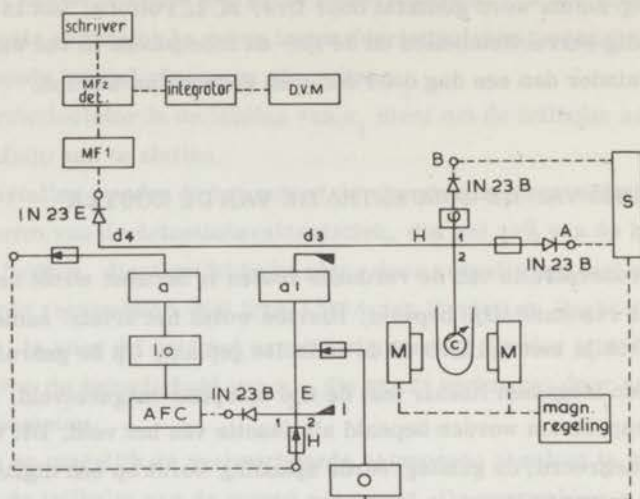


Fig. 2.11 Schema van de apparatuur, gebruikt bij de bepaling van de concentraties van de verdunde zouten. Het schema wordt in 2.13 besproken.

## 2.14 SCHEMA'S VAN DE ELECTRONISCHE APPARATUUR

### a. Klystronvoeding (fig. 2.12).

Voedingsapparaten van dit type worden gebruikt om monitor- en "local oscillator" klystrons te voeden. Het bestaat uit twee in serie geschakelde gestabiliseerde voedingen: één met een spanning, die met een schakelaar op 300 of 350 V kan worden ingesteld, en één van 400 V. De 300/350 V voeding levert de anodespanning voor het klystron; de reflectorspanning wordt via een potentiometerschakeling uit de 400 V verkregen. Het is mogelijk de reflectorspanning met een zaagtandspanning van maximaal 150 V-amplitude en een frequentie van 30 Hz te moduleren. De modulatiespanning wordt opgewekt door een Millertransitron.

De gloeispanning van 6,3 V wordt met een transistorschakeling gestabiliseerd en is beveiligd tegen kortsluiting door een schakeling, die de geleverde stroom beperkt tot maximaal 2 A. De verdere gegevens zijn vermeld in tabel 2-1.





TABEL 2-1

Gegevens van de klystronvoeding

	spanning	gegevens gemeten bij stroom	rimpel + ruis	rel. variatie van de spanning bij 10% netspanningsvariatie	inwendige weerstand	max. toelaatbare belasting
$V_A$	300 V	30 mA	1,3 mV <sub>eff</sub>	$4 \times 10^{-5}$	0,15 $\Omega$	50 mA
	350 V	35 mA	1,7 mV <sub>eff</sub>	$4 \times 10^{-5}$	0,15 $\Omega$	50 mA
$V_R$	400 V	pot. meter ingesteld op 400 V uitg. spann.	0,18 mV <sub>eff</sub>	$2,5 \times 10^{-5}$ bij snelle variaties $7 \times 10^{-5}$ na lange tijd	afh. v. d. stand v. d. pot. meter	
$V_f$	6,3 V	1,5 A	0,04 mV <sub>eff</sub>	$< 4 \times 10^{-4}$	$\leq 4 \times 10^{-3} \Omega$	2 A

## b. MF voorversterker (fig. 2.13)

Als eerste versterkertrap wordt een cascodeschakeling gebruikt, die bestaat uit een triode in geaard kathode schakeling, gevolgd door een geaard rooster triode. Deze schakeling kan een grote versterking bij een zeer laag ruisgetal leveren. Door de spoelen  $L_2$ ,  $L_3$  en  $L_4$  samen met de ingangscapaciteit van de buis en de capaciteit van de kristalhouder wordt een optimale aanpassing van de "mixer" aan de versterker nagestreefd.  $L_1$  dient voor neutralisatie van de anode-rooster capaciteit van de eerste buis;  $L_5$  is met de daar in de schakelingen aanwezige parasitaire capaciteiten ongeveer op 30 MHz afgestemd. De waarde van  $L_1$  en  $L_5$  is niet kritisch en moet experimenteel bepaald worden om minimale ruis te geven.  $L_6$  en  $L_7$  zijn met de parasitaire capaciteiten op 30 MHz afgestemd en met weerstanden gedempt tot een bandbreedte van 6 MHz.

De totale versterking is ongeveer 40 db, de bandbreedte ca. 4 MHz en de uitgangsimpedantie 50  $\Omega$ . Met een 1N23E kristal als "mixer" wordt bij 9500 MHz een ruisgetal van ca. 10 db bereikt.

## c. MF hoofdversterker, detector, 30 Hz selectieve versterker, fasegevoelige detector en AFC. (fig. 2.14)

De MF hoofdversterker bestaat uit drie penthode (6AK5) trappen, die een zogenaamde "flat staggered triple" vormen. Hiermee zijn een grote bandbreedte en versterking te bereiken. De afstemfrequenties van de drie kringen zijn:

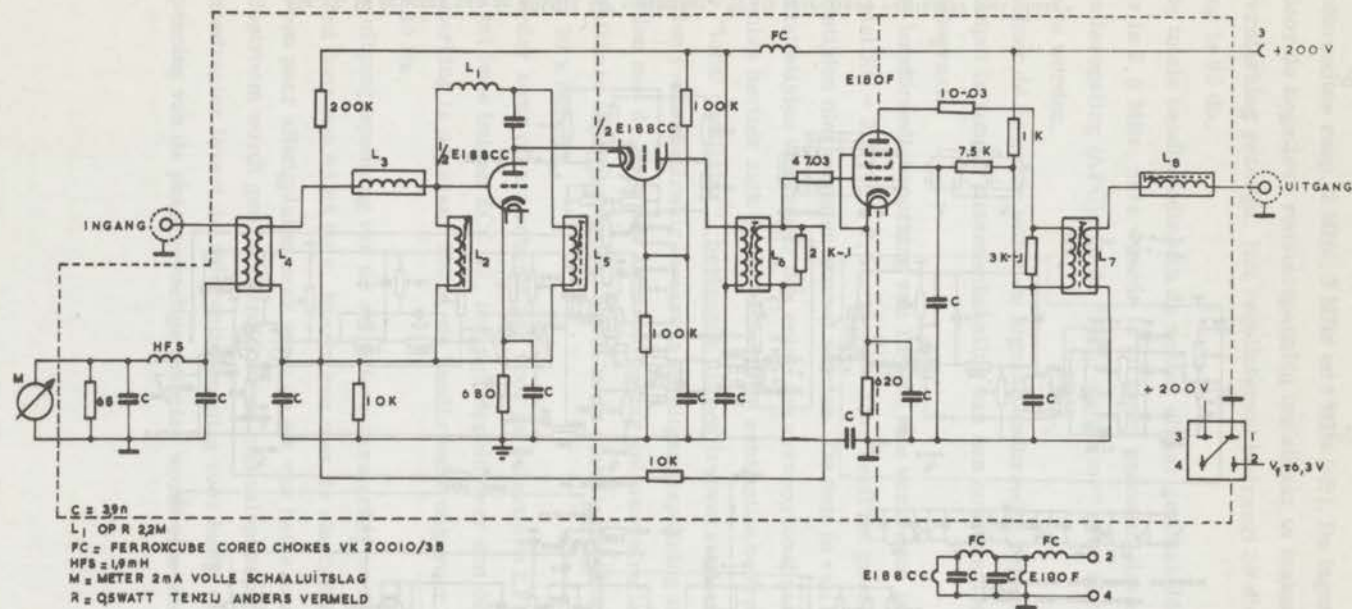


Fig. 2.13 Schema van de 30MHz MF voorversterker. (2.14-b)





$f_0(1 - 0,43 \frac{B}{f_0}) = 28,71 \text{ MHz}$ ,  $f_0/(1 - 0,43 \frac{B}{f_0}) = 31,34 \text{ MHz}$  en  $f_0 = 30,00 \text{ MHz}$ ; de bandbreedtes resp. 2 MHz, 2 MHz en 4 MHz (=B). De ingangsimpedantie is  $50 \Omega$ .

Door de negatieve roosterspanning instelbaar te maken is voor een regelbare versterking gezorgd. Het regelinterval bedraagt 30 db, de maximale versterking is 65 db.

De totale bandbreedte van de achter elkaar geschakelde voor- en hoofdversterker is 2,5 MHz; deze waarde is zo groot gekozen, dat aan de automatische frequentieregeling (AFC) van de "local oscillator" geen al te hoge eisen gesteld hoeven te worden.

Achter de detector wordt de signaalbandbreedte beperkt tot  $10^4 \text{ Hz}$ . De diode output is zonder tussenschakeling van een condensator beschikbaar voor de oscillograaf.

De bandbreedtebeperking van 10 kHz, die verkregen is door een RC-schakeling met  $RC = 2 \times 10^3 \times 7,5 \times 10^{-9} \text{ s} = 15 \mu\text{s}$  heeft tot gevolg dat zeer korte relaxatietijden niet gemeten kunnen worden. De fout is van de orde van  $\frac{RC}{\tau}$ , dus bij relaxatietijden van langer dan enige ms verwaarloosbaar.

Rechts bevindt zich op het schema de automatische frequentieregeling voor de "local oscillator", bestaande uit een trapversterker, gevolgd door een Foster Seely-discriminator, waarvan de uitgangsspanning in serie geschakeld kan worden met de door een klystronvoeding geleverde reflectorspanning. Met de beschikbare ingangsspanning wordt in de stabilisatorketen een kringversterking van 20 x bereikt.

Verder komt op het schema nog voor de selectieve LF versterker, bestaande uit twee buizen ECC 82, tegengekoppeld over een dubbel T-netwerk. De versterking is ongeveer 300 x, de bandbreedte ongeveer 2 Hz, en de frequentie 30 Hz.

De uitgangsspanning van de selectieve versterker wordt fasegevoelig gedetecteerd door een 6AR8 buis. Hierin kan men de electronenbundel door middel van een paar afbuigplaten naar wens op elk van beide anodes laten vallen. De anodestroom wordt gemoduleerd door de signaalspanning op het stuurrooster. Een phasedraaier levert de referentiespanning voor beide afbuigplaten. De uitgangsspanning van de fasegevoelige detector wordt afgevlakt met een RC-tijd van 1 s.



d. Pound-frequentiestabilisator. (fig. 2.15)

Fig. 2.15 geeft het schema van de schakeling, die in fig. 2.8, fig. 2.9 en fig. 2.11 met S is aangeduid. De werking van de stabilisator is als volgt: het oscillatorsignaal wordt aan de H-arm van een "hybrid T" toegevoerd (zie fig. 2.7). Het ingangsvermogen wordt daar in twee gelijke delen gesplitst, die de armen 1 en 2 ingaan. In arm 2 bevindt zich een 1N23B kristal (A) en aan arm 1 is een trilholtte aangesloten. De "mixer" is aan de golfpijp aangepast. Het door de trilholtte gereflecteerde signaal verdeelt zich in gelijke delen over de E- en de H-arm. In de E-arm bevindt zich een kristal (B), dat aangesloten is op een signaal van 12 MHz, afkomstig uit de oscillator  $B_{12}$  (EC92) en de buffertrap  $B_{13}$  (6AK5). Het kristal B moduleert het inkomende microgolfsignaal met 12 MHz; de zijbanden worden gereflecteerd en gaan weer naar de T, vanwaar ze naar de trilholtte en het kristal A gaan. Dit kristal krijgt nu dus in eerste benadering (verdere reflecties aan de trilholtte worden verwaarloosd) een draaggolf met een vaste phase van de generator, en zijbanden, waarvan de phase afhangt van het wegverschil en van de phase van de reflectiecoëfficiënt  $\Gamma$  van de trilholtte. Het 12MHz uitgangssignaal, dat dit kristal levert, heeft een amplitude die evenredig is met  $|\Gamma|$  en de phase ervan bevat de phase van  $\Gamma$ . Na versterking in een 12MHz versterker, die uit drie buizen  $B_6$ ,  $B_7$  en  $B_8$  (6AK5) bestaat, wordt dit signaal phasegevoelig gedetecteerd in  $B_9$  (6AR8). De referentiespanning wordt via de buffertrap  $B_{11}$  (E180F) verkregen uit de oscillator  $B_{12}$ . Het uitgangssignaal van de phasegevoelige detector wordt aan de roosters van de buis  $B_{10}$  (ECC81) toegevoerd, die de reflectorspanning voor het klystron levert. Met de in de kathode liggende potentiometer is de reflectorspanning in te stellen.

In de anodeleidingen van  $B_9$  en  $B_{10}$  bevinden zich filters voor 12 MHz en netwerken om de hele regelschakeling de gewenste phase- en amplitudekarakteristieken te geven.

De phasedraaier  $\varphi$  (fig. 2.7) dient om het 12MHz signaal uit kristal A een zodanige phase te geven, dat frequentieveranderingen weggeregeld worden en veranderingen van de Q van de trilholtte geen regelspanning opleveren. Het is ook mogelijk hiervoor een golfpijp van de geschikte lengte te nemen.

De kristallen A en B kunnen van plaats verwisseld worden. In dat geval hebben de op A vallende zijbanden een vaste amplitude en phase; de draaggolf bevat dan de informatie over de reflectie aan de trilholtte (fig. 2.11).



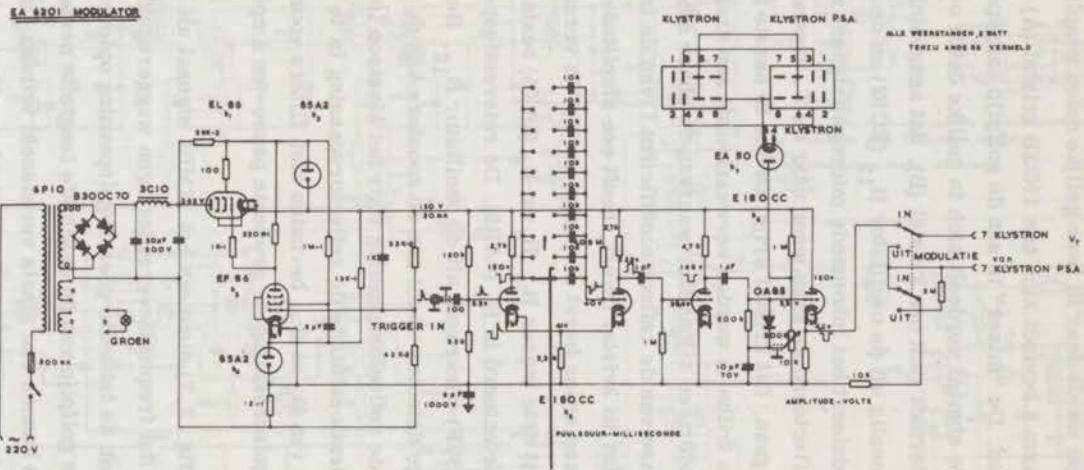


Fig. 2.16 Klystron-modulator. (2,14-e)



e. Modulator voor het 3cm pulsklystron. (fig. 2.16)

De modulatiepulsen worden opgewekt door een monostabiele multivibrator  $b_5$  (E180CC). Met de tienstandenschakelaar, die 1-10 condensatoren van 10 nF parallel in de schakeling kan schakelen, is de pulsduur in stappen van 1 ms instelbaar van 1-10 ms.

De eerste triode van  $b_6$  (E180CC) wordt gebruikt om de phase van de puls om te draaien en de vorm te verbeteren. De tweede triode van  $b_6$  is als kathodevolger geschakeld. De roosterspanning is altijd zo groot, dat tijdens de puls geen anodestroom vloeit. Hierdoor wordt bereikt dat tijdens de puls de reflectorspanning van het klystron gelijk wordt aan de op de klystronvoeding ingestelde spanning.

Met de 500k $\Omega$  potentiometer is de pulsamplitude, onafhankelijk van de pulsbreedte en het pulsinterval, in te stellen. De buis  $b_7$  (EA50) zorgt ervoor dat de reflector van het klystron nooit een grote positieve spanning t.o.v. de kathode kan krijgen.

f. Magneetstroomregeling (fig. 2.17 en 2.18).

Omdat vaak aan tamelijk smalle resonantielijnen gemeten werd, is een betrekkelijk nauwkeurige instelling van de magneetstroom nodig.

De gebruikte magneet levert bij 3000 Oe een veld van ongeveer 150 Oe/A. De grootte van de kleinste in te stellen variaties dient daarom maximaal enkele mA te zijn. De in het laboratorium gebruikte methode, gelijkrichting van een door middel van regeltransformatoren instelbare spanning, kan hieraan niet voldoen. Bovendien is soms een lineair met de tijd variërende stroom nodig. De schakeling van fig. 2.17 voldoet aan deze eisen. De gegevens van deze magneetstroomregeling zijn: kleinste instelbare verandering van de stroom: 0,83 mA; variatie van de ingestelde stroom door veranderingen van de voedingsspanning en opwarmen van de magneet: <10 mA; stabiliteit van de referentiespanning bij variatie van de netspanning (10%) en temperatuur ( $10^{\circ}\text{C} < T < 40^{\circ}\text{C}$ ): <  $3 \times 10^{-4}$ ; rimpel: < 0,2 mA<sub>eff</sub>; maximale stroom: 100 A.

De werking van het apparaat is als volgt: de magneetstroom vloeit door een weerstand  $R = 0,015\Omega$ , die bestaat uit een buis van weerstandsmateriaal (Kanthal A-1) met een tamelijk lage temperatuurscoëfficiënt ( $10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ ), waardoor water stroomt, om de opgewekte warmte af te voeren. De spanning  $V_R$  die over deze weerstand staat is aangesloten op een ingang van de gelijkspanningsdifferentieversterker (SANBORN, type 860-4000); op de andere ingang is

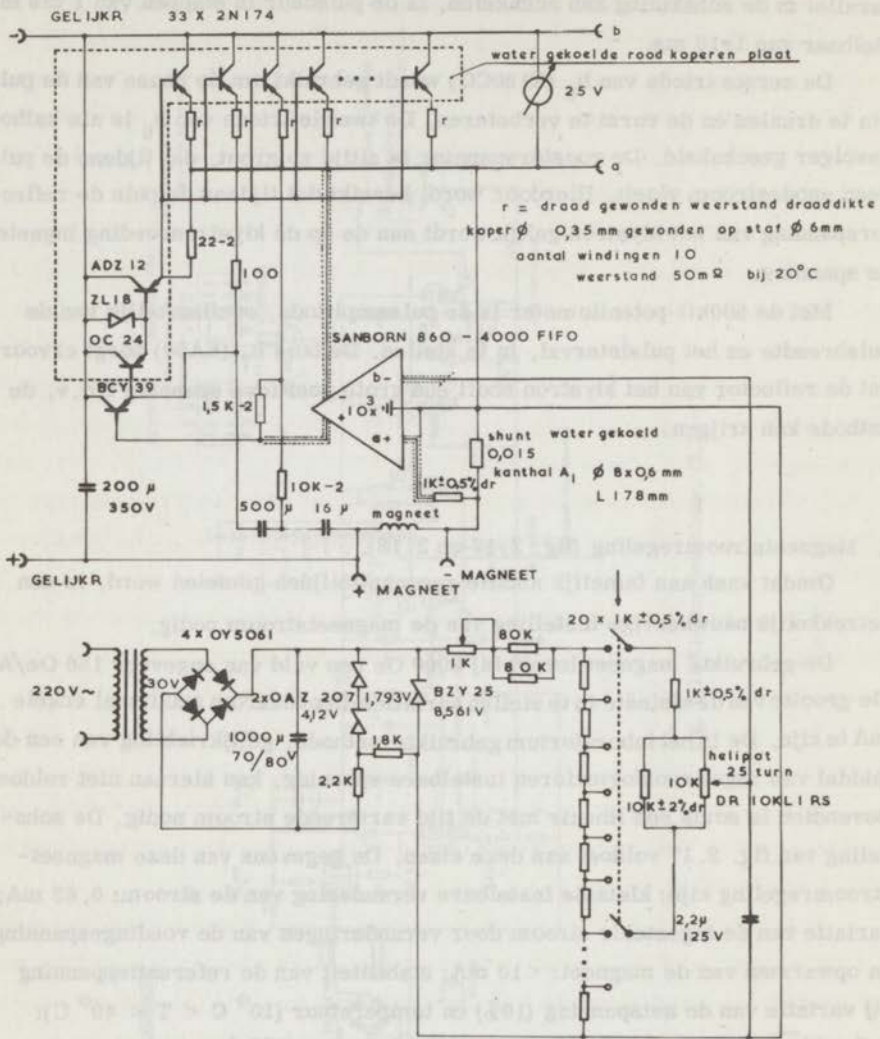


Fig. 2.17 Magneetstroomregeling, stabilisator. (2.14-f)

de reflectiespanning  $V_{ref}$  aangesloten, die verkregen is uit een zeer goed gestabiliseerde spanningsbron en een potentiometerschakeling. Het verschil van deze twee spanningen wordt 1000 x versterkt. De uitgang van de gelijkspanningsversterker, die geïsoleerd is van de ingang, is via drie transistoren, die nodig zijn om de stroom op het gewenste niveau te brengen, aangesloten op de basisleiding van de 33 parallel geschakelde vermogenstransistoren (RCA, 2N174), die de magneetstroom regelen. De weerstanden  $R_e$  dienen om de totale stroom gelijkmatig over de 33 transistoren te verdelen. Ze bestaan uit een spiraaltje van 0,4 mm dik koperdraad met een weerstand van 50 m $\Omega$  bij 20°C. Door een grote stroom kunnen deze draadjes zeer heet worden, waardoor de weerstand toeneemt. Bij 6 A is de weerstand 170 m $\Omega$ .

De 20V Zenerdiode beschermt de vermogenstransistoren tegen plotseling optredende spanningspieken.

De relaisschakeling (fig. 2.18) bedient de motoren, die de voedingsspanning instellen, en zorgt ervoor dat de spanning over de 33 regeltransformatoren tussen 7 V en 15 V ingesteld blijft.

De instelling van de magneetstroom gebeurt met een stappenschakelaar in 10A stappen, gecombineerd met een continue instelling, die een gebied van 25 A bestrijkt.

De voor de continue regeling gebruikte "25 turn Helipot" kan door een elektromotor via een instelbare vertraging worden aangedreven, waardoor de magneetstroom met 1, 4, 7, 5, of 30 mA/s kan toe- of afnemen.

#### g. Pulsversterker voor 7cm microgolfschakelaar. (fig. 2.19)

De tamelijk grote stromen die de schakeldiodes MA 4571-C nodig hebben kunnen door de Tektronixpulsseenheden niet worden geleverd.

De versterker van fig. 2.19 dient om de gewenste spanningen en stromen aan de schakeldiodes te leveren. Een positieve spanning van ongeveer 50 V is nodig om de microgolfschakelaar in de niet doorlatende positie te brengen; bij deze spanning wordt door de schakeldiodes vrijwel geen stroom opgenomen.

Om de microgolfschakelaar in de niet doorlatende toestand te brengen wordt een kleine negatieve spanning op de schakeldiodes gezet; de stroom wordt hierbij ingesteld op 100 mA per diode.

De eerste transistor (BF 109) is met zijn basisweerstand en de uitgangsweerstand van de pulsgenerator op een kleine stroom (3,5 mA) ingesteld. De collectorspanning heeft daardoor een zodanige waarde, dat de tweede transistor



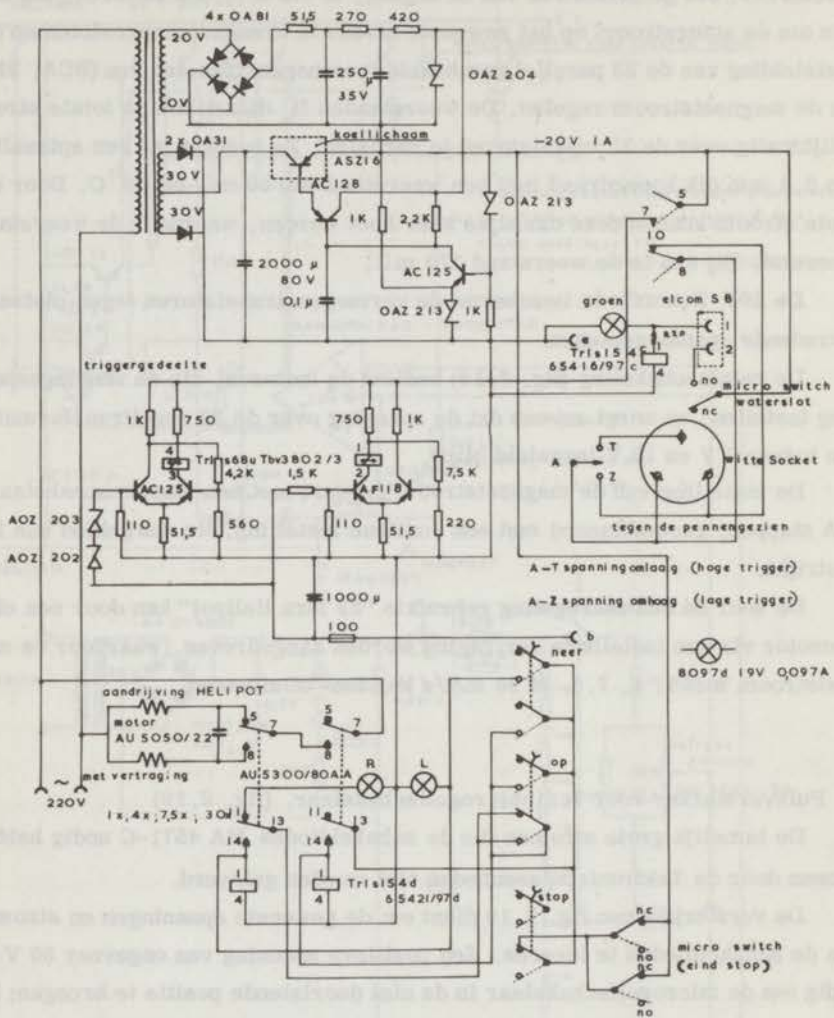


Fig. 2.18 Magneetstroomregeling, relaisschakeling. (2.14-f)



EA 6509 PULSVERSTERKER VOOR MICROGOLFSCHAKELAAR

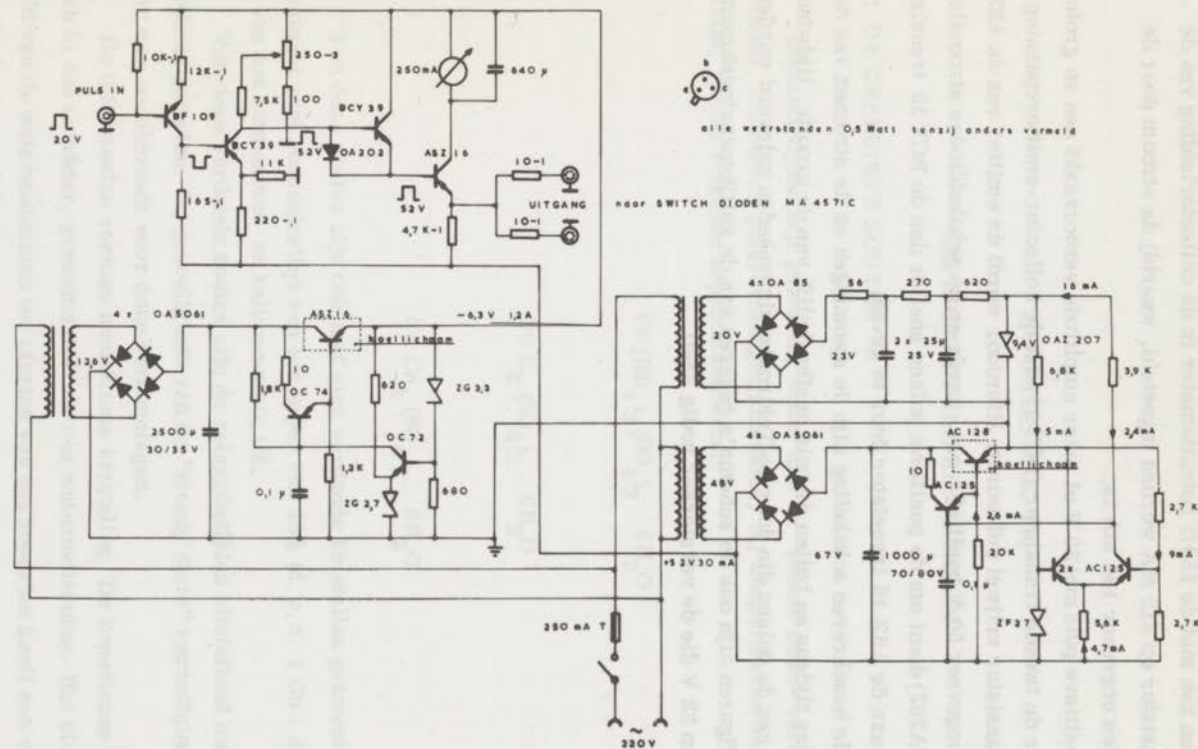


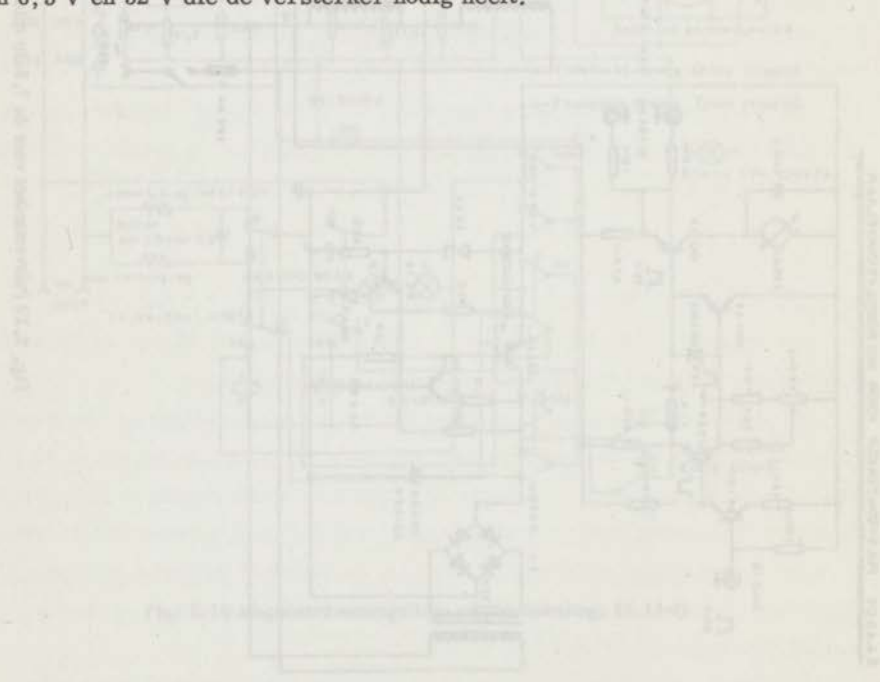
Fig. 2.19 Pulsversterker voor de 7,5cm microgolfschakelaar. (2.14-g)

(BCY93) stroomloos is. De collector van deze transistor is via de derde transistor (BCY 39) verbonden met de basis van de vermogenstransistor (ASZ 16). De collectorstroom van de ASZ 16 transistor wordt aangegeven door een mA-meter, en kan met de 250  $\Omega$  potentiometer in de collectorleiding van de tweede transistor op 212 mA worden ingesteld, waarbij de stroom door de schakeldiodes ongeveer 100 mA is.

Een positieve puls met 20 V of meer amplitude veroorzaakt een zo grote stroom door de tweede transistor (BCY 39) dat de collector-emitterspanning van deze transistor vrijwel nul wordt. Hierdoor wordt de emitter van de ASZ 16 transistor ongeveer 50 V positief t. o. v. aarde en de schakeldiodes stroomloos. De diode (OA202) dient om de positieve pulsen sneller dan de BCY 39 transistor het kan aan de ASZ 16 transistor door te geven.

Door de beschreven schakeling zijn de spanningen en de stromen van de schakeldiodes tijdens en buiten de puls onafhankelijk van de grootte, tijdsduur en interval van de pulsen die door de Tektronixpulsseenheden geleverd worden.

In de figuren zijn ook de schema's gegeven van de gelijkspanningsbronnen van 6,3 V en 52 V die de versterker nodig heeft.

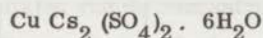
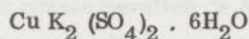
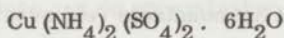


### HOOFDSTUK III

#### EXPERIMENTELE RESULTATEN

##### 3.1 DE GEBRUIKTE ZOUTEN

Relaxatietijden zijn gemeten, zowel met de "steady state" verzadigingsmethode, als met de pulsverzadigingsmethode, bij temperaturen van vloeibaar helium, van de volgende kopertuttonzouten:



Van deze zouten zijn ook met zink verdunde kristallen gekweekt, uit oplossingen met concentraties van het koper van 10% (d. w. z. 1 Cu : 9 Zn), 1%, en van het ammonium- en kaliumzout 0,1%.

Van deze verdunde zouten zijn de relaxatietijden uitsluitend met de puls-methode gemeten. De gevoeligheid van de "steady state" verzadigingsapparaatuur was onvoldoende voor deze verdunningen.

De tuttonzouten vormen monokliene kristallen. De koperionen bevinden zich in een octaëder, gevormd door de zes watermoleculen. Het elektrisch veld van de watermoleculen ter plaatse van het koperion heeft een vrijwel tetragonale symmetrie.

Twee oriëntaties van de tetragonale assen komen voor. De beide richtingen van de tetragonale assen zijn spiegelsymmetrisch t. o. v. het ac-vlak van

het kristal. De hoek tussen een tetragonale as en het ac-vlak is  $\alpha$ , de hoek die de  $K_1$ -as, de projectie van de tetragonale as op het ac-vlak maakt met de c-as is  $\psi$ . De  $K_2$ -as ligt in het ac-vlak en staat loodrecht op de  $K_1$ -as. De  $K_3$ -as staat loodrecht op de  $K_1$ - en  $K_2$ -as en valt samen met de b-as van het kristal. Tabel 3-I geeft de  $\alpha$  en  $\psi$  voor de drie zouten.

Er zijn uitsluitend metingen verricht met het uitwendige magneetveld evenwijdig aan de  $K_1$ -,  $K_2$ -, of  $K_3$ -as.

Voor metingen in de  $K_1$ - en  $K_2$ -as werd het kristal, met behulp van wat Dow Corning High Vacuum Silicone Grease, tegen de trilholtewand geplakt, op een plaats waar het hoogfrequent magnetische veld verticaal is, met het ac-vlak horizontaal. De juiste oriëntatie van het kristal werd op het oog bepaald, wat met voldoende nauwkeurigheid mogelijk is, omdat het ac-vlak van de kristallen uitwendig duidelijk herkenbaar is. De fout in de oriëntatie bleef beneden de  $5^\circ$ .

De juiste stand van de uitwendige magneet, die om een verticale as draaibaar is, werd gevonden door gebruik te maken van de anisotropie van de g, die in de  $K_1$ -richting maximaal is.

Voor een meting met het constante veld evenwijdig aan de  $K_3$ -as werd het kristal op dezelfde plaats als in het vorige geval in de trilholtewand geplakt, met het ac-vlak verticaal. De juiste richting van het uitwendige magneetveld is dan loodrecht op het ac-vlak.

TABEL 3-I

	$\alpha$	$\psi$	$\frac{b_{\text{tot}}}{R} \times 10^4 \text{ exp.}$	$\frac{b_{\text{dd}}}{R} \times 10^4 \text{ theor.}$	$\frac{b_{\text{hfs}}}{R} \times 10^4 \text{ exp.}$	$\frac{b_{\text{hfs}}}{R} \times 10^4 \text{ theor.}$	rest= $\frac{b_{\text{ex}}}{R} \times 10^4$
$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$39^\circ$	$77^\circ$	8,2	1,3	1,2	1,2	5,7
$\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$41^\circ$	$105^\circ$	5,7	1,3	1,0	0,97	3,4
$\text{CuCs}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			2,5	1,2	1,1		0,2

In de derde kolom van tabel 3-I staan experimenteel bepaalde waarden van  $\frac{b}{R}$ , waarin R de gasconstante is en b de constante uit (1-9) is, die de  $C_M$  bepaalt. In de vierde tot en met zesde kolom staan berekende waarden voor de bijdrage in b van de dipool- en de hyperfijnstructuur-interacties; de experimentele waarde van de laatste wisselwerking is verkregen door meting aan verdunde zouten. De waarde van de exchange-bijdrage in de laatste kolom is zo geko-



zen, dat het totaal van de kolommen vier, vijf en zeven gelijk is aan de experimenteel gevonden waarde. De gegevens over de soortelijke warmte zijn ontleed aan Benzie, Cooke en Whitley (30).

Uit de grootte van het exchange-gedeelte blijkt dat een proces, zoals in 1.12 wordt beschreven, bij deze koperzouten niet kan voorkomen.

### 3.2 BEPALING VAN DE CONCENTRATIES

Om de concentratie van de verdunde zouten te bepalen, werd elk kristal, dat voor een meting was gebruikt met een klein stukje robijn (0,1% Cr) in een 3cm trilholtje geplakt. Bij een temperatuur van vloeibare stikstof werd het oppervlak van alle resonantielijnen van het koper bepaald evenals het oppervlak van een van de Cr-lijnen van het robijn. Hiervoor werd een magneetveld gebruikt, dat beginnend op een lagere waarde dan nodig is voor resonantie, langzaam lineair met de tijd toenam en zo het hele resonantiespectrum doorliep. Het oppervlak van de Cu-lijnen kon dan uitgedrukt worden in dat van de gekozen Cr-lijn, en door vergelijken van de oppervlakken en weging van de kristallen zijn de concentraties te bepalen.

Voor het integreren van de lijnen werd een elektronische integrator gebruikt; ter controle werden in enkele gevallen de met een potentiometerschrijver opgetekende resonantielijnen uitgeknipt en gewogen, wat binnen de meetnauwkeurigheid (ca. 5%) gelijke resultaten opleverde.

Tabel 3-II geeft de resultaten van de concentratiemetingen: fig. 3.1 tot en met 3.3 geven de resonantiespectra van de drie concentraties van het CuK-zout.

TABEL 3-II

nominale concentraties	gemeten concentraties		
	Cu(NH <sub>4</sub> )	CuK	CuCs
0,1	0,21		0,29
0,01	0,061	0,011	0,036
0,001	0,0049	0,0014	

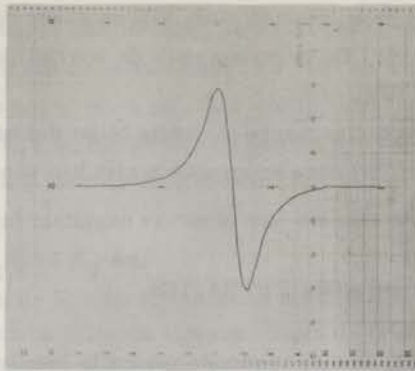


Fig. 3.1 Resonantielijen van onverdund CuK-tuttonzout.

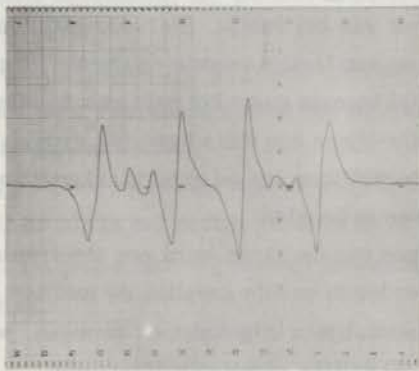


Fig. 3.2 Resonantielijen van verdund CuK-tuttonzout,  $c = 0,011$ .

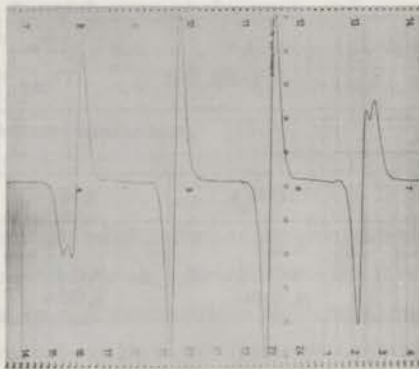


Fig. 3.3 Resonantielijen van verdund CuK-tuttonzout,  $c = 0,0014$ .

### 3.3 RESULTATEN VAN DE "STEADY STATE" VERZADIGING

Van de drie onverdunde zouten is de relaxatietijd gemeten met het uitwendige veld evenwijdig aan de  $K_1$ - en de  $K_2$ -as. De metingen werden verricht met vloeibaar helium in de trilholt. De frequentie was steeds 9460 MHz.

In de verzadigingskrommen is  $P_e/P_m$  berekend voor een grammolecuul uitgezet tegen  $P_e$ . Deze grootheden zijn verkregen op de in 2.12 beschreven wijze.

In alle gevallen werden gekromde verzadigingslijnen gevonden, zodat de resultaten niet met een eenvoudig spin-rooster-relaxatieproces te verklaren zijn. De meest voor de hand liggende verklaring van de kromming zou de aanwezigheid van een phonon-bottleneck zijn. Voor de spintemperatuur in de stationnaire toestand geldt in dit geval (1-75). Om (1-75) aan te passen aan de gemeten grootheden kan, omdat  $W_{12} \sim h_1^2$  en  $P_e \sim h_1^2$ , worden gesteld:

$$W_{12} = \alpha P_e \quad (3-1)$$

zodat met (1-71) geldt:

$$T_S = Q \frac{P_e}{P_m} \alpha \quad (3-2)$$

Hiermee wordt (1-75):

$$\left(\frac{P_e}{P_m}\right)^2 - \left(\frac{P_e}{P_m}\right) \left(A + \frac{P_e}{\eta}\right) - B P_e = 0 \quad (3-3)$$

waarin

$$A = \frac{T_0}{\alpha Q}$$

$$B = \frac{\tau_{ph}}{\alpha Q C(\omega_{12}) \delta \omega}$$

De beginhelling is uit (3-3) te berekenen en wordt:

$$\left\{ \frac{d}{dP_e} \left( \frac{P_e}{P_m} \right) \right\}_{P_e=0} = \frac{1}{\eta} + \frac{B}{A} = \frac{1}{\eta} + \frac{\tau_{ph}}{kT_0 C(\omega_{12}) \delta \omega} \quad (3-4)$$

Bij alle gemeten verzadigingskrommen zijn de A, B en  $\eta$  berekend, die een bij de meetpunten aansluitende kromme geven. In de figuren zijn de getekende krommen steeds berekend uit de gevonden constanten. De berekende waarden, met vermelding van de bijpassende figuur worden gegeven in tabel 3-III tot en met 3-V.

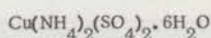
De A's zijn over het algemeen nauwkeurig te bepalen, maar zijn van weinig belang, omdat ze geen informatie geven over de spin-rooster-relaxatietijd.

De B's zijn op enkele uitzonderingen na ook redelijk goed te bepalen. Indien de veronderstelling van Scott en Jeffries (10) dat  $\tau_{ph}$  niet van de temperatuur afhangt, zou gelden, zou B onafhankelijk van de temperatuur moeten zijn. In het algemeen wordt dit hier niet gevonden. Grote verschillen in de  $K_1$ - en  $K_2$ -as worden vooral bij het CuK-, en ook wel bij het  $Cu(NH_4)$ -zout gevonden. Bij de metingen in deze twee richtingen werd steeds hetzelfde kristal gebruikt; wel vonden die metingen altijd op twee verschillende dagen plaats, zodat tussen de metingen het kristal tot kamertemperatuur opwarmde. De kans op het optreden van barsten is bij het opwarmen vrij groot.

De  $\eta$ 's zijn zeer onnauwkeurig, omdat deze vooral bepaald worden door het verloop van de meetpunten bij sterke mate van verzadiging, dus kleine  $P_m$ . Bij dit type metingen neemt de fout bij toenemende verzadiging zeer sterk toe. De nauwkeurigheid van de  $\eta$ 's is zeker niet beter dan ongeveer 20%.

De gevonden  $\eta$ 's hangen weinig van de temperatuur af, behalve bij de  $K_1$ -as van het  $Cu(NH_4)$ - en CuK-zout.

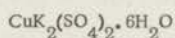
TABEL 3-III



T	$K_1$ (fig. 3.4)			$K_2$ (fig. 3.5)		
	$A \times 10^3$	$B \times 10^3$	$\eta$	$A \times 10^3$	$B \times 10^3$	$\eta$
4,23	1,15	1,2	1,2			
3,36	0,88	$\approx 0,9$	1,1	0,85	0,35	2,4
2,68	0,65	$\approx 0,7$	1,0	0,56	0,18	2,3
1,97	0,48	0,78	0,95	0,39	0,13	2,2
1,68	0,41	0,88	0,9			
1,66				0,33	0,21	2,2
1,36	0,33	0,91	0,9			
1,33				0,26	0,27	2,1

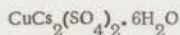


TABEL 3-IV



T	K <sub>1</sub> (fig. 3.6)			K <sub>2</sub> (fig. 3.7)		
	A x 10 <sup>3</sup>	B x 10 <sup>3</sup>	η	A x 10 <sup>3</sup>	B x 10 <sup>3</sup>	η
4,24	0,75	0,13	5	0,72	0,035	14
3,40	0,60	0,14	6			
3,39				0,57	0,012	13
2,70	0,48	0,21	4,4			
2,69				0,45	0,035	12
2,03	0,36	0,38	3,4			
1,99				0,32	0,040	11,5
1,35	0,24	0,38	3,3			
1,33				0,22	≈ 0,045	≈ 11

TABEL 3 - V



T	K <sub>1</sub> (fig. 3.8)			K <sub>2</sub> (fig. 3.9)		
	A x 10 <sup>3</sup>	B x 10 <sup>3</sup>	η	A x 10 <sup>3</sup>	B x 10 <sup>3</sup>	η
4,24	≈ 2	?	≈ 0,05	1,8	35	0,057
3,37				1,3	45	0,063
3,36	≈ 1,4	?	≈ 0,06			
2,63	≈ 1,1	?	0,05	1,1	38	0,057
2,08	0,9	28	0,042	≈ 0,8	≈ 35	≈ 0,07
1,65	0,7	30	0,044			
1,64				0,7	28	0,050
1,37	0,6	30	0,044	0,6	35	0,048

### 3.4 RESULTATEN VAN DE PULSVERZADIGINGSMETINGEN

De pulsverzadigingsmetingen zijn verricht aan de drie niet verdunde zouten, en aan de in tabel 3-II vermelde verdunde zouten, bij frequenties van 9400 MHz en 4000 MHz. De grootte van de kristallen werd steeds, in overeenstemming met 2,5 zo gekozen, dat de lineariteitsafwijkingen beneden 3% bleven. Het monitorvermogen werd voor zover mogelijk zo klein gekozen, dat geen merkbare verzadiging optrad. Alleen bij de 4000MHz metingen was dit niet mogelijk als de relaxatietijden de ca. 10 s te boven gingen; de maximaal optredende verzadiging kon beneden de 5% worden gehouden.

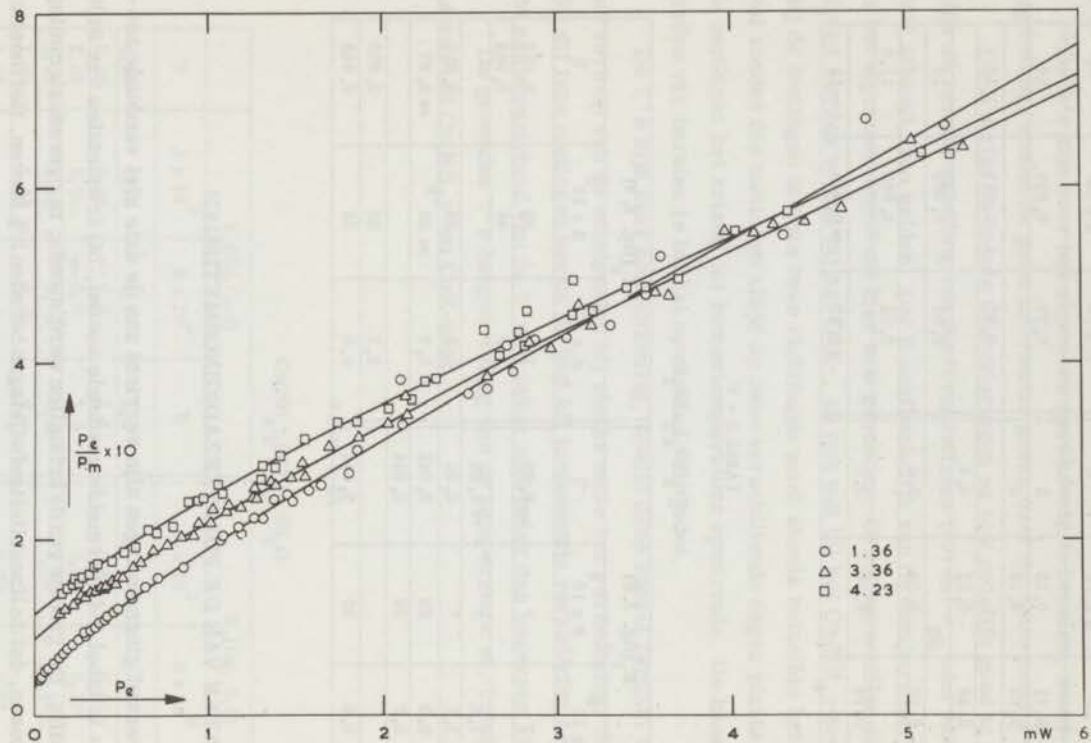


Fig. 3.4 Verzadigingslijn van  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , H evenwijdig aan de  $K_1$ -as.

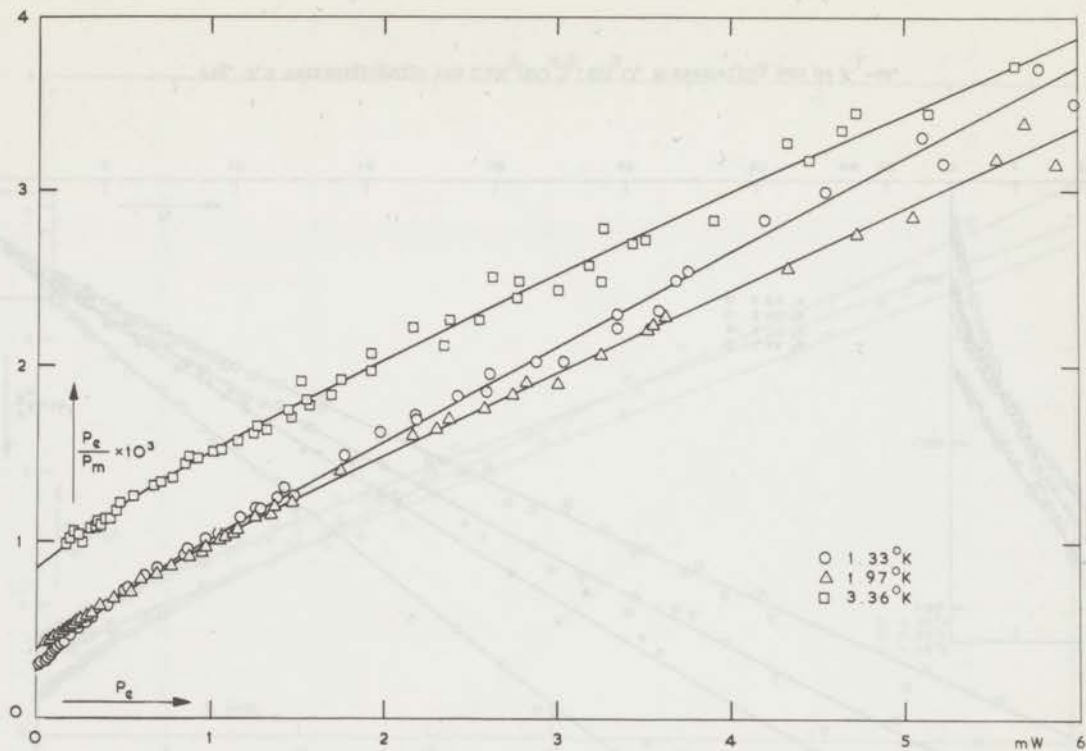


Fig. 3.5 Verzadigingslijn van  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , H evenwijdig aan de  $\text{K}_2$ -as.

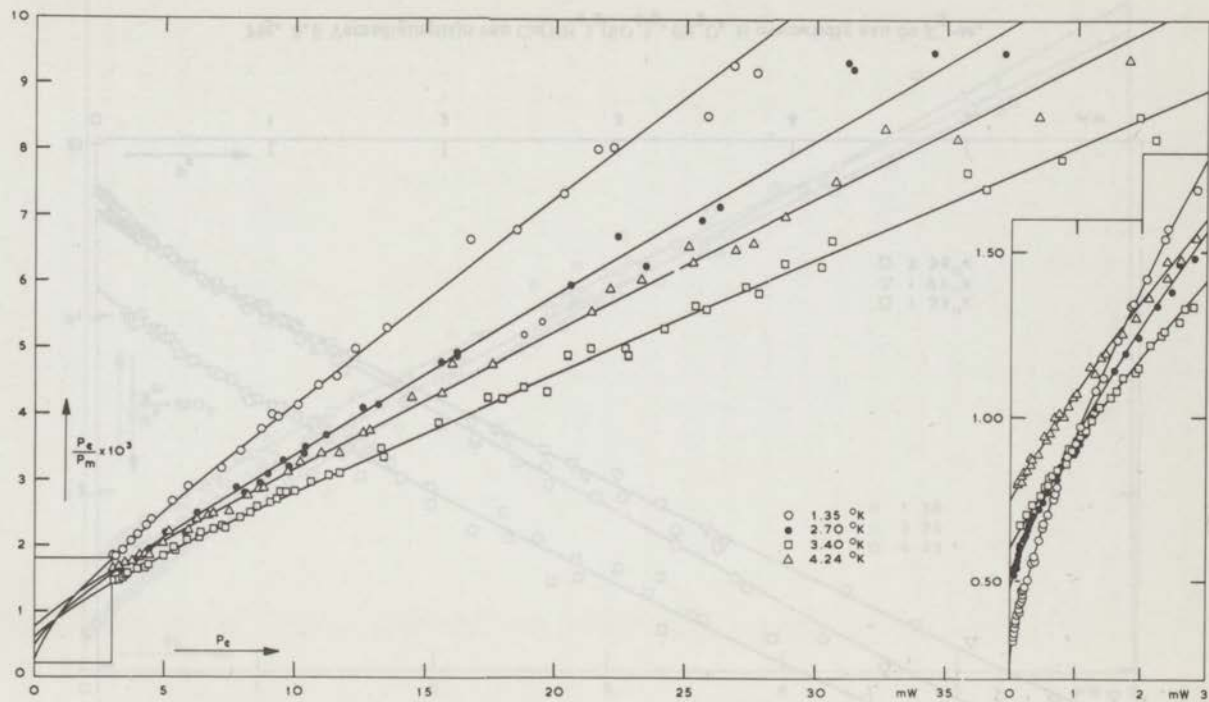


Fig. 3. 6 Verzadigingslijn van  $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , H evenwijdig aan de  $\text{K}_1$ -as.



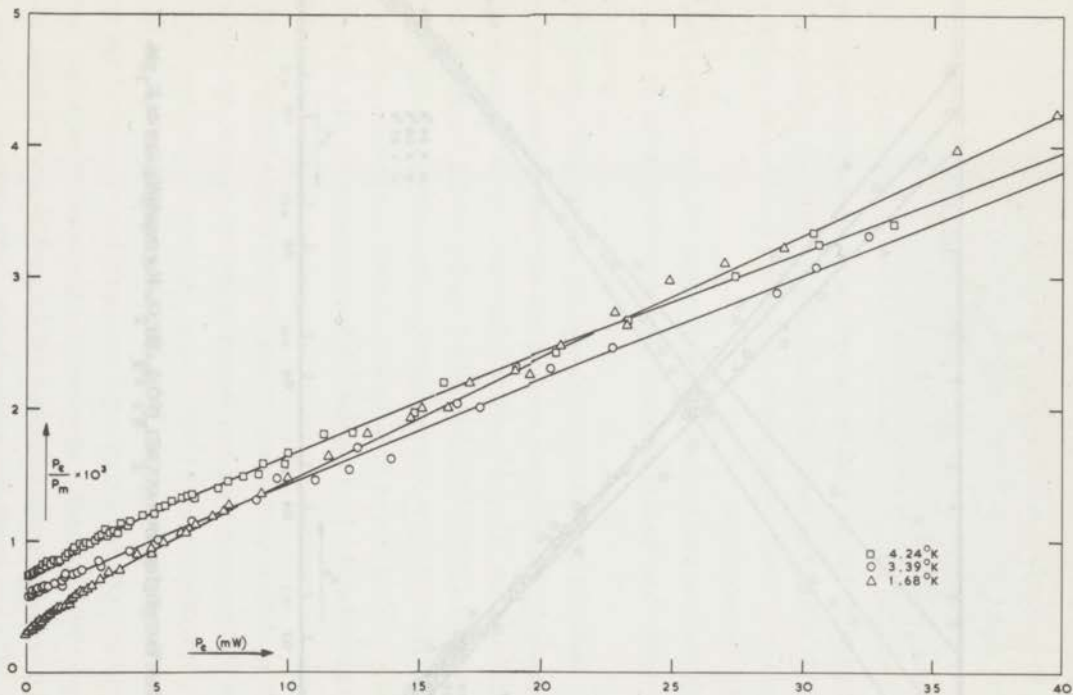


Fig. 3.7 Verzadigingslijn van  $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , H evenwijdig aan de  $\text{K}_2$ -as.

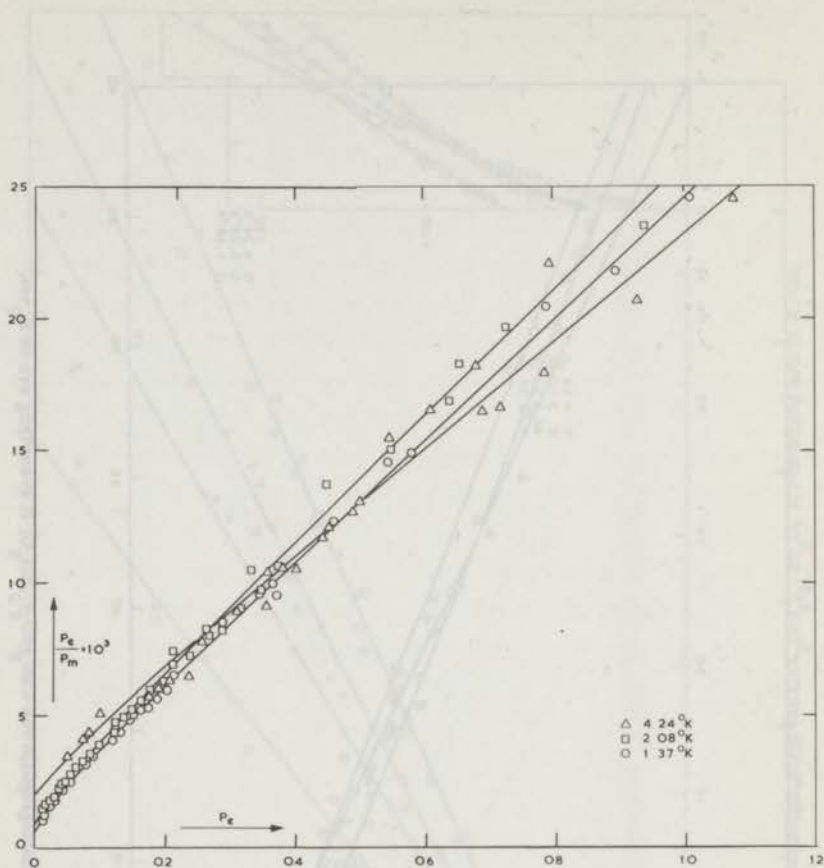


Fig. 3.8 Verzadigingslijn van  $\text{CuCs}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , H evenwijdig aan de  $K_1$ -as.

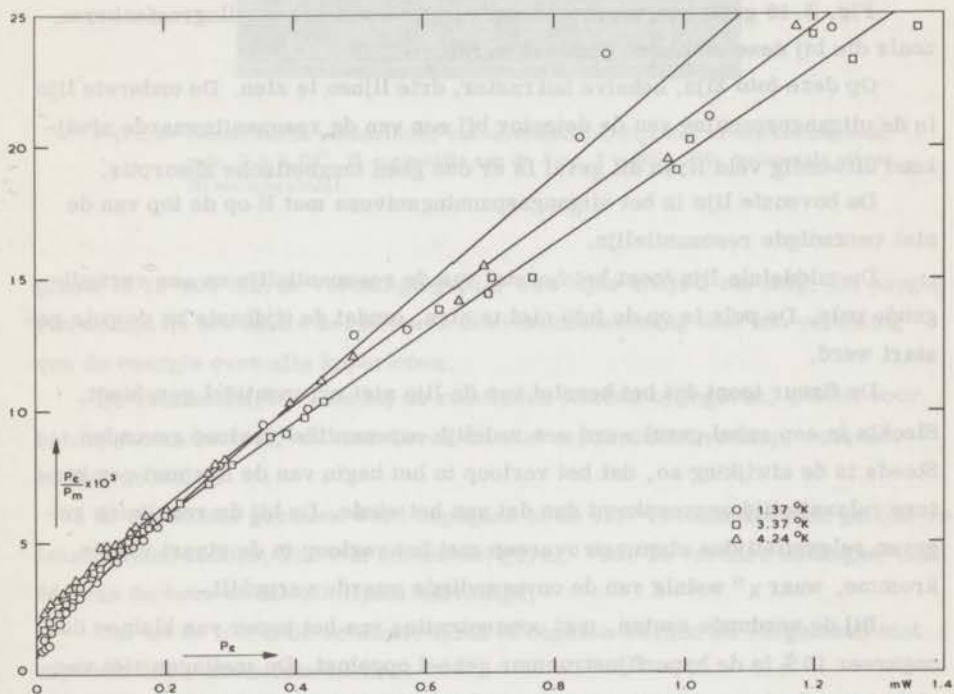


Fig. 3.9 Verzadigingslijn van  $\text{CuCs}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , H evenwijdig aan de  $\text{K}_2$ -as.

Ook bij deze metingen werden de kristallen met siliconenvet tegen de trilholtewand geplakt; op dezelfde wijze als bij de "steady state" metingen werd de kristaloriëntatie bepaald.

Bij deze metingen mocht de trilholte geen vloeibaar He bevatten, omdat in de vloeistof opstijgende gasbellen het meten boven het  $\lambda$ -punt onmogelijk maken. Daarom werd de trilholte gevuld met He-gas van zo lage druk (iets minder dan 0,1 mm Hg) dat geen condensatie kon optreden.

Fig. 3.10 geeft een voorbeeld van de foto's van het oscillograafscherm, zoals die bij deze metingen gemaakt werden.

Op deze foto zijn, behalve het raster, drie lijnen te zien. De onderste lijn is de uitgangsspanning van de detector bij een van de resonantiewaarde afwijkend uitwendig veld  $H$ ; in dit geval is er dus geen magnetische absorptie.

De bovenste lijn is het uitgangsspanningsniveau met  $H$  op de top van de niet verzadigde resonantielijnen.

De middelste lijn toont het herstel van de resonantielijnen na een verzadigende puls. De puls is op de foto niet te zien, omdat de tijdbasis na de puls gestart werd.

De figuur toont dat het herstel van de lijn niet exponentieel geschiedt. Slechts in een enkel geval werd een redelijk exponentieel verloop gevonden. Steeds is de afwijking zo, dat het verloop in het begin van de lijn met een kortere relaxatietijd overeenkomt dan dat aan het einde. De bij de resultaten gegeven relaxatietijden stemmen overeen met het verloop in de staart van de kromme, waar  $\chi''$  weinig van de onverzadigde waarde verschilt.

Bij de verdunde zouten, met concentraties van het koper van kleiner dan ongeveer 10% is de hyperfijnstructuur geheel opgelost. De metingen zijn verricht bij zodanige oriëntaties van het kristal, dat het uitwendige veld gelijke hoeken maakte met de beide tetragonale assen. Hierdoor vielen de resonantie-spectra van de twee koperionen samen.

Indien door een puls één van de vier lijnen werd verzadigd, werd na de puls een snel gedeeltelijk herstel van de lijn waargenomen, waarna het verloop tot de eindwaarde veel langzamer geschiedde. Dit snelle gedeeltelijke herstel bleek niet van de temperatuur, maar wel van de verdunning af te hangen, en moet waarschijnlijk aan cross-relaxatie worden toegeschreven.

Na een puls, die korter is dan de cross-relaxatietijd, is één lijn verzadigd; de energie verdeelt zich dan over de vier lijnen door het cross-relaxatie-verschijnsel; daarna herstellen de vier lijnen zich, met de spin-rooster-relaxatietijd. Dit snelle gedeeltelijke herstel vond, afhankelijk van de verdunning,



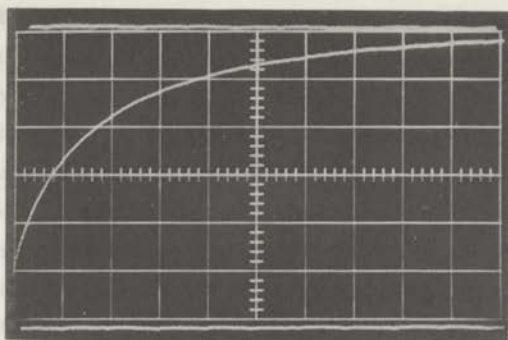


Fig. 3.10 Herstel van de resonantielij n van onverdund  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2$ -zout na een verzadigende puls.  $T = 2,04^\circ$ ,  $H$  evenwijdig aan de  $b$ -as,  $f = 9650$  MHz, horizontale schaal 20 ms/schaaldeel.

plaats in 10-100 ms; de verzadigingspuls was bijna altijd 1 ms lang. De hoogte van de lijn na het snelle herstel was in overeenstemming met een verdeling van de energie over alle koperionen.

De relaxatietijden, die bij de resultaten worden opgegeven, gelden voor het langzame herstel, en voor zover dit niet exponentieel verliep, voor het laatste gedeelte.

In een aantal gevallen werd nagegaan of de vier resonantielijnen gelijke relaxatietijden hadden. Dit was steeds het geval. Voor de verdere metingen werd één van de twee middelste lijnen verzadigd.

Om uit de foto's de relaxatietijden te bepalen werden ze vergeleken met exponentiële standaardkrommes.

De resultaten van de pulsverzadigingsmetingen worden gegeven in de figuren 3.11 tot en met 3.16. In de figuren 3.17 tot en met 3.19 worden de resultaten, voor de niet verdunde zouten, van de pulsmethode vergeleken met relaxatietijden berekend uit  $\eta$  en de (uit  $\eta$ ,  $A$  en  $B$  bepaalde) beginhelling, verkregen uit de "steady state" verzadigingsmetingen. Bovendien zijn hier de resultaten aangegeven van de Vries (31) en Nash (32).

De metingen van de Vries zijn uitgevoerd met een laagfrequent brug; de in de figuur gegeven waarden zijn bepaald bij een veld van 2 kOe.

Nash heeft de relaxatietijd van  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bepaald als functie van de kristal grootte, uit pulsverzadigingsmetingen bij 3 cm. De bovenste en onderste grens van de relaxatietijd gelden voor kristallen met afmetingen van  $\geq 1000\mu$  resp.  $\leq 37\mu$ .

De resultaten van Nash, evenals die van de in 3.3 behandelde "steady state" verzadiging, wijzen op het voorkomen van een phonon-bottleneck bij de onverdunde kopertuttonzouten. Het feit, dat bij verdunnen de relaxatietijden veel langer worden, wijst erop dat bij grote concentraties niet het gewoonlijk beschouwde directe proces, waarbij de overgang van een enkele spin gepaard gaat met emissie of absorptie van een phonon, zoals in 1.7 behandeld is, voor het energietransport zorgt. Het energietransport zou daarentegen blijkbaar verzorgd worden door gelijktijdige overgang van een aantal spins, bij emissie of absorptie van één phonon, het in 1.10 behandelde Temperley-effect. Hiermee verwant is de in 1.11 behandelde mogelijkheid, waarin paren ionen met een sterke exchange-wisselwerking een rol spelen. De directe processen, die een kortere relaxatietijd kunnen geven dan die waarbij slechts één spin is betrokken, moeten dan nog door een phonon-bottleneck belemmerd worden, om de kromming van de verzadigingslijnen en de afhankelijkheid van de kristal grootte te verklaren.

Welke wisselwerking precies een rol speelt bij de onderzochte kopertuttonzouten is niet geheel duidelijk. Wel kan uit de  $\eta$ 's, die voor het  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2$ , het CuK- en het CuCs-tuttonzout in de tabellen 3-III respectievelijk 3-IV en 3-V worden gegeven, worden afgeleid, dat het Cs-zout verreweg de langste relaxatietijd van de drie heeft; het is volgens tabel 3-I ook het zout met de zwakste exchange.

Bij afnemende concentratie wordt de wisselwerking en in het bijzonder de exchange snel minder belangrijk; de verschillen tussen de bij de drie zouten waargenomen relaxatietijden worden dan ook steeds kleiner.

Bij het onverdunde CuK-tuttonzout werd een kortere relaxatietijd gevonden dan bij het  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2$ -tuttonzout, terwijl men in verband met het bovenstaande juist een langere relaxatietijd zou verwachten, op grond van de iets zwakkere exchange. Bij zouten met kalium zijn echter in enkele andere gevallen ook merkwaardige verschijnselen waargenomen. De Vries (31) heeft bij metingen van de spin-rooster-relaxatietijd van  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gevonden dat verontreiniging met kalium de relaxatietijd in belangrijke mate kan verkorten. Een bevredigende verklaring is hiervoor nog niet gevonden. Het is niet geheel uitgesloten dat de radioactiviteit van kalium een rol speelt.

De kristallen van verdund CuK-tuttonzout, die voor de hier beschreven metingen zijn gekweekt, vertoonden overigens het volgende verschijnsel: kristallen, die er op het oog goed uitzagen, vertoonden, behalve de acht resonantielijnen van het koper, die men moet verwachten, nog eens acht lijnen bij een

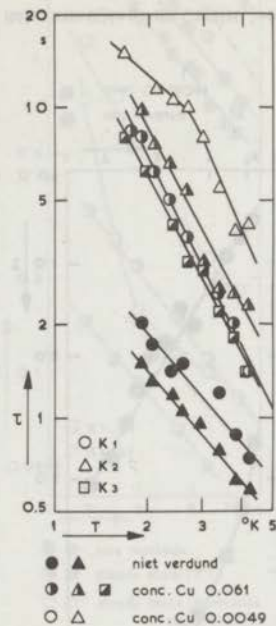


Fig. 3.11 Relaxatietijden van  $\text{Cu}(\text{NH}_4)$ -tuttonzout, bepaald met pulsverzadiging bij 9,6 GHz.

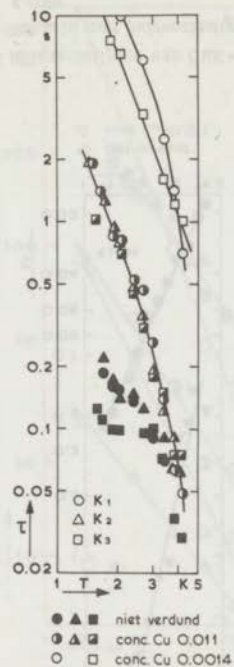


Fig. 3.12 Relaxatietijden van  $\text{CuK}$ -tuttonzout, bepaald met pulsverzadiging bij 9,6 GHz.

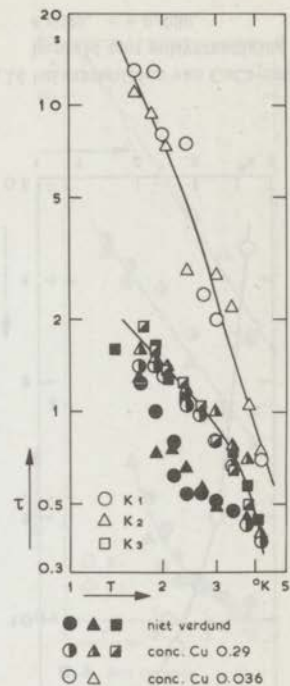


Fig. 3.13 Relaxatietijden van  $\text{CuCs}$ -tuttonzout, bepaald met pulsverzadiging bij 9,6 GHz.



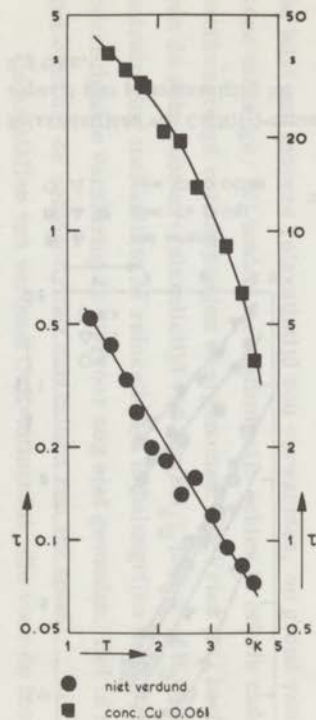


Fig. 3.14 Relaxatietijden van  $\text{Cu}(\text{NH}_4)$ -tuttonzout, bepaald met pulsverzadiging bij 4 GHz. De linker schaal geldt voor het onverdunde zout, de rechter voor het verdunde.

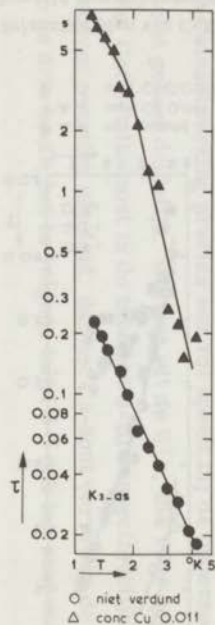


Fig. 3.15 Relaxatietijden van  $\text{CuK}$ -tuttonzout, bepaald met pulsverzadiging bij 4 GHz.

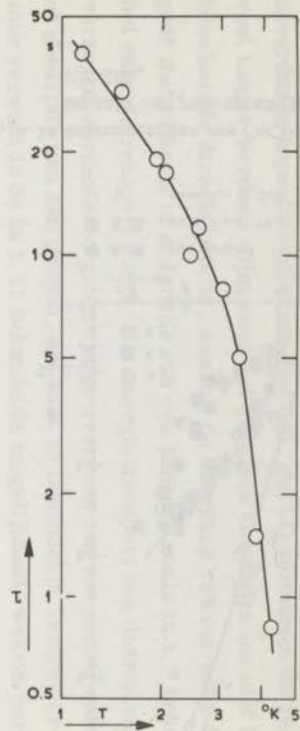


Fig. 3.16 Relaxatietijden van  $\text{CuCs}$ -tuttonzout, bepaald met pulsverzadiging bij 4 GHz.  $c = 0,036$ .



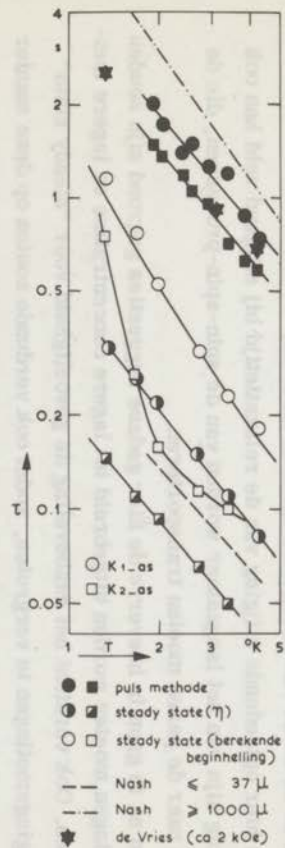


Fig. 3.17 Relaxatietijden van  $\text{Cu}(\text{NH}_4)$ -tuttonzout, op verschillende wijzen bepaald.

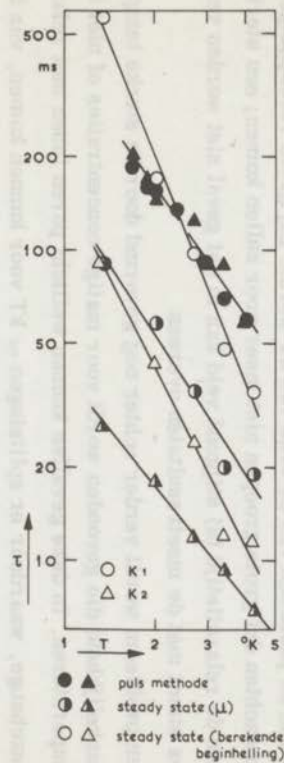


Fig. 3.18 Relaxatietijden van  $\text{CuK}$ -tuttonzout, op verschillende wijzen bepaald.

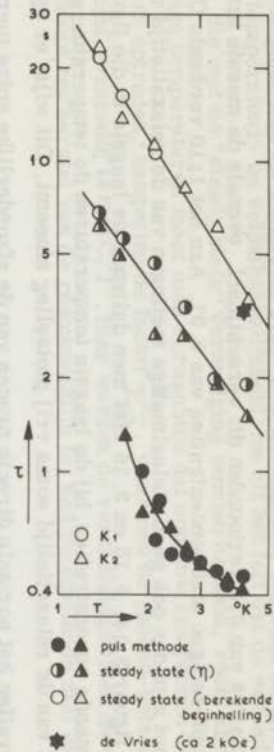


Fig. 3.19 Relaxatietijden van  $\text{CuCs}$ -tuttonzout, op verschillende wijzen bepaald.

iets hoger veld. Deze lijnen, die ook door koperionen veroorzaakt schijnen te worden, hebben een vrijwel isotrope g-waarde; de intensiteit was veel kleiner dan die van de normale resonantielijnen. Alle kristallen uit oplossingen met concentraties van 0,1 vertoonden dit verschijnsel, evenals de meeste kristallen uit oplossingen met concentraties van 0,01. Aan het 1:10 verdunde CuK-tuttonzout zijn dan ook geen stelselmatige metingen van de relaxatietijd verricht.

In figuur 3.14, 3.15 en 3.16 ziet men dat voor de laagste in die figuren voorkomende concentraties, bij de laagste temperaturen de temperatuurafhankelijkheid van de relaxatietijd soms vrij plotseling afneemt. Dit wijst er op dat in deze gevallen het normale directe proces van de afzonderlijke spins merkbaar wordt. De relaxatietijden zijn hier van de orde van 10 s.

Wat betreft de veldafhankelijkheid van de relaxatietijd, moet men verwachten dat, indien groepen spins door gelijktijdige overgangen voor het energietransport zorgen, bij hogere velden de relaxatietijd zal toenemen, als de energie van de phononen van de orde van  $kT$  wordt. Bij grote verdunningen kan men verwachten dat grote groepen niet meer voor zullen komen; een sterke toename van de relaxatietijd bij stijgend veld kan in dat geval niet worden verwacht. Dit alles stemt met de meetresultaten overeen.

Een probleem wordt verder echter nog gevormd door de sterke temperatuurafhankelijkheid die gevonden wordt voor matige concentraties of niet te lage temperaturen. In deze gevallen kunnen wellicht paren ionen met relatief sterke exchange, waardoor er splitsingen  $\approx kT$  voor kunnen komen, van belang zijn.

Het is mogelijk dat effecten, die een gevolg zijn van afwijkingen in het kristalrooster, zoals dislocaties, het oppervlak van kristallen enz., hierbij een rol spelen. Dat bij tamelijk kleine concentraties deze effecten blijven optreden, kan er op wijzen, dat de magnetische ionen zich bij voorkeur bij elkaar, of in de buurt van onregelmatigheden afzetten.

De hier optredende stijging van de relaxatietijd bij stijgend veld kan ook het gevolg zijn van het langzamer worden van de spin-spin-processen, die de energie naar de paren moeten transporteren.

Om na te gaan in hoeverre de hier gedane suggesties gegrond zijn zouden de metingen moeten worden uitgebreid tot lagere concentraties en lagere temperaturen. Ook verdient het aanbeveling de gevoeligheid voor "steady state" verzadigingsmetingen te vergroten, zodat ook verdunde zouten op deze manier onderzocht kunnen worden. Tenslotte zou, door meten bij verschillende frequenties, de veldafhankelijkheid van de relaxatietijden kunnen worden bepaald.

Verwacht moet worden dat bij kleine concentraties en betrekkelijk lage temperaturen een normaal direct proces gevonden wordt. Dit moet dan blijken uit de temperatuur- en veldafhankelijkheid, en uit het feit dat de verzadigingslijnen, die met de "steady state" verzadiging worden bepaald, recht zijn. Bij zeer lage temperaturen moet men verwachten dat opnieuw een phonon-bottleneck kan optreden, aangezien de factor  $\frac{E_z}{E_{ph}}$ , waarmee de phonon-relaxatietijd voorkomt, evenredig is met  $C/T^2$ . Hier worden de verzadigingslijnen weer krom, en verloopt het herstel van de resonantielijns bij een pulsmethode niet exponentieel.

Een verdere complicatie bij zeer lage temperaturen zal optreden als  $\hbar\omega$  niet meer  $\ll kT$ ; ook als er geen phonon-bottleneck is vindt men dan niet  $\tau \sim T^{-1}$ ; wel moet men verwachten dat dan de verzadigingslijnen recht zijn.

1. Van Vliet, J. H., *Phys. Rev.* **131**, 1211 (1954).  
 2. Van Vliet, J. H., *Phys. Rev.* **131**, 1211 (1954).  
 3. Van Vliet, J. H., *Phys. Rev.* **131**, 1211 (1954).  
 4. Van Vliet, J. H., *Phys. Rev.* **131**, 1211 (1954).  
 5. Van Vliet, J. H., *Phys. Rev.* **131**, 1211 (1954).  
 6. Van Vliet, J. H., *Phys. Rev.* **131**, 1211 (1954).  
 7. Van Vliet, J. H., *Phys. Rev.* **131**, 1211 (1954).  
 8. Van Vliet, J. H., *Phys. Rev.* **131**, 1211 (1954).  
 9. Van Vliet, J. H., *Phys. Rev.* **131**, 1211 (1954).  
 10. Van Vliet, J. H., *Phys. Rev.* **131**, 1211 (1954).  
 11. Van Vliet, J. H., *Phys. Rev.* **131**, 1211 (1954).  
 12. Van Vliet, J. H., *Phys. Rev.* **131**, 1211 (1954).  
 13. Van Vliet, J. H., *Phys. Rev.* **131**, 1211 (1954).  
 14. Van Vliet, J. H., *Phys. Rev.* **131**, 1211 (1954).  
 15. Van Vliet, J. H., *Phys. Rev.* **131**, 1211 (1954).  
 16. Van Vliet, J. H., *Phys. Rev.* **131**, 1211 (1954).  
 17. Van Vliet, J. H., *Phys. Rev.* **131**, 1211 (1954).  
 18. Van Vliet, J. H., *Phys. Rev.* **131**, 1211 (1954).  
 19. Van Vliet, J. H., *Phys. Rev.* **131**, 1211 (1954).  
 20. Van Vliet, J. H., *Phys. Rev.* **131**, 1211 (1954).



## LITERATUUR

1. Waller, I., Z. Phys. 79, 370 (1932).
2. Van Vleck, J.H., Phys. Rev. 57, 426 (1940).
3. Temperly, N.H.V., Proc. Camb. Phil. Soc. 35, I, 256 (1939).
4. Van Vleck, J.H., Phys. Rev. 59, 724 (1941).
5. Van Vleck, J.H., Phys. Rev. 59, 730 (1941).
6. Finn, C.B.F., Orbach, R. en Wolf, W.P., Proc. Phys. Soc.,  
77, 261 (1961).
7. Orbach, R., Proc. Roy. Soc. A 264, 458 (1961).
8. Anderson, P.W., Phys. Rev. 88, 1214.  
Anderson, P.W., Spin-lattice Relaxation in presence of exchange  
interaction, Memorandum for file (1953).
9. Bloembergen, N. en Wang, S., Phys. Rev. 127, 32 (1962).
10. Scott, P.L. en Jeffries, C.D., Phys. Rev. 127, 32 (1962).
11. Casimir, H.B.G. en du Pré, F.K., Physica 5, 507 (1938).
12. Eschenfelder, A.H. en Weidner, R.T., Phys. Rev. 92, 869 (1953).
13. Bölger, B., proefschrift, Leiden (1959).
14. Giordmaine, J.A., Alsop, L.E., Nash, F.R. en Torones, C.H.,  
Phys. Rev. 109, 302 (1958).
15. Debije, P., Ann. Physik 39, 789 (1912).
16. Dirac, P.A.M., The principles of quantum mechanics, Oxford  
University Press.
17. Mattuck, R.D. en Strandberg, M.W.P., Phys. Rev. 119, 1204 (1960).
18. Abragam, A. en Pryce, H.M.L., Proc. Phys. Soc. A 205, 135 (1951).
19. Pryce, H.M.L., Proc. Phys. Soc. A 63, 25 (1950).
20. Abragam, A., The principles of nuclear magnetism, Oxford  
University Press, blz. 405.



21. Stevens, K.W.H. , Proc. Phys. Soc. A 65, 209 (1952).
22. Elliott, R.J. en Stevens, K.W.H. , Proc. Roy. Soc. A 218, 553 (1953).
23. Judd, B.R. , Proc. Roy. Soc. A 227, 552 (1955).
24. Low, W. , Paramagnetic resonance in solids, Academic press, New York and London, hoofdstuk II.
25. Strandberg, M.W.P. , Phys. Rev. 110, 65 (1958).
26. Bloembergen, N. , Shapiro, S. , Pershan, P.S. en Artman, J.O. , Phys. Rev. 114, 445 (1959).
27. Gill. J.C. en Elliott, R.J. Advances in quantum electronics, Columbia University Press, New York and London (1961), blz. 399.
28. Bloembergen, N. en Pershan, P.S. , Advances in quantum electronics, Columbia University Press, New York and London (1961) blz. 373.
29. Schulz, M.B. en Jeffries, C.D. , Phys. Rev. 149, 270 (1966).
30. Benzie, R.J. , Cooke, A.H. en Whitley, S. , Proc. Roy. Soc. A 232, 277 (1955).
31. de Vries, A.J. , proefschrift, Leiden (1965).
32. Nash, F.R. , Phys. Rev. Letters 7, 59 (1961).

21. Mott, N. F. *Proc. Roy. Soc. A* **174**, 527 (1941).

22. Elliot, G. J. *Proc. Roy. Soc. A* **174**, 527 (1941).

23. Land, R. H. *Proc. Roy. Soc. A* **174**, 527 (1941).

24. Low, W. *Paramagnetic resonance in solids*, Academic Press, New York and London, 1960, p. 111.

25. Abragam, M. *Proc. Roy. Soc. A* **174**, 527 (1941).

26. Abragam, M.; Bleaney, B. *Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, 1948, p. 111.

27. Gell, L. J. *Advances in quantum electronics*, Columbia University Press, New York-London, 1961, p. 111.

28. Abragam, M.; Bleaney, B. *Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, 1948, p. 111.

29. Abragam, M. *Proc. Roy. Soc. A* **174**, 527 (1941).

30. Abragam, M. *Proc. Roy. Soc. A* **174**, 527 (1941).

31. Abragam, M. *Proc. Roy. Soc. A* **174**, 527 (1941).

32. Abragam, M. *Proc. Roy. Soc. A* **174**, 527 (1941).

33. Abragam, M. *Proc. Roy. Soc. A* **174**, 527 (1941).

34. Abragam, M. *Proc. Roy. Soc. A* **174**, 527 (1941).

35. Abragam, M. *Proc. Roy. Soc. A* **174**, 527 (1941).

36. Abragam, M. *Proc. Roy. Soc. A* **174**, 527 (1941).

37. Abragam, M. *Proc. Roy. Soc. A* **174**, 527 (1941).

38. Abragam, M. *Proc. Roy. Soc. A* **174**, 527 (1941).

39. Abragam, M. *Proc. Roy. Soc. A* **174**, 527 (1941).

40. Abragam, M. *Proc. Roy. Soc. A* **174**, 527 (1941).

## SUMMARY

Spin lattice relaxation times of  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CuCs}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  have been measured by microwave saturation techniques, for different dilutions of the copper by zinc, and for the undiluted salt. The steady state saturation technique and the puls recovery technique have been used.

In the first chapter a survey of the theory is given. The energy can be transferred from the spins to the lattice by means of the direct process and the indirect or quasi Raman process.

The influence of other spin processes and of cross-relaxation is discussed. A phonon bottleneck may play a rôle when the energy is transferred by the direct process.

In the second chapter the experimental set-up is discussed. The power required for saturation and the sensitivity needed for detection of the signal are calculated. The circuits of some instruments constructed for these experiments are discussed.

The third chapter gives the experimental results. The curvature of the saturation graphs obtained by steady state saturation of the undiluted salts is ascribed to a phonon bottleneck. From the concentration and field dependence of the relaxation times, measured by the recovery technique, it is concluded that processes in which several spins play a rôle may be important, if the concentration is not very small.

Op verzoek van de faculteit der Wiskunde en Natuurwetenschappen volgt hier een overzicht van mijn academische studie.

Na het afleggen van het eindexamen Gymnasium 8 in 1949 aan het Stedelijk Gymnasium te Leiden begon ik de studie in de wis- en natuurkunde aan de Rijksuniversiteit te Leiden.

In 1957 legde ik het doctoraal examen in de experimentele natuurkunde af.

Na de vervulling van de militaire dienstplicht keerde ik terug op het Kamerlingh Onnes Laboratorium als wetenschappelijk medewerker bij de werkgroep VS-L van de Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie, waar ik het werk van dr. B. Bølgger, metingen van paramagnetische relaxatie met microgolf verzadigingsmethoden voortzette.

Bij de in dit proefschrift beschreven onderzoeken werd ik in de loop der tijd geassisteerd door de heren J. M. Noothoven van Goor, Th. Niemeyer, H. F. van Heek, A. C. de Vroomen en E. Lijphart. Het grootste deel van de electronische apparatuur werd gebouwd door de heer J. M. Freeze. Van groot belang was ook de hulp van de technische staf van het Kamerlingh Onnes Laboratorium, in het bijzonder van de heren A. R. B. Gerritse, J. Hoogwerf, D. de Jong en N. R. Nater. De heer W. F. Tegelaar maakte het grootste deel van de tekeningen.



