

H. A. KRAMERS

PARAMAGNETISCHE
RELAXATIEVERSCHIJNSELEN
BIJ LAGE TEMPERATUREN

F. K. DU PRÉ



BIBLIOTHEEK
GOMMAEUS LABORATORIA

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

Universiteit Leiden



1 481 242 9

S.W. metingen bij
 Cs T. van alev. in h. 20
 of er is nog helling op de
 a d. ook in 1 cm. rijk

89

$$\frac{\mu}{k} = \frac{0,9 \cdot 10^{-20}}{1,5 \cdot 10^{-17}} = 0,69 \cdot 10^{-4}$$

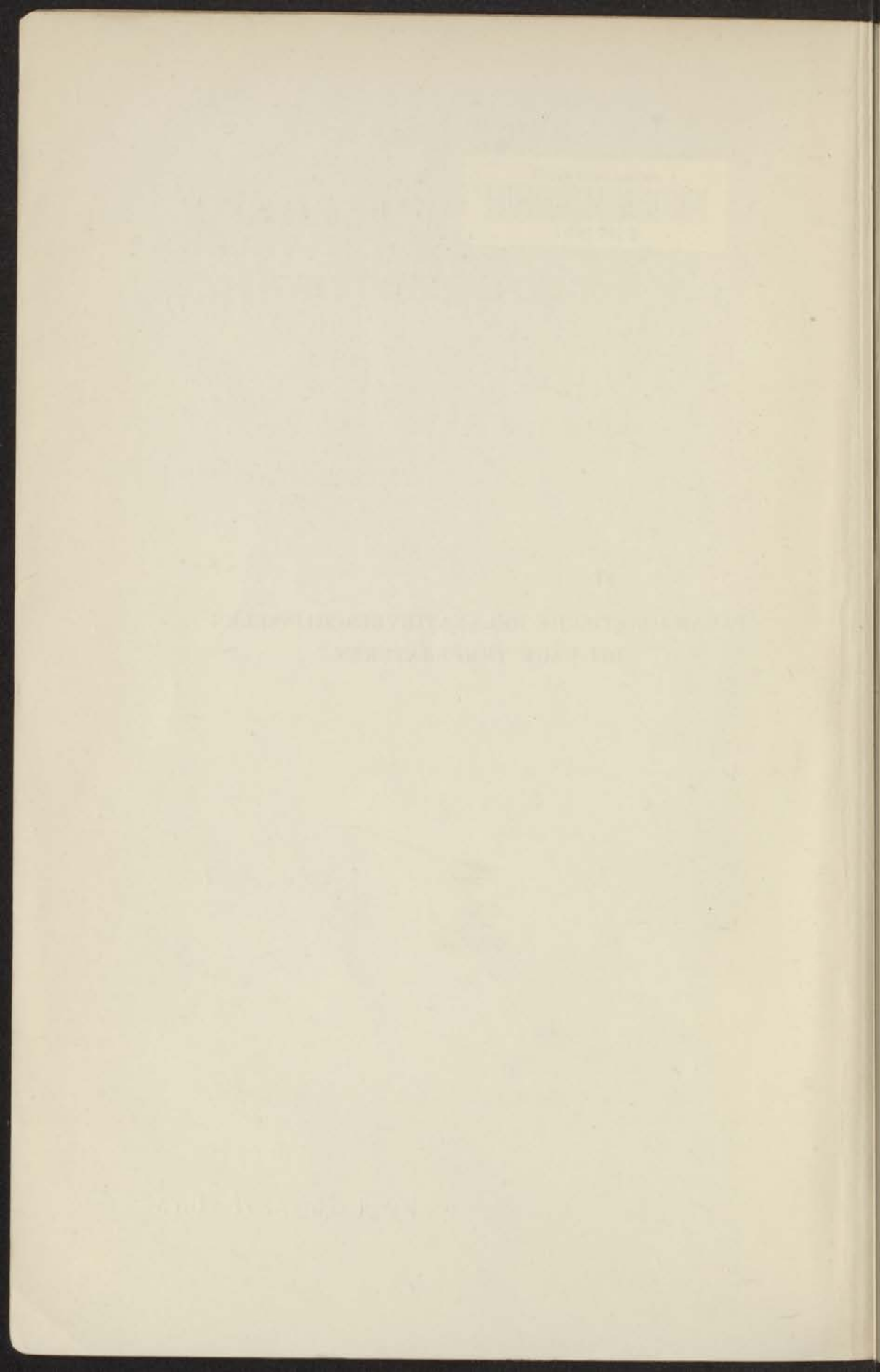
$$\frac{\mu H}{k} = 0,14$$

2000 gram
 53 S.W. Gevang
 57 Meester
 regel

PARAMAGNETISCHE RELAXATIEVERSCHIJNSELEN
 BIJ LAGE TEMPERATUREN



kast dissertaties



PARAMAGNETISCHE
RELAXATIEVERSCIJNSELEN
BIJ LAGE TEMPERATUREN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN,
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS,
DR FRED. MULLER, HOOGLEERAAR IN DE
FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJS-
BEGEERTE, VOOR DE FACULTEIT DER
WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN
OP DONDERDAG 20 JUNI 1940,
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR,

DOOR

FRITS KAREL DU PRÉ

GEBOREN TE 'S-GRAVENHAGE.



N.V. BOEK- EN STEENDRUKKERIJ EDUARD IJDO — LEIDEN.

PARAMAONERTISCHE
RELAXATIEVERSCHEINSELN
BIJ LAGE TEMPERATUUR

PROEFOORSCHT

DE VERBODING VAN DEN GELADEN
INHOUD IN DE WISSELSCHAP
VAN DE ALGEMEENVERBODEN
OPGELAND VAN DEN HEDEREN
IN WISSELSCHAP, HOOGLEERAREN IN DE
FACULTEIT DER LETTEREN EN WISSELSCHAP
HOOGLEERAREN VAN DE WISSELSCHAP
VIA DE NATUURKUNDE EN VERBODEN
DE WISSELSCHAP VAN DEN 1884
DE WISSELSCHAP VAN DEN 1884

1884

FRITS KAREL DU PREE
GELADEN EN VERBODEN



Printed by J. W. & J. H. B. 1875

INHOUD.

Inleiding	Blz. 1
---------------------	-----------

HOOFDSTUK I.

Algemeene beschouwingen	4
1. De soortelijke warmte van een paramagnetisch kristal bij lage temperatuur	4
2. De methode voor het onderzoek van de paramagnetische vertragsingsverschijnselen	6
3. De formuleering van de eerste hoofdwet der thermodynamica voor het geval van een paramagnetische stof in een uitwendig magneetveld	8
4. De statische susceptibiliteit van een paramagnetische stof	11
5. Berekening van de differentieele susceptibiliteit van een paramagnetische stof in een constant magneetveld	13
6. Warmteontwikkeling tengevolge van de paramagnetische relaxatie	22
7. Krachten door een veranderlijk magnetisch veld, tengevolge van de relaxatie, uitgeoefend op een paramagnetische stof	25
8. De insteltijd van het spin-rooster evenwicht	27

HOOFDSTUK II.

Voorloopig onderzoek	30
--------------------------------	----

HOOFDSTUK III.

	Blz.
Methode gebruikt bij de bepaling van de differentieele susceptibiliteit	35
1. Wederkeerige-inductiebrug; schema en beschrijving	35
2. Berekening van de differentieele susceptibiliteit uit de instelling van de brug	38

HOOFDSTUK IV.

Bespreking van de resultaten	43
Inleiding	43
1. Gadoliniumsulfaat	46
2. Ferriammoniumaluin	54
3. Chroomkaliumaluin	63
4. Titaancesiumaluin	68
5. Ferroammoniumsulfaat	70
6. Voorloopige metingen over het verband tusschen het reële en het imaginaire deel van de differentieele susceptibiliteit	71
Slotbeschouwing	75

HOOFDSTUK V.

Bespreking van eenige verwante onderzoekingen	79
Summary	82
Literatuur	85

INLEIDING.

Reeds in 1932 had Waller¹⁾ zich bezig gehouden met de berekening van de vertraging, waarmee het magnetisch moment van een paramagnetische stof zich instelt onder invloed van een uitwendig magnetisch veld. Zijn berekening is getoetst door Gorter (1937), die de eerste experimenten over paramagnetische vertragsingsverschijnselen heeft uitgevoerd en wel in het temperatuurgebied van kamertemperatuur tot ongeveer 14°K. Gorters¹⁰⁾ resultaten bleken in hoofdzaak in overeenstemming te zijn met de beschouwingen van Waller.

Door Heitler en Teller²⁾ zijn de genoemde beschouwingen uitgebreid op het gebied van de extreem lage temperaturen, dat, zooals bekend, door adiabatisehe demagnetisatie van paramagnetische stoffen bereikt kan worden. Deze auteurs kwamen hierbij tot de conclusie, dat, niet alleen bij deze uiterst lage temperaturen, doch reeds in het temperatuurgebied met vloeibaar helium verkregen (4°—1°K), aanzienlijke relaxatie van het magnetisch moment ten opzichte van het veld te verwachten zou zijn.

Aangezien de conclusies, waartoe Heitler en Teller kwamen, de directe aanleiding zijn geweest voor het in dit proefschrift vermelde onderzoek, zullen we hun gedachtengang hier in het kort weergeven. Beschouwen we daartoe een stof, waarbij het paramagnetisme alleen afkomstig is van de spins. Dit is n.l. het geval in de bij de demagnetisatie-experimenten gewoonlijk gebruikte aluinen, waarin het paramagnetisch ion een ion van de ijzergroep is. Laat deze stof geplaatst zijn in een bad van vloeibaar helium en zich bevinden in een uitwendig magneetveld H . Voor de eenvoud zullen wij aannemen, dat iedere spin

slechts twee instelmogelijkheden heeft, n.l. parallel en anti-parallel ten opzichte van het veld. Wanneer nu de sterkte van het magneetveld plotseling met een relatief gering bedrag vergroot wordt, zal het volgende gebeuren: allereerst zal, gelijk bekend, een zeker aantal spins, dat eerst anti-parallel ten opzichte van het veld stond, moeten omklappen. Voor iedere spin, die omklapt, komt een zekere hoeveelheid energie $2H\mu$ vrij, als μ het moment van één spin is. Heitler en Teller leggen er nu speciaal de nadruk op, dat de stof slechts dan de *isotherme* waarde van het magnetisch moment, dat bij het uitwendige veld behoort, zal aannemen, wanneer de bij het omklappen vrijkomende energie overgedragen is, eerst aan de kristalroostertrillingen en vervolgens aan het heliumbad. (Bij vermindering van het uitwendige veld zal een energieoverdracht in tegengestelde zin moeten optreden.) De oorzaak van het omklappen van een spin moet volgens Heitler en Teller gezocht worden in het, tengevolge van de roostertrillingen periodieke, elektrische en magnetische veld van de ionen van het kristal. De aanwezigheid van het uitwendige magneetveld veroorzaakt echter een voorkeur voor de standen parallel ten opzichte van dit veld, waardoor de overgangswaarschijnlijkheid van anti-parallel naar parallel grooter is, dan voor het tegengestelde proces. Zij berekenen nu deze beide overgangswaarschijnlijkheden, dus ten eerste de waarschijnlijkheid, dat een spin onder invloed van de genoemde oorzaken van anti-parallel naar parallel zal omklappen en er tevens een roostertrilling wordt aangeslagen met zoo'n frequentie, dat $2H\mu = h\nu$, en ten tweede de waarschijnlijkheid voor het tegengestelde proces, waarbij een trillingsquant verdwijnt. Uit deze berekening, die echter niet met groote nauwkeurigheid uitgevoerd kon worden, aangezien sommige er in optredende grootheden slechts geschat konden worden, volgt dan, dat voor de insteltijd van het magnetisch moment in niet te kleine velden (H) geldt:

$$\tau = 0.3 \cdot 10^{-6} \left(\frac{k\Theta}{2H\mu} \right)^2 \frac{\Theta}{T} \text{ sec. als } 2H\mu \ll kT.$$

Hierin is Θ de Debye-temperatuur van de stof; μ is het Bohr-magneton.

Uit bovenstaande formule volgt o.a. de merkwaardige conclusie, dat de instelling van het isotherme moment in een veld van 2000 gauss en bij 1°K een tijd van de orde van 100 sec. zou vergen. Het doel van onze onderzoekingen was nu gegevens te verzamelen over de insteltijd van het moment van een paramagnetische stof, die zich bij lage temperatuur bevindt in een constant magnetisch veld, zoodat met behulp hiervan tevens de genoemde merkwaardige conclusie gecontrôleerd zou kunnen worden. In de volgende hoofdstukken zullen de bij dit onderzoek toegepaste experimenteele methoden en de resultaten voor eenige veel gebruikte paramagnetische stoffen worden besproken. Aangezien het mogelijk bleek deze resultaten op bevredigende wijze quantitatief te beschrijven met behulp van eenvoudige theoretische beschouwingen, zal aan de bespreking van de experimenteele methoden en de bereikte resultaten een uiteenzetting van deze theoretische beschouwingen voorafgaan. In verband hiermee zullen tevens nog een aantal bijzondere eigenschappen van een paramagnetische stof kort besproken worden.

HOOFDSTUK I.

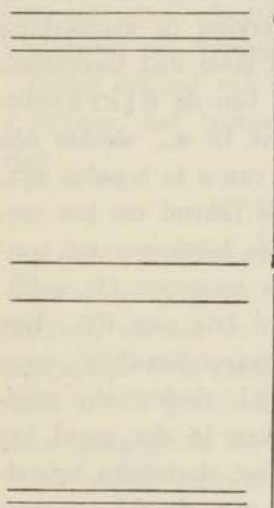
ALGEMEENE BESCHOUWINGEN.

1. *De soortelijke warmte van een paramagnetisch kristal bij lage temperaturen.*

Deze soortelijke warmte kan worden opgevat als de som van twee bijdragen. De eerste is afkomstig van de temperatuurafhankelijkheid van de energie der roostertrillingen, die bij alle vaste gekristalliseerde stoffen optreedt. Deze bijdrage is volgens Debye van de vorm bT^3 , zoolang $T \ll \Theta$, de z.g. Debye-temperatuur van de stof is. In onze gevallen is aan deze veronderstelling steeds voldaan.

De tweede bijdrage is een gevolg van het feit, dat de inwendige energie van een paramagnetische stof nog bovendien een merkbare verandering ondergaat met de temperatuur, doordat voor het systeem van paramagnetische ionen (kort: het spinsysteem) een aantal energietoestanden mogelijk zijn, die slechts weinig in energie van de laagst mogelijke toestand van het systeem verschillen. Het optreden van deze verschillende energieniveaux is een gevolg van de onderlinge wisselwerking der deeltjes. Wanneer n.l. ieder ion van het kristal als vrij beschouwd zou kunnen worden, zou de laagste energietoestand van ieder ion ontaard zijn, terwijl de volgende toestanden hier zeer hoog boven zouden liggen. De invloed van de elektrische en magnetische wisselwerking tusschen de ionen kan nu bij benadering als volgt beschreven worden. Er treedt een splitsing op van het ontaarde laagste niveau en wel in het algemeen zoo, dat er gescheiden groepen van niveaux ontstaan, n.l. een laag gelegen groep met een hooge bezettingsgraad en één of meer hoog gelegen groepen met een, bij lage temperatuur, uiterst

geringe bezettingsgraad. De hooger gelegen groepen zijn door de geringe bezetting bij de door ons gebruikte temperaturen niet van belang. Het algemeene beeld van de ligging van de niveaux, speciaal van de laagstgelegen groep, is in fig. 1 schematisch aangegeven en het zijn dus slechts deze niveaux, die in ons temperatuurgebied van belang zijn. Zooals fig. 1 aangeeft bestaat



deze laagstgelegen groep van niveaux uit groepjes van zeer dicht bijeenliggende niveaux. (In fig. 1 zijn er slechts een gering aantal aangegeven). Ze zijn het gevolg van de magnetische- en Austauschwisselwerking. De grovere splitsing is ontstaan door het Stark-effect. Bij de meest gebruikte paramagnetische stoffen is δ van de orde 0.2°K ; de breedte van een groepje is van de orde 0.05°K .

Fig. 1.

Uit dit algemeene beeld van de ligging van de energieniveaux kan nu afgeleid worden, dat de soortelijke warmte van het spinsysteem met lager wordende temperatuur zal toenemen, twee hooge maxima zal vertoonen (bij temperaturen van de orde 0.2° en 0.05°K) en vervolgens weer tot nul zal naderen, hetgeen in overeenstemming is met de experimenten van Simon²⁸⁾ en anderen. Het eerstgenoemde toenemen van de soortelijke warmte met het afnemen van de temperatuur zal voor temperaturen, waarvoor geldt dat $kT \gg \delta$, evenredig gaan met $\frac{1}{T^2}$, zooals door Waller¹⁾ en door van Vleck³⁾ bewezen is. In het genoemde temperatuurgebied (waar de heliumtemperaturen gewoonlijk toe behooren) geldt dus voor de soortelijke warmte van de magnetische ionen (de soortelijke warmte van het spinsysteem):

$$c = \frac{a}{T^2}, \quad a = a_{\text{el.}} + a_{\text{magn.}} \dots \dots \dots (1)$$

De constante a is de som van twee grootheden, die respectievelijk van de elektrische- en van de magnetische- plus Austausch-wisselwerking afkomstig zijn. De waarde van a is voor de veel gebruikte paramagnetische aluinen berekend door Hebb en Purcell⁴). Het blijkt, dat $a_{\text{magn.}}$ zonder bijzondere veronderstellingen te berekenen is, wanneer het paramagnetisch ion en de kristalstructuur van het kristal, waarin het ion zich bevindt, bekend is en slechts de magnetische wisselwerking in aanmerking genomen wordt. In $a_{\text{el.}}$ echter treden één of meer niet theoretisch te berekenen parameters op, die de grootte van de Stark-splitsingen karakteriseeren. Voor het geval, dat in $a_{\text{el.}}$ slechts één parameter optreedt, zal deze uit een meting van a te bepalen zijn. Het splitsingsbeeld is hiermee dan voldoende bekend om het verloop van de soortelijke warmte theoretisch te berekenen tot temperaturen, die belangrijk lager zijn dan die waarvoor (1) geldt. Dit geval doet zich voor bij het chroomaluin (zie pag. 63). Een ander bijzonder geval treedt op in het titaancesiumaluin, waar $a_{\text{el.}} = 0$ moet zijn. Het Ti^{+++} -ion heeft n.l. slechts één paramagnetisch electron. Volgens Kramers kan in dat geval het grondniveau van het spinsysteem niet door het elektrische kristalveld gesplitst worden. Voor deze stof zou men derhalve mogen aannemen, dat de soortelijke warmte van het spinsysteem geheel theoretisch te bepalen zou zijn.

2. *De methode voor het onderzoek van de paramagnetische relaxatie*, die in de te bespreken experimenten is gevolgd, is geheel analoog met de reeds sedert geruime tijd toegepaste methode ter bepaling van de para-electrische relaxatie, welk laatste verschijnsel meer bekend is onder de naam van anomale elektrische dispersie (Debye en medewerkers¹⁰).

Nagegaan wordt hierbij de amplitudo en de phase van het moment, wanneer de te onderzoeken stof zich bevindt in een wisselveld. Aangezien in het magnetische geval de invloed van de relaxatie op het moment sterk afhangt van een op het wisselveld

gesuperponeerd constant magneetveld, wordt in dit geval de paramagnetische stof geplaatst in een veld van de vorm

$$H = H_0 + h e^{i\omega t}.$$

H_0 en h hebben hierin dezelfde richting. De bedoeling van deze schrijfwijze is, zooals gebruikelijk, dat van de complexe uitdrukking hier en in de volgende formules steeds alleen het reële deel beschouwd zal worden.

Onder invloed van dit veld zal de stof een magnetisch moment σ krijgen, dat bestaat uit een constant stuk en een periodiek stuk:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_1 e^{i\omega t} = \sigma_0 + \chi h e^{i\omega t};$$

χ wordt de differentieele susceptibiliteit genoemd.

(Ofschoon χ gewoonlijk het symbool is voor de statische susceptibiliteit, is hier de differentieele susceptibiliteit met deze letter aangeduid. Deze notatie kan niet tot misverstand aanleiding geven, daar in dit proefschrift slechts de differentieele susceptibiliteit aldus aangegeven is.)

We zullen aannemen, dat het moment (σ) dezelfde richting heeft als het magneetveld. Dit zal voor een kubisch kristal, waarin het magnetisme alleen afkomstig is van spins, met voldoende benadering juist zijn, zoolang de invloed van de verzadiging gering is. (Op het geval van het gadoliniumsulfaat, de eenige bij ons onderzoek gebruikte niet-kubische stof, waarin relaxatieverschijnselen geconstateerd zijn, zal bij de bespreking van de resultaten nog teruggekomen worden.)

Relaxatie- of vertragingsverschijnselen uiten zich nu door het feit, dat χ een complex getal is, waarvan de modulus afhangt van ω en van H_0 , zoodat χ ook geschreven kan worden als $|\chi| e^{-i\varphi}$. In de niet-complexe schrijfwijze is het moment bij het optreden van relaxatieverschijnselen dan gegeven door

$$\sigma_0 + |\sigma_1| \cos(\omega t - \varphi) = \sigma_0 + |\chi| h \cos(\omega t - \varphi).$$

*- g de om
niet*

Karakteristiek is dus, dat het periodieke deel van het moment een phaseverschil met het periodieke deel van het veld vertoont, terwijl de amplitude en de phase van dit deel van het moment afhankelijk zijn van de frequentie van het wisselveld en van de grootte van het constante veld. Hierbij moet opgemerkt worden, dat de eerste onderzoekingen over het gedrag van een paramagnetische stof in een veld van de beschreven vorm zijn verricht door Gorter. Het in dit proefschrift vermelde onderzoek is een voortzetting van zijn experimenten in een gebied van aanzienlijk lagere temperaturen.

3. *De formulering van de eerste hoofdwet der thermodynamica voor het geval van een paramagnetische stof in een uitwendig magneetveld.*

Het is mogelijk met behulp van de beide hoofdwetten der thermodynamica en aan de hand van een eenvoudig beeld van de wijze, waarop de magnetisatie van een paramagnetisch kristal zich instelt, voor σ een uitdrukking te berekenen in ω en H_0 , welke uitdrukking behoorlijk met de thans bekende experimenteele gegevens in overeenstemming zal blijken te zijn. (Deze experimenteele gegevens zijn overigens nog slechts gering in aantal.) We geven hiervoor eerst een afleiding van de uitdrukking voor de eerste hoofdwet voor het geval van een paramagnetische stof, waarvan de toestand gekarakteriseerd kan worden met behulp van T en σ , zoodat we eventueele volumeveranderingen buiten beschouwing zullen laten.

We beschouwen hiertoe de stof in het magneetveld van een solenoïde. We zullen voorloopig een hoeveelheid stof beschouwen van zoodanig geringe afmetingen, dat overal ter plaatse van de stof het veld H van de solenoïde als constant beschouwd mag worden. Bovendien echter zullen we voorloopig het speciale geval bezien, dat de afmetingen van de stof zeer klein zijn vergeleken met de afstanden der stof tot de windingen der solenoïde. Het

veld, voor zoover dit afkomstig is van de magnetisatie van de stof, H_D , kan dan ter plaatse van de windingen van de solenoïde opgevat worden als een dipoolveld, afkomstig van een dipool, die zich bevindt ter plaatse van de stof.

De totale energie van het magneetveld bestaat nu uit de som van drie deelen, n.l. de beide energieën, die de velden H en H_D zouden leveren indien ze ieder alleen aanwezig waren en nog een wisselwerkingsenergie, die optreedt tengevolge van de superpositie.

Het magnetisch moment van de stof zal in het algemeen een zekere hoek, α , met de richting van H maken. De projectie van het moment op deze richting zij σ .

De warmte, die de stroom I in de solenoïde ontwikkelt, denken we ons voortdurend afgevoerd. Verder denken we ons van te voren bepaald de hoeveelheid energie A , die we moeten toevoeren om I (de stroom in de solenoïde), volgens een gegeven verloop in de tijd, te laten toenemen met dI , zonder dat de paramagnetische stof aanwezig is. Een deel van deze energie A vinden we terug in het magneetveld, een ander deel is als warmte afgevoerd.

Wanneer we nu aan de stof een hoeveelheid warmte dQ toevoeren en tevens I op dezelfde wijze als zooeven met dI laten toenemen, zal σ aangroeien met een bedrag $d\sigma$. Hierdoor wordt gedurende zekere tijd in de solenoïde een inductiespanning opgewekt, waardoor we gedurende dezelfde tijd een iets andere spanning noodig hebben om de stroom volgens de gegeven functie van de tijd te doen toenemen. Hierdoor voeren we aan het systeem solenoïde-magneetveld-stof een extra hoeveelheid energie toe, dA . Omdat we gedurende dit proces dezelfde hoeveelheid warmte van de solenoïde hebben afgevoerd als zooeven en ook de energie van het veld ervan weer met hetzelfde bedrag zal zijn toegenomen, moeten we de dA terugvinden in de energie van het dipoolveld, in de wisselwerkingsenergie en in de kinetische- en wisselwerkingsenergie van de stof. Noemen we de som van deze drie energieën U , dan geldt dus

$$dU = dQ + dA.$$

De dA kan als volgt bepaald worden. Wanneer de extra inductiespanning op zeker moment de waarde dE heeft, zal in de tijd dt een extra energietoevoer noodig zijn ten bedrage van

$$- I dE dt,$$

teneinde de stroom op de vereischte wijze te doen aangroeien. In totaal moet dus extra toegevoerd

$$dA = - \int I dE dt = \int I \dot{N} dt = I dN$$

als we termen van de tweede orde verwaarloozen (d.w.z. termen van de orde $dI \cdot dN$). Geïntegreerd is over het tijdsverloop gedurende welke dE niet nul was. N is het aantal krachtlijnen, dat de solenoïde van de dipool omvat. Om deze N te bepalen vervangen we de dipool door een vlak kringstroompje met hetzelfde moment als de stof. Deze kringstroom zal dan moeten loopen in een vlak, waarvan de normaal een hoek α met de richting van H maakt; de stroomsterkte ervan zij i_D , het oppervlak o_D . Dan moet

$$i_D o_D \cos \alpha = \sigma.$$

Van deze kringstroom zal de solenoïde eveneens N krachtlijnen omvatten. We passen nu de volgende eigenschap toe: het aantal krachtlijnen, dat de solenoïde van de dipool omvat wanneer $i_D = 1$, is even groot als het aantal, dat de kringstroom van de solenoïde omvat als $I = 1$. Dus

$$\frac{N}{i_D} = \frac{o_D \cos \alpha \cdot H}{I}$$

of

$$N = \frac{H \sigma}{I}$$

dus

$$dA = Id \left(\frac{H \sigma}{I} \right).$$

Omdat $H = cI$, waarin c een constante is wanneer de stof niet verplaatst wordt, geldt

$$dA = Hd\sigma$$

en dus

$$dQ = dU - Hd\sigma. \dots\dots\dots (2)$$

Deze uitdrukking is, zooals uit de afleiding volgt, van toepassing op een (gering) volume van de stof, dat als een enkele dipool beschouwd kan worden.

De gevonden uitdrukking echter geldt in dezelfde vorm voor iedere dipool, zoolang deze zich bevindt in een gebied van het magneetveld, dat voor het aanbrengen van de stof homogeen en van de sterkte H was. Nu kan echter de veldverdeeling, voor zoover die het gevolg is van een gemagnetiseerde stof, steeds worden berekend als zijnde veroorzaakt door een in ieder volume-element aanwezige dipool. De gevonden uitdrukking zal dan ook geldig zijn voor een willekeurig stuk paramagnetische materie, dat zich geheel bevindt in een gebied, waar voor het aanbrengen van deze materie een homogeen veld H heerschte.

Nadere uiteenzettingen over de eerste hoofdwet of de verdere toepassing van de thermodynamica op het magnetisme zijn te vinden in de artikelen vermeld in de literatuurlijst op pag. 82; zie no's 5 en 6.

4. *De statische susceptibiliteit van een paramagnetische stof.*

Wanneer een paramagnetische stof gebracht wordt in een oorspronkelijk homogeen veld van de sterkte H , zal de eigenlijk bepalende veldsterkte, die de polarisatie in de stof teweeg brengt, gegeven zijn door

$$H_i = H + \gamma \sigma d,$$

waarin σ is het magnetisch moment per gram, d de dichtheid, terwijl voor γ geldt:

$$\gamma = \varepsilon_1 - \varepsilon_2,$$

$\varepsilon_1 =$ L o r e n t z-factor, afhankelijk van de rangschikking van de magnetische ionen in het kristal ($\varepsilon_1 = \frac{4\pi}{3}$ bij kubische rangschikking),

$\varepsilon_2 =$ demagnetisatie-factor, afhankelijk van de meetkundige vorm van het lichaam ($\varepsilon_2 = \frac{4\pi}{3}$ voor een bol).

Van deze twee grootheden, ε_1 en ε_2 , is ε_1 van principiëel belang, terwijl ε_2 als geheel afhankelijk van de vorm van het lichaam van weinig fysische beteekenis is.

Wanneer we afzien van het zeer geringe diamagnetische deel, wordt het moment per gram, σ , gegeven door

$$\sigma = f\left(\frac{H_i}{T}\right) = f\left(\frac{H + \gamma \sigma d}{T}\right) = f\left(\frac{H}{T}\right) + \frac{\gamma \sigma d}{T} f'\left(\frac{H}{T}\right).$$

Deze laatste herleiding is geoorloofd, aangezien bij onze proeven steeds $\gamma \sigma d \ll H$ is.

Dus

$$\sigma = \frac{f\left(\frac{H}{T}\right)}{1 - \frac{\gamma d}{T} f'\left(\frac{H}{T}\right)} = \frac{f\left(\frac{H}{T}\right)}{1 - \frac{\beta}{T}},$$

waarin β vrijwel niet van H en T afhangt zoolang de invloed van de verzadiging gering is, doch, gelijk vanzelf spreekt, niet in ieder punt van het lichaam dezelfde waarde hoeft te hebben. Het totale moment van een lichaam van willekeurige meetkundige begrenzing zal echter ook van deze vorm zijn, waarbij dan een gemiddelde waarde van β optreedt. Nu is, als we de invloed van een beginnende verzadiging meerekenen

$$f\left(\frac{H}{T}\right) = \frac{CH}{T} \left(1 - \frac{1}{3} \lambda \frac{H^2}{T^2}\right),$$

zoodat

$$\sigma = \frac{CH}{T - \beta} \left(1 - \frac{1}{3} \lambda \frac{H^2}{T^2}\right),$$

$$\beta = C \gamma d,$$

terwijl de waarde van λ te berekenen is uit de Brillouin-functie. Het quotient σ/H is de statische susceptibiliteit. Slechts bij kleine veldsterkten, waarbij de uitdrukking tussehen de haakjes in de formule voor σ verwaarloosd kan worden, zal de statische susceptibiliteit onafhankelijk van de veldsterkte zijn. Niettemin zullen ook reeds bij kleine veldsterkten afwijkingen van de wet van Curie optreden, tengevolge van het optreden van $T - \beta$ in plaats van T . Gewoonlijk echter zijn deze afwijkingen alleen bij lage temperatuur van invloed, aangezien β in het algemeen zeer klein is.

5. *Berekening van de differentieele susceptibiliteit van een paramagnetische stof in een constant magneetveld.*

a. Beschouwen we een paramagnetische stof in een magneetveld van de vorm

$$H = H_0 + h e^{i\omega t} \quad (\omega = 2\pi\nu), \dots\dots\dots (4)$$

waarbij het kleine periodieke veld (amplitude 10 à 20 gauss) parallel is aan het groote constante veld (b.v. 1000 gauss), zooals dit in de experimenten het geval was. In de stof bevinden zich, zooals reeds opgemerkt, de paramagnetische ionen, die met elkaar in zekere wisselwerking staan, tengevolge van magnetische en eventueel nog andere krachten. Dit systeem van gekoppelde paramagnetische ionen is het reeds genoemde spinsysteem. De deeltjes ervan kunnen zich, zooals aan de hand van fig. 1 is uiteengezet,

op verschillende energieniveaux bevinden. Bij gegeven onveranderlijke uitwendige omstandigheden echter, zal zich een bepaalde evenwichtsverdeling van de deeltjes over deze energieniveaux instellen, gegeven door de ligging van de niveaux en de temperatuur van het spinsysteem.

De veronderstelling zij nu gemaakt⁷⁾, dat ondanks de voortdurend wisselende veldsterkte de deeltjes van het spinsysteem in dusdanige wisselwerking met elkaar staan, dat we de toestand van het spinsysteem steeds als een evenwichtstoestand kunnen opvatten. We kunnen dan aan dit systeem een bepaalde temperatuur toekennen op grond van de verdeling der deeltjes over hun energieniveaux. De magnetisatie hangt dan steeds af van deze temperatuur T en van de momenteele waarde van H zooals dit in een evenwichtstoestand het geval zou zijn.

Volgens een berekening van Kronig en Bouwkamp⁸⁾ is althans voor niet te groote waarden van het uitwendige veld H aan deze veronderstelling voldaan.

Ook aan het rooster zullen we, naar we veronderstellen, steeds een bepaalde temperatuur kunnen toeschrijven op grond van de verdeling van de roostertrillingen over de mogelijke frequenties. Deze verdeling zij dus steeds zoo als in een evenwichtstoestand bij zekere temperatuur zou optreden. De temperatuur van het rooster en die van het spinsysteem kunnen echter verschillend zijn, tengevolge van het feit, dat de wisselwerking tusschen deze twee systemen belangrijk minder snel kan zijn, dan die tusschen de deeltjes van één systeem. Het is duidelijk, dat de genoemde niet zeer snel werkende koppeling een vertraging zal veroorzaken in de instelling van het isotherme magnetische moment, d.w.z. van het moment, dat hoort bij de temperatuur van het rooster. Deze temperatuur is bij de experimenten telkens op een constante waarde gehouden door de stof rechtstreeks in contact te brengen met vloeibaar helium.

Om nu het moment te berekenen, dat één gram van de stof onder invloed van het veld (4) zal vertoonen, zullen we aan-

nemen⁷⁾, dat in een kleine tijd dt de energie-overdracht van het rooster met de temperatuur T_0 naar het spinsysteem met de temperatuur T_s voorgesteld zal kunnen worden door

$$\alpha (T_0 - T_s) dt,$$

waarin α een evenredigheidsfactor is.

Aangezien het moment, afgezien van het constante stuk σ_0 door H_0 veroorzaakt, periodiek zal zijn, zullen we stellen

$$\sigma = \sigma_0 + \chi h e^{i\omega t}$$

en evenzoo

$$T_s = T_0 + \mathcal{D} e^{i\omega t}; \dots\dots\dots (5)$$

χ en \mathcal{D} zijn beide complex. χ noemden wij reeds als de differentieele susceptibiliteit. De waarde ervan kan als volgt bepaald worden. We vinden n.l. uit de algemeen geldige relatie

$$\frac{d\sigma}{dt} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H} \right)_{T_s} \frac{dH}{dt} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T_s} \right)_H \frac{dT_s}{dt} \dots\dots\dots (5a)$$

door hierin de afgeleiden naar t te substitueeren, die uit (4) en (5) volgen

$$\chi h i \omega = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H} \right)_{T_s} h i \omega + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T_s} \right)_H \mathcal{D} i \omega$$

of

$$\chi = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H} \right)_{T_s} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T_s} \right)_H \frac{\mathcal{D}}{h}$$

In de partiële afgeleiden zullen we in dit geval en in 't vervolg voor H en T_s steeds H_0 en T_0 nemen, daar we het verschil tusschen H en H_0 en tusschen T_s en T_0 in deze uitdrukkingen kunnen verwaarloozen.

De hier optredende breuk $\frac{\mathcal{S}}{h}$ volgt nu uit de uitdrukking voor de eerste hoofdwet

$$dQ = dU - Hd\sigma,$$

die voor ons geval luidt, wanneer we H en T_s als variabelen nemen

$$\alpha (T_0 - T_s) dt = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T_s} \right)_{H_0} - H \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T_s} \right)_{H_0} \right\} dT_s + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial H} \right)_{T_0} - H \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H} \right)_{T_0} \right\} dH. \quad (6)$$

Noemen we ter afkorting

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T_s} \right)_{H_0} - H \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T_s} \right)_{H_0} = P = (c_{H_0})$$

(De grootheid c_{H_0} is de soortelijke warmte van het spinsysteem in een uitwendig veld H_0)

en

$$\left(\frac{\partial U}{\partial H} \right)_{T_0} - H \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H} \right)_{T_0} = R,$$

dan kunnen we (6) ook zoo schrijven:

$$\alpha (T_0 - T_s) = P \frac{dT_s}{dt} + R \frac{dH}{dt}.$$

Door ook hierin weer de afgeleiden naar t te substitueeren, die uit (4) en (5) te bepalen zijn, volgt:

$$-\alpha \mathcal{S} = P \mathcal{S} i \omega + R h i \omega$$

of

$$\frac{\mathcal{S}}{h} = - \frac{R}{P + \frac{\alpha}{i\omega}} = - \frac{R}{P} + \frac{R}{P} - \frac{R}{P + \frac{\alpha}{i\omega}}.$$

We vinden dus

$$\chi = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H} \right)_{T_0} - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T_s} \right)_{H_0} \frac{R}{P} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T_s} \right)_{H_0} \left\{ \frac{R}{P} - \frac{R}{P + \frac{\alpha}{i\omega}} \right\}$$

of vanwege

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T_s} \right)_{H_0} \left(\frac{\partial T_s}{\partial H} \right)_{\sigma} \left(\frac{\partial H}{\partial \sigma} \right)_{T_0} = -1,$$

$$\chi = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H} \right)_{T_0} \left[\left\{ 1 + \left(\frac{\partial H}{\partial T_s} \right)_{\sigma} \frac{R}{P} \right\} - \left(\frac{\partial H}{\partial T_s} \right)_{\sigma} \left\{ \frac{R}{P} - \frac{R}{P + \frac{\alpha}{i\omega}} \right\} \right].$$

Deze berekening is geheel analoog aan die van Debye⁹⁾.

Wanneer we nu nog stellen

$$1 + \left(\frac{\partial H}{\partial T_s} \right)_{\sigma} \frac{R}{P} = A(H_0, T_0)$$

en
$$\frac{P}{\alpha} = \tau = \left(\frac{c_{H_0}}{\alpha} \right),$$

dan vinden we tenslotte voor de differentieele susceptibiliteit

$$\chi = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H} \right)_{T_0} \left[A(H_0, T_0) + \{1 - A(H_0, T_0)\} \frac{1}{1 + i\tau\omega} \right] \dots (7)$$

Uit het feit, dat χ complex is, volgt dat het periodieke deel van het moment niet in phase is met het magnetiseerende veld.

Noemen we $\chi = \chi' - i\chi''$, dan is

$$\chi' = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H} \right)_{T_0} \left[A(H_0, T_0) + \{1 - A(H_0, T_0)\} \frac{1}{1 + \tau^2\omega^2} \right] \dots (8)$$

$$\chi'' = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H} \right)_{T_0} \{1 - A(H_0, T_0)\} \frac{\tau\omega}{1 + \tau^2\omega^2} \dots (9)$$

b. De grootheid τ , die de dimensie van een tijd heeft, zullen we de relaxatie- of insteltijd noemen van het spin-roosterevenwicht bij constant veld. Deze naam voor τ , die uit de gegeven afleiding

misschien niet zeer vanzelfsprekend is, kan op de volgende wijze gemotiveerd worden.

Laten we een paramagnetische stof beschouwen in een constant magneetveld H_0 , terwijl zooals steeds, het rooster gekoppeld is met een warmtereservoir van de temperatuur T_0 . Laten we voorts veronderstellen, dat op het oogenblik $t=0$, $T_s - T_0 \neq 0$ is, hetgeen b.v. veroorzaakt kan zijn door een plotselinge wijziging in het uitwendige veld kort voor het oogenblik $t=0$.

(Vanaf het oogenblik $t=0$ zal het veld echter steeds de waarde H_0 hebben.)

Vergelijking (6) geeft in dit geval

$$\alpha (T_0 - T_s) = c_{H_0} \frac{dT_s}{dt},$$

of
$$(T_0 - T_s) = (T_0 - T_s)_{t=0} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

Een oorspronkelijk bestaand temperatuurverschil tusschen spins en rooster zal dus na verloop van een tijd τ tot op $\frac{1}{e}$ -de deel gedaald zijn; vandaar dat τ de insteltijd van het spin-roosterevenwicht genoemd kan worden. (Zie Casimir²¹.)

De op het oogenblik $t=0$ bestaande afwijking van het magnetisch moment van de isotherme waarde, zal eveneens na verloop van een tijd τ tot op $\frac{1}{e}$ -de deel gedaald zijn, zooals uit (5a) direct af te lezen is.

c. Voorts is naar aanleiding van (8) en (9) nog het volgende op te merken. Laten we veronderstellen, dat bij zekere frequentie ν gedurende het tijdsverloop van één periode van het veld de energie-overdracht van het spinsysteem naar de roostertrillingen niet of nauwelijks merkbaar is. Bij gegeven spin-rooster energie-overdracht, dus bij gegeven α , zal dit verschijnsel optreden bij voldoende hoge frequentie. De wisselingen van het magnetisch moment van het spinsysteem zullen dan zoo verlopen alsof het spinsysteem van de

roostertrillingen geïsoleerd was. We kunnen dan spreken van een adiabatische magnetisatie van het spinsysteem. De grootte van deze magnetisatie is te bepalen uit (8) en (9). Bij zeer hoge frequentie vinden we n.l. uit (8) voor de susceptibiliteit χ' , die dan aan het spinsysteem alleen toegeschreven moet worden:

$$\chi'_{ad} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H} \right)_{T_0} A(H_0, T_0),$$

en uit (9) $\chi'' = 0$.

De reële waarde duidt op de afwezigheid van een phaseverschuiving ten opzichte van het magnetiserende veld; het is duidelijk, dat dit resultaat een noodzakelijk gevolg is van de veronderstelling, dat het moment van het spinsysteem zich vrijwel spontaan zal kunnen instellen.

Wanneer we de frequentie van het periodieke veld van zeer lage waarden af opgevoerd denken, zal tengevolge hiervan χ' , zoals uit (8) blijkt, afnemen tot de limietwaarde χ'_{ad} , terwijl χ'' volgens (9) van nul af eerst toeneemt, daarna weer afneemt en tot nul gedaald zal zijn als χ' de waarde χ'_{ad} heeft bereikt. Wanneer dit is opgetreden zal verdere toename van de frequentie slechts dan verdere wijziging in χ' en χ'' met zich meebrengen wanneer de frequentie tenslotte zoo hoog is geworden, dat ook in het spinsysteem relaxatieverschijnselen gaan optreden, b.v. tengevolge van massastraagheidsverschijnselen.

Voor een nadere berekening van

$$A(H_0, T_0) = 1 + \left(\frac{\partial H}{\partial T_s} \right)_\sigma \frac{R}{P} = 1 + \left(\frac{\partial H}{\partial T_s} \right)_\sigma \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial H} \right)_{T_0} - H_0 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H} \right)_{T_0}}{\left(\frac{\partial U}{\partial T_s} \right)_{H_0} - H_0 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T_s} \right)_{H_0}}, \quad (10)$$

dat wil zeggen de fractie, die van het isotherme moment genomen moet worden, om het adiabatische te krijgen, zijn eenige hulpformules noodig.

Uit de eerste hoofdwet, op het spinsysteem toegepast, volgt

$$dQ = dU - Hd\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial T_s}\right)_\sigma dT_s + \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{T_s} - H\right\} d\sigma,$$

en vanwege het feit, dat $\frac{dQ}{T_s}$ een totale differentiaal moet zijn

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{T_s} - H = -T_s \left(\frac{\partial H}{\partial T_s}\right)_\sigma.$$

We vinden dan voor

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_{T_s} &= \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{T_s} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H}\right)_{T_s} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H}\right)_{T_s} \left\{H - T_s \left(\frac{\partial H}{\partial T_s}\right)_\sigma\right\} = \\ &= H \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H}\right)_{T_s} + T_s \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T_s}\right)_H \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

en voor

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T_s}\right)_H = \left(\frac{\partial U}{\partial T_s}\right)_{H=0} + \frac{\partial^2 U}{\partial H \partial T_s} H = c + H \frac{\partial}{\partial T_s} \left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_{T_s} \dots (11a)$$

Hierin is c de soortelijke warmte van het spinsysteem, waarvoor geldt

$$c = \frac{a}{T_s^2}.$$

Met behulp van (11), (11a) en met

$$\sigma = \frac{CH}{T_s - \beta} \left(1 - \frac{1}{3} \lambda \frac{H^2}{T_s^2}\right)$$

zijn nu alle afgeleiden in (10) te berekenen. Het resultaat is dan

$$A(H_0, T_0) = \frac{1}{1 + \frac{C}{a} H_0^2 \left(\frac{T_0}{T_0 - \beta}\right)^3 \left(1 - \lambda \frac{H_0^2}{T_0^2}\right)}.$$

Aangezien β gewoonlijk zeer klein is vergeleken met T_0 , is $A(H_0, T_0)$ slechts weinig van de temperatuur afhankelijk. Hetzelfde geldt dan voor de limietwaarde van de susceptibiliteit

$$\chi'_{ad} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H} \right)_{T_0} A(H_0, T_0) = \frac{C}{T - \beta} \frac{1}{1 + \left\{ \frac{C}{a} \left(\frac{T_0}{T_0 - \beta} \right)^3 + \frac{\lambda}{T_0^2} \right\} H_0^2} \dots \quad (12)$$

De voor χ' gevonden formule (8) geeft steeds een daling van χ' met toenemende frequentie, d.w.z. steeds een anomale dispersie. Formule (8) is dan ook geheel analoog aan de door Debye afgeleide formule voor de anomale elektrische dispersie in vloeistoffen en vaste stoffen¹⁰⁾.

d. Het verloop van de susceptibiliteit als functie van de frequentie bij een gegeven waarde van H_0 kan op eenvoudige wijze in een figuur worden afgelezen (zie fig. 2). Deze figuur brengt formule (7) in beeld.

Horizontaal is hier uitgezet χ' en verticaal χ'' , beide steeds bij gegeven H_0 . Op de horizontale as zijn aangegeven de waarden

$$\chi'_{is} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H} \right)_{T_0} \text{ en } \chi'_{ad} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H} \right)_{T_0} A(H_0, T_0),$$

d.w.z. de isotherme waarde van de susceptibiliteit, zooals die bij

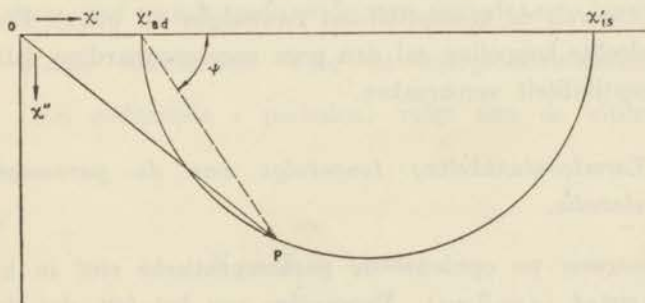


Fig. 2.

Bij toenemende frequentie loopt de susceptibiliteitsvector OP langs de cirkel van χ'_{is} naar χ'_{ad} .

zeer lage frequenties gevonden wordt en de limietwaarde, waar de susceptibiliteit bij zeer hoge frequenties toe nadert.

Met de lijn $\chi'_{ad} - \chi'_{is}$ als middellijn is een halve cirkel beschre-

ven. Bij een gegeven waarde van ω kan nu de amplitude en de phase van χ op de volgende wijze geconstrueerd worden. We trekken vanuit χ'_{ad} een lijn, die een hoek ψ maakt met de horizontale as, zoodanig dat $tg \psi = \omega\tau$, als τ de bij de veldsterkte H_0 hoorende insteltijd is. Het snijpunt van deze lijn met de cirkel zij P .

OP geeft dan de grootte van de susceptibiliteit aan en φ het phaseverschil met het magnetiseerende veld bij de gegeven ω en H_0 . Het eindpunt van de susceptibiliteitsvector loopt dus bij toenemende frequentie langs de cirkel van χ'_{is} naar χ'_{ad} .

e. Tenslotte dient nog opgemerkt te worden, dat het niet te verwachten is, dat een ongeveer even sterke vertraging van het magnetisch moment σ gevonden zal worden, wanneer het periodieke veld loodrecht op het constante aangebracht wordt. In dit geval n.l. zullen de energieveranderingen in het spinsysteem uiterst klein zijn, aangezien de resulterende magnetische vector bijna niet in grootte varieert. De koppeling met het rooster zal daardoor een zeer ondergeschikte rol spelen, aangezien vrijwel geen energieoverdracht behoeft op te treden. Het is dan ook duidelijk, dat het verschil tusschen een goede en een slechte koppeling zich in de grootte van de susceptibiliteit nauwelijks zal uiten. Een eventuele slechte koppeling zal dan geen noemenswaardige daling van de susceptibiliteit veroorzaken.

6. Warmteontwikkeling tengevolge van de paramagnetische relaxatie.

Beschouwen we opnieuw de paramagnetische stof in het veld $H_0 + h \cos \omega t$ ($\omega = 2\pi\nu$). Tengevolge van het feit, dat de periodieke magnetisatie, zooals we reeds zagen, in phase achter is bij het periodieke deel van het veld, wordt in de stof voortdurend energie ontwikkeld, die als warmte vrijkomt. Dit is eenvoudig in te zien aan de hand van de uitdrukking (2) voor de eerste hoofdwet der thermodynamica

$$dQ = dU - Hd\sigma \dots\dots\dots (2)$$

We zullen, evenals in § 5, deze uitdrukking op één gram van de stof betrekken.

Wij zullen nu berekenen de hoeveelheid warmte, die afgevoerd (eventueel toegevoerd) moet worden gedurende het tijdsinterval van één periode van het veld, wanneer we de stof steeds op een constante temperatuur houden. De grootheid U , die alleen afhangt van H en T , zal aan het begin en aan het eind van het genoemde tijdsinterval dezelfde waarde hebben, aangezien H na verloop van een periode zijn oorspronkelijke waarde aanneemt en we ons T constant gehouden denken. Wanneer we nu (2) integreeren over het tijdsverloop van een periode (hetgeen we zullen aangeven met \oint) vinden we

$$\oint dQ = \oint dU - \oint Hd\sigma = - \oint Hd\sigma.$$

Hieruit blijkt, dat voor het constant houden van de temperatuur van de stof per periode van het veld een hoeveelheid warmte $\oint Hd\sigma$ afgevoerd moet worden. We kunnen dit ook zoo uitdrukken: in een gram stof wordt gedurende een periode een hoeveelheid warmte $\oint Hd\sigma$ ontwikkeld. Voor de energie-ontwikkeling per seconde (dus gedurende ν perioden) volgt dan de uitdrukking $\nu \oint Hd\sigma$.

Nu is

$$H = H_0 + h \cos \omega t$$

en volgens pag. 8

$$\sigma = \sigma_0 + |\chi| h \cos (\omega t - \varphi).$$

Met behulp van deze formules vinden we voor de warmteontwikkeling per seconde in een gram stof

$$\nu \oint Hd\sigma = \nu \oint H \frac{d\sigma}{dt} dt = \pi \nu h^2 \chi'' \dots \dots \dots (13)$$

Hierbij dient opgemerkt te worden, dat in (13) slechts dan de waarde van χ'' volgens (9) mag worden toegepast, wanneer het rooster op constante temperatuur gehouden wordt. D.w.z. de snelle temperatuurfluctuaties in het spinsysteem mogen in het rooster geen noemenswaardige fluctuaties van de temperatuur veroorzaken. Indien echter de roostertemperatuur niet constant gehouden wordt door koppeling met een groot warmtereservoir zal χ'' aanmerkelijk kleiner kunnen zijn dan de waarde, die (9) geeft. Beschouwen we n.l. eens het bijzondere geval, dat de stof bij zeer lage temperatuur geheel geïsoleerd is van de omgeving. We zullen dan wegens de geringe soortelijke warmte van het rooster vrijwel de adiabatische waarde van de magnetisatie van het spinsysteem vinden. Immers een koppeling van het spinsysteem met een systeem van zeer geringe soortelijke warmte zal de adiabatie van het spinsysteem bijna niet storen. In dit „adiabatische” geval, waarbij vrijwel geen phaseverschil tusschen moment en veld bestaat, treedt een zeer geringe waarde van χ'' op zooals in de vorige paragraaf is uiteengezet. De relaxatie is in dat geval bijna niet meer waar te nemen, geheel in tegenstelling met het geval van constante roostertemperatuur. Nadere beschouwingen hierover zijn gegeven door Casimir²¹).

Beschouwen we tenslotte in verband met (13) nog het geval, dat bij constante roostertemperatuur door het gebruik van een lage frequentie de relaxatie gering is, zoodat het moment slechts weinig in phase achter is bij het periodieke veld. In dit geval is χ'' , zooals uit (9) volgt, evenredig met ν . De warmteontwikkeling, die volgens (13) door $\nu\chi''$ bepaald wordt, is dan evenredig met ν^2 . De relaxatieverschijnselen onderscheiden zich hierdoor van de hystereseververschijnselen, waarbij ook een phaseverschil tusschen moment en veld optreedt met warmteontwikkeling als gevolg. Hier is echter de warmteontwikkeling evenredig met ν , dus evenredig met het aantal doorloopen hystereselussen per seconde. Dit verschil is een gevolg van het feit, dat de hystereselus onafhankelijk is van de frequentie, terwijl dit bij de relaxatielus niet het geval is.

7. *Krachten door een veranderlijk magneetveld, tengevolge van de relaxatie, uitgeoefend op een paramagnetische stof.*

a. *De kracht op een paramagnetische stof uitgeoefend door een inhomogeen periodiek veld, dat op een constant homogeen veld gesuperponeerd is.*

Ter wille van de eenvoud zullen we het speciale geval beschouwen, dat het (grootte) homogene veld afkomstig is van een lange solenoïde en het (kleine) inhomogene van een korte solenoïde, die coaxiaal is met de lange. We zullen ons een gering volume paramagnetische stof aangebracht denken op de as. Leggen we de z -as langs deze as, dan zal het veld ter plaatse van de stof voorgesteld kunnen worden door

$$H_z = H_0 + h_z \cos \omega t, \quad H_x = H_y = 0,$$

waarbij H_0 afkomstig is van de groote, h van de kleine solenoïde. Van de kracht, die de stof tengevolge van dit veld ondervindt, zullen we speciaal beschouwen de component langs de as van de solenoïdes. Voor een gram stof geldt hiervoor

$$K_z = \sigma_x \frac{\partial H_z}{\partial x} + \sigma_y \frac{\partial H_z}{\partial y} + \sigma_z \frac{\partial H_z}{\partial z} = \sigma_z \frac{\partial H_z}{\partial z},$$

aangezien $\frac{\partial H_z}{\partial x}$ en $\frac{\partial H_z}{\partial y}$ en ook σ_x en σ_y vanwege de symmetrie nul zullen zijn.

Nu is volgens pag. 8

$$\sigma_z = \sigma_0 + |\chi| h_z \cos(\omega t - \varphi),$$

waarbij de phaseverschuiving φ optreedt tengevolge van de relaxatie en $|\chi| = \sqrt{\chi'^2 + \chi''^2}$.

We vinden dan voor de gemiddelde waarde van K_z :

$$\overline{K_z} = \frac{1}{2} |\chi| \cos \varphi h_z \frac{\partial h_z}{\partial z} = \frac{1}{2} \chi' h_z \frac{\partial h_z}{\partial z}.$$

Door deze kracht te bepalen is dus het verloop van χ' na te gaan.

b. *Het koppel op een paramagnetische stof uitgeoefend door een magnetisch draaiveld, dat op een constant veld gesuperponeerd is.*

Laat gegeven zijn een constant horizontaal magneetveld, waarop gesuperponeerd is een eveneens horizontaal magnetisch draaiveld. De componenten van dit veld zullen dan voorgesteld kunnen worden door

$$\begin{aligned} H_x &= H_0 + h \cos \omega t, \\ H_y &= h \sin \omega t, \\ H_z &= 0. \end{aligned}$$

Wanneer in dit veld een paramagnetische stof geplaatst wordt, zullen in de x -richting relaxatieverschijnselen optreden, in de y -richting daarentegen niet. Het gevolg hiervan is, dat op de stof een draaimoment uitgeoefend wordt. De grootte hiervan is per gram stof gegeven door

$$M = [\sigma, H].$$

Nu zal

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \sigma_0 + |\chi| h \cos (\omega t - \varphi), \\ \sigma_y &= \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H} \right)_T h \sin \omega t, \\ \sigma_z &= 0. \end{aligned}$$

De hier optredende φ is een gevolg van de relaxatie.

Voor het gevraagde moment vinden we dan

$$M_x = M_y = 0,$$

terwijl voor de gemiddelde waarde van M_z geldt

$$\overline{M_z} = \overline{\sigma_x H_y - \sigma_y H_x} = \frac{1}{2} h^2 |\chi| \sin \varphi = \frac{1}{2} h^2 \chi''. \dots (14)$$

Onder invloed van dit koppel zal een aan een torsiedraad opgehangen stof over zekere hoek gedraaid worden.

Voor de praktische uitvoering van dit experiment worden echter vrij hoge eischen gesteld aan de homogeniteit van het veld H_0 .

Zoodra dit n.l. niet homogeen is, zal het op de stof een zekere richtkracht uitoefenen, die de stof in een bepaalde stand ten opzichte van het veld tracht te draaien. Deze richtkracht kan de waarneming van (14) zeer bemoeilijken, aangezien te verwachten is dat (14) niet groot zal zijn.

8. *De insteltijd van het spin-roosterevenwicht.*

Een bezwaar van de thermodynamische beschouwingen van paragraaf 5 en van analoge berekeningen van Debye is, dat het mechanisme van de spin-roosterkoppeling geheel buiten beschouwing blijft en de grootte van de insteltijd dan ook onbepaald gelaten wordt.

Dit is ook nog het geval in de reeds meer op het mechanisme ingaande beschouwingen van Gorter en Kronig²⁹⁾ en in de beschouwingen van Dänzer³¹⁾ en van Ornstein³⁰⁾.

De berekeningen van τ , zooals deze uitgevoerd zijn door Waller¹⁾, Heitler en Teller²⁾, Fierz¹⁷⁾, hebben echter steeds een veel te groote waarde gegeven, zoodat de door deze auteurs beschouwde mechanismen slechts van bijkomstige betekenis kunnen zijn.

Kronig¹⁵⁾ echter is er in geslaagd een nog „vergeten” mechanisme aan te geven, dat in sommige gevallen een zeer aanzienlijke verkorting van de insteltijd kan veroorzaken, zoodat de orde van grootte van τ in deze gevallen beter met de experimentele waarden in overeenstemming gebracht kan worden.

De beschouwingen van Kronig kunnen als volgt in het kort weergegeven worden. Zooals bekend is het oorspronkelijk ontaarde grondniveau van een paramagnetisch ion door het elektrische krachtveld gesplitst. Behalve dit elektrische veld ondervindt ieder ion nog de invloed van de magnetische velden afkomstig van de andere paramagnetische ionen. Uit de onjuiste uitkomsten van de berekeningen van de bovengenoemde auteurs was echter reeds gebleken, dat de magnetische wisselwerking slechts een onderge-

schikte rol kan spelen bij de instelling van het spin-roosterevenwicht. Vandaar, dat deze magnetische wisselwerking hier buiten beschouwing gelaten zal worden.

De invloed van het elektrische veld is nu volgens van Vleck en zijn medewerkers²⁷⁾ zoodanig, dat de ontaarding van het grondniveau wat het baanimpulsmoment betreft, in de experimenteel onderzochte gevallen geheel wordt opgeheven. De afstand van de zoo ontstane baanniveaux is van de orde 10^4 à 10^5 cm^{-1} . Ook echter de ontaarding tengevolge van het spinmoment wordt, althans gewoonlijk, ten deele opgeheven, zoodat ieder baanniveau gesplitst wordt in een groepje niveaux, die onderlinge afstanden van slechts enkele cm^{-1} hebben.

Wanneer nu de stof bij lage temperatuur in een magneetveld onderzocht wordt, zal voor de instelling van het magnetisch moment slechts een passende verdeling van de electronen over de spin-niveaux van het laagste baanniveau vereischt zijn. (De ligging van deze spinniveaux wordt, zooals bekend, door het uitwendige veld beïnvloed.) Bij iedere waarde van de temperatuur en van de sterkte van het uitwendige veld zal er een bepaalde verdeling optreden. Na een wijziging in de veldsterkte zal de bijbehorende wijziging in de magnetisatie eerst dan bereikt zijn, wanneer de nieuwe verdeling over de spinniveaux bereikt is. De hiervoor benoodigde tijd wordt vanzelfsprekend bepaald door de overgangswaarschijnlijkheden tusschen de niveaux.

Tengevolge nu van de spin-baankoppeling, die in tegenstelling met bovengenoemde auteurs door Kronig in aanmerking genomen wordt, zal deze overgangswaarschijnlijkheid zeer sterk afhankelijk zijn van de afstand van het grondbaanniveau tot het eerstvolgend baanniveau. Uit Kronigs berekening blijkt, dat bij het kleiner worden van deze afstand de insteltijd zeer sterk afneemt. Een lange insteltijd, dus een belangrijke relaxatie, zal slechts optreden bij een groote afstand tot het eerstvolgend baanniveau. Het is gebleken, dat in de stoffen, waarin een sterke relaxatie geconstateerd is, deze eigenschap ook steeds optreedt.

Indien de baanniveaux ver van elkaar liggen, zal bovendien de invloed van het baanmagnetisme op de susceptibiliteit zeer gering zijn, zoodat speciaal de „spin-only” stoffen een sterke relaxatie zullen vertoonen. Op de hier gegeven uiteenzettingen zal bij de bespreking van de resultaten van de metingen nog teruggekomen worden.

De genoemde theoretische berekeningen van de insteltijd van het magnetisch moment, van de eerstgenoemde auteurs zoowel als die van Kronig, zijn steeds uitgevoerd door de omklapwaarschijnlijkheid van één enkele spin na te gaan. Hier dient echter vermeld te worden, dat volgens Temperley¹⁸⁾ de insteltijd nog verkort zal kunnen worden, doordat tengevolge van de onderlinge wisselwerking heele groepen van electronenspinnen tegelijkertijd kunnen omklappen. Indien dit effect een merkbare invloed heeft, wat overigens nog aan twijfel onderhevig is, zou hierdoor de theoretische insteltijd nog beter in overeenstemming met de experimenteele waarde zijn gebracht.

Er moet echter op gewezen worden, dat de hier genoemde theorieën nog niet een zeer bevredigend beeld van de instelling van het magnetisch moment geven, hetgeen o.a. blijkt uit het feit, dat volgens de theorie de insteltijd τ met toenemende waarde van het uitwendige veld H_0 zou moeten afnemen, terwijl volgens het experiment τ juist toeneemt met toenemende H_0 .

HOOFDSTUK II.

VOORLOOPIG ONDERZOEK.

Teneinde na te gaan bij welke frequenties en veldsterkten de door ons gezochte afhankelijkheid van de differentieele susceptibiliteit van de frequentie en van de sterkte van het constante veld zou optreden, zijn op de volgende wijze voorloopige metingen gedaan¹¹⁾. Door de spoelen P_1 en P_2 (zie fig. 3) wordt een

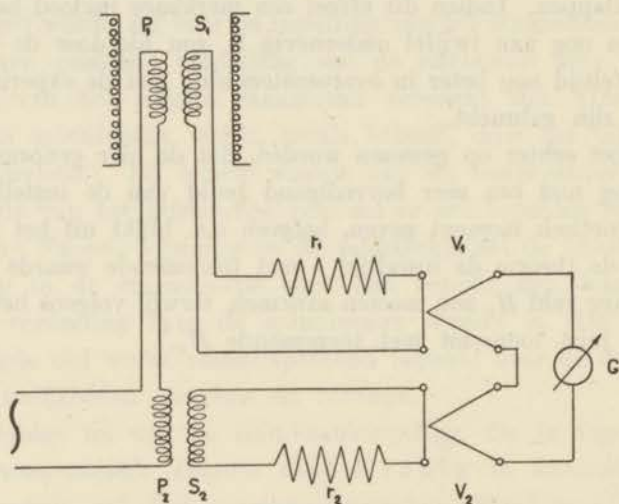


Fig. 3.

Stroomschema bij de thermokruismethode.

wisselstroom gestuurd, waarvan de frequentie te regelen is. P_1 geeft een wisselend magneetveld met een amplitude van ongeveer 20 gauss.

In ieder van de spoelen P bevindt zich een secundairspoel S_1

resp. S_2 (in de figuur naast P_1 resp. P_2 geteekend), die ieder op zichzelf in serie is geschakeld met een vacuumthermo-element V_1 resp. V_2 . P_2 en S_2 bevinden zich in vloeibare stikstof, waardoor de weerstand goed constant blijft, hetgeen vooral voor S_2 van belang was. P_1 en S_1 zijn op papier gewikkeld. S_1 heeft in totaal ongeveer 3000 windingen koperdraad van 0.1 mm diameter.

De weerstanden r_1 en r_2 kunnen zoo gekozen worden, dat V_1 en V_2 dezelfde spanning geven, zoodat de galvanometer G geen uitslag geeft, indien V_1 en V_2 tegen elkaar in geschakeld zijn. In S_1 kan nu een glazen buisje met de te onderzoeken paramagnetische stof in de vorm van kleine kristallen gebracht worden, tengevolge waarvan de geïnduceerde stroomsterkte door V_1 toeneemt. Door r_1 met een geschikt bedrag te vergrooten kan de stroomsterkte weer op de oorspronkelijke waarde gebracht worden.

P_1 , S_1 en de stof zijn bij de proeven geplaatst in vloeibaar helium, terwijl de stof door kleine openingen in het glazen buisje in direct contact is met de heliumvloeistof.

Zij R_1 de totale impedantie van de eerste kring, en ΔR_1 de toename, die vereischt is om de stroom constant te houden na het aanbrengen van de stof, dan geldt

$$\frac{\Delta R_1}{R_1} \sim \sigma',$$

zoolang de verzadiging nog niet merkbaar is en zoolang de phaseverschuiving van het magnetisch moment ten opzichte van het veld niet te groot is. De grootheid σ' (het reële deel van het magnetisch moment) is evenredig met χ' , omdat steeds met dezelfde stroomsterkte door P_1 gemeten is. Nagegaan werd nu het verloop van χ' als P_1 en S_1 werden geplaatst in verschillende constante uitwendige magneetvelden evenwijdig aan de as van de spoelen P_1 en S_1 . Deze velden werden geleverd door een groote solenoïde, waar de heliumcryostaat ingehangen kon worden. Aangezien deze solenoïde geen waterkoeling had, kon de stroomsterkte niet grooter dan 50 Amp. genomen worden, waardoor de maximale veldsterkte,

die ermee verkregen kon worden, ongeveer 2200 gauss was. De resultaten bij twee verschillende temperaturen zijn weergegeven in fig. 4 en 5.

Zooals in deze figuren te zien is bleek uit het voorloopig onderzoek, dat een zeer duidelijke dispersie optrad in het frequentie-

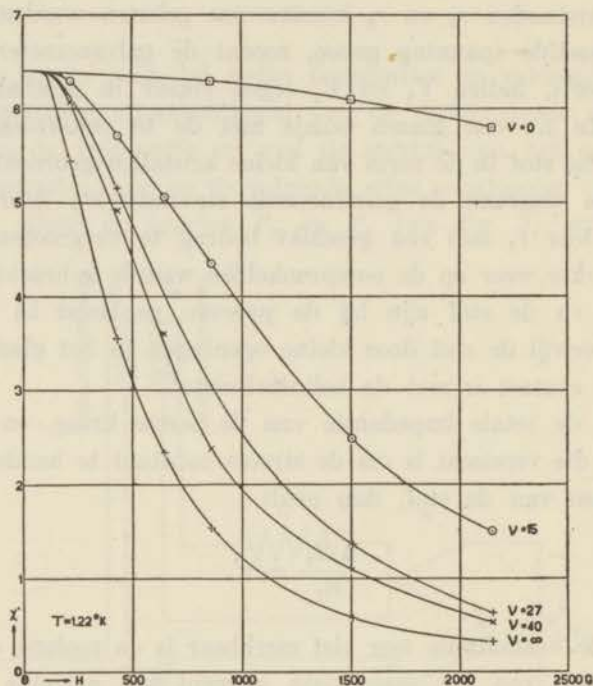


Fig. 4.

Differentieele susceptibiliteit χ' van ijzeraluin in een constant magnetisch veld; bepaald met behulp van een klein periodiek veld.

gebied van 0—40 perioden per seconde voor ijzerammoniumaluin bij veldsterkten tusschen 0 en 2000 gauss. (De krommen $\nu=0$ en $\nu=\infty$ in fig. 4 en fig. 5 zijn uit (8) berekend). Analoge resultaten werden gevonden voor chroomkaliumaluin. De contrôle, dat de optredende susceptibiliteitsdaling werkelijk aan een relaxatie van

de spin-rooster koppeling moet worden toegeschreven, zal bij de definitieve experimenten besproken worden.

Het bleek verder, dat wanneer bij overigens gelijkblijvende omstandigheden het uitwendige veld transversaal aangebracht werd, de eventueel optredende daling van χ' te gering was om in verband met de meetnauwkeurigheid bepaald te kunnen worden. De daling in dit transversale geval moet dan zeker kleiner dan 5% van de oorspronkelijke susceptibiliteit geweest zijn.

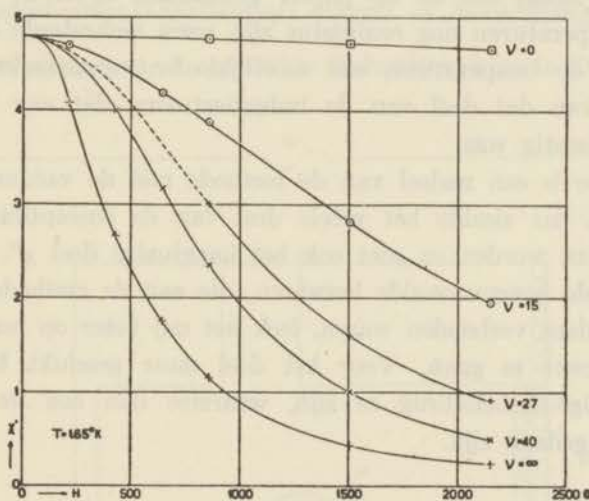


Fig. 5.

Differentieele susceptibiliteit χ' van ijzeraluin in een constant magnetisch veld; bepaald met behulp van een klein periodiek veld.

De hier beschreven voorloopige methode is bij de verdere metingen door een andere vervangen, aangezien er verschillende bezwaren aan verbonden waren. Het bleek niet gemakkelijk twee thermokruisen te maken, die dezelfde insteltijd vertoonden. De insteltijd is de tijd die, na een verandering van een gegeven primaire stroom, verloopt, totdat de secundaire spanning de bij de nieuwe stroom behorende waarde heeft aangenomen. Deze gelijkheid van insteltijd voor een zelfde verandering van de pri-

maire stroom is echter van belang. Verandert n.l. de primaire stroom eenigermate doordat de stroombron niet geheel constant is, dan veranderen de secundaire spanningen van V_1 en V_2 weliswaar evenveel, maar toch vertoont de galvanometer tijdelijk een uitslag tengevolge van het feit, dat het eene thermokruis sneller de nieuwe spanning heeft aangenomen dan het andere. Dit bezwaar is eenigszins te ondervangen door een langzame galvanometer te gebruiken, hetgeen echter de snelheid van de metingen belangrijk vermindert.

Verder bleek, dat de op papier gewikkelde spoel S_1 zelfs bij heliumtemperaturen nog eenigszins zijn vorm veranderde bij wijziging van de temperatuur, wat moeilijkheden veroorzaakte bij de bepaling van dat deel van de inductiestroom, dat van de leege spoel afkomstig was.

Tenslotte is een nadeel van de methode met de vacuümthermo-elementen, dat slechts het reële deel van de susceptibiliteit, χ' , bepaald kan worden en niet ook het imaginaire deel χ'' .

Gezien de bovenvermelde bezwaren, die aan de methode met de thermokruisen verbonden waren, leek het mij beter op een nieuwe methode over te gaan. Voor het doel meer geschikt bleek een wederkeerige-inductiebrug te zijn, waarmee dan ook de verdere metingen gedaan zijn.

HOOFDSTUK III.

METHODE GEBRUIKT BIJ DE BEPALING VAN DE DIFFERENTIEELE SUSCEPTIBILITEIT.

1. *Wederkeerige-inductiebrug; schema en beschrijving.*

De schakeling van de gebruikte inductiebrug is in fig. 6 aangegeven.

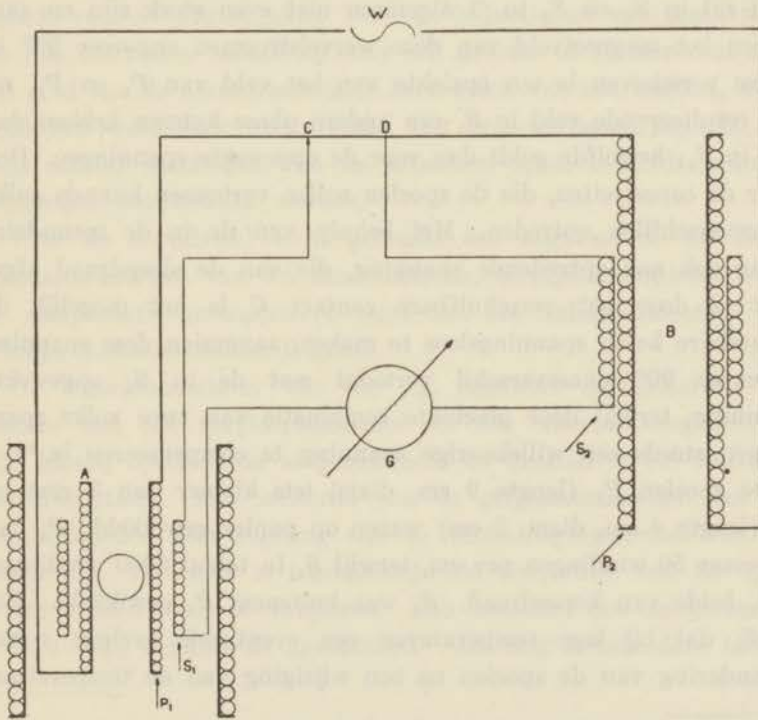


Fig. 6.

Schema van de wederkeerige-inductiebrug.

A en B zijn hier twee wederkerige inducties; B is variabel. De stroom van de wisselstroombron W doorloopt in serie de beide spoelen P_1 en P_2 , die verbonden zijn door een rechte sleepdraad via C en D . Over ieder der spoelen P is een secundaire spoel geschoven, S_1 resp. S_2 , die zoodanig gewikkeld zijn, dat de er in opgewekte spanningen elkaar tegenwerken. Het is echter in het algemeen niet mogelijk alleen door het varieeren van het aantal windingen van S_2 de in S_1 en S_2 opgewekte spanningen precies gelijk en tegengesteld te maken. De fasen van de beide genoemde spanningen kunnen n.l. eenigszins verschillend zijn, wat o.a. veroorzaakt kan worden door de in een nabije geleider opgewekte wervelstroomen. Het door deze wervelstroomen opgewekte magneetveld zal in S_1 en S_2 in 't algemeen niet even sterk zijn en aangezien het magneetveld van deze wervelstroomen ongeveer 90° in phase verschoven is ten opzichte van het veld van P_1 en P_2 , zal het resulterende veld in S_1 een andere phase kunnen hebben dan dat in S_2 ; hetzelfde geldt dan voor de opgewekte spanningen. Ook door de capaciteiten, die de spoelen zullen vertoonen kunnen zulke phaseverschillen optreden. Met behulp van de in de secundaire kring ook nog optredende spanning, die van de sleepdraad afgetakt is door het verschuifbare contact C is het mogelijk de secundaire keten spanningsloos te maken, aangezien deze spanning ongeveer 90° phaseverschil vertoont met de in S_2 opgewekte spanning, terwijl door geschikte combinatie van twee zulke spanningen steeds een willekeurige spanning te compenseeren is. *)

De spoelen P_1 (lengte 9 cm, diam. iets kleiner dan 3 cm) en S_1 (lengte 4 cm, diam. 3 cm) waren op papier gewikkeld. P_1 had ongeveer 50 windingen per cm, terwijl S_1 in totaal 6000 windingen had, beide van koperdraad. S_1 was buitenom P_1 gewikkeld. Het bleek, dat bij lage temperaturen een eventueele geringe vormverandering van de spoelen na een wijziging van de temperatuur

*) De hier beschreven schakeling is reeds vermeld door L. Hartshorn, J. Sc. Instr., 1925.

geen merkbare verandering in de wederkeerige inductie van de leege spoelen met zich meebracht. Deze wederkeerige inductie toonde n.l. tusschen 20°K en 1°K geen verloop, hetgeen voor ons doel noodzakelijk was.

P_1 en S_1 bevonden zich in een cryostaat, die weer in het veld van een solenoïde geplaatst kon worden.

De wederkeerige inductie B bestond uit P_2 , een lange normaal-solenoïde (70 cm ongeveer) en uit S_2 . S_2 bestond uit drie spoelen in serie, n.l. een vaste spoel van ongeveer 10.000 windingen, een tweede spoel met een aantal aftakkingen, waardoor het aantal ervan gebruikte windingen gevarieerd kon worden en wel van 0 tot 500 in stappen van 10, en een schuifspoel. Deze schuifspoel diende voor de „fijnregeling” van de inductie, en was gemonteerd op een soort slee, zoodat zij voor een grooter of kleiner deel over het eind van de normaalsolenoïde heen geschoven kon worden. Door calibratie werd voor iedere stand van de schuifspoel bepaald met welk aantal windingen van de aftakbare spoel dezelfde inductie verkregen zou kunnen worden.

Voor de sleepdraad werd gebruikt een ongeveer 60 cm lange constantaandraad van 1.5 mm diameter, terwijl het optreden van de compensatie geconstateerd werd met het nulinstrument O , een Philips kathodestraaloscillograaf.

De wisselstroombron was een z.g. éénanker omvormer*). De ankers van een gelijkstroommotor en een wisselstroomgenerator zijn hierbij op dezelfde as gemonteerd en draaien in het veld van dezelfde stator. Het toerental van de gelijkstroommotor kan geregeld worden door regeling van de bekrachtigingsstroom van het statorveld. Hierdoor is tegelijkertijd de frequentie van de opgewekte wisselstroom te varieeren. Een bezwaar van de generator was, dat hij behalve de „grondtoon” ook nog verscheidene boven-

*) Ik betuig hierbij mijn hartelijke dank aan Prof. Ir. J. C. van Staveren, voor zijn bereidwilligheid deze omvormer geruime tijd in bruikleen af te staan.

tonen leverde, waarvan de relatieve sterkte in de secundaire keten van de brug nog belangrijk toeneemt, zoodat het compenseeren alleen voor de grondfrequentie bemoeilijkt wordt. Om dit bezwaar te ondervangen werd parallel aan de oscillograaf een condensator van $4 \mu F$ geschakeld als kortsluiting voor de hoogfrequente stroomen. Hierna was het goed mogelijk de compensatie alleen voor de grondtoon uit te voeren, hoewel van de lagere boventonen nog iets te zien bleef.

2. *Berekening van de differentieele susceptibiliteit uit de instelling van de brug.*

Noemen we \mathfrak{K}_1^0 de coëfficiënt van wederkeerige inductie van de leege spoelen A . Deze \mathfrak{K}_1^0 bleek complex te zijn, hetgeen hoofdzakelijk veroorzaakt werd door de wervelstroomen geïnduceerd door P_1 in de groote solenoïde, die de cryostaat omgaf, waarin P_1 en S_1 zich bevonden.

M_2^0 de coëfficiënt van wederkeerige inductie van de leege spoelen B (de normaalsolenoïde met secundairspoel), bleek met voldoende benadering reëel te zijn.

Zij verder R^0 de weerstand van het stuk CD van de sleepdraad en $I = I_0 e^{i\omega t}$ de primaire stroomsterkte. Voor de compensatie is dan vereischt, dat de som van de spanningen, die in de secundaire keten optreden, nul is, dus

$$\mathfrak{K}_1^0 \frac{dI}{dt} + M_2^0 \frac{dI}{dt} + R^0 I = 0,$$

of

$$\mathfrak{K}_1^0 + M_2^0 + \frac{R_0}{i\omega} = 0 \dots\dots\dots (15)$$

Wanneer nu P_1 en daardoor ook S_1 met een paramagnetische stof gevuld wordt, zal \mathfrak{K}_1^0 veranderen in $\mathfrak{K}_1^0 (1 + f\chi)$, waarin f een constante is en de differentieele susceptibiliteit χ een complex getal kan zijn tengevolge van een mogelijke relaxatie. Om opnieuw de secundaire keten spanningsloos te maken, zullen veranderingen in M_2^0 en R^0 noodig zijn, waarvoor volgens (15) geldt

$$\Delta \mathfrak{K}_1 + \Delta M_2 + \frac{\Delta R}{i\omega} = 0, \dots\dots\dots (16)$$

of

$$\mathfrak{K}_1^0 f \chi + \Delta M_2 + \frac{\Delta R}{i\omega} = 0,$$

wat na toepassing van (15) levert:

$$-\left(M_2^0 + \frac{R^0}{i\omega}\right) f \chi + \Delta M_2 + \frac{\Delta R}{i\omega} = 0 \dots\dots (17)$$

We willen nu de vereenvoudigende veronderstelling maken dat f reëel is.

De veronderstelling: f is reëel zal, zoo zij niet geheel juist is, slechts een geringe fout in de bepaling van χ tengevolge hebben.

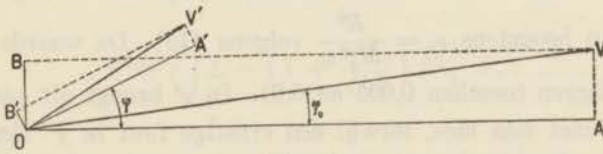


Fig. 7.

Door n.l. in S_1 een paramagnetische stof aan te brengen zal op het veld van de spoel P_1 een extra veld gesuperponeerd worden, dat overal dezelfde phase zal hebben als χ . De amplitude van dit extra veld is echter niet overal hetzelfde gedeelte van de amplitude van het oorspronkelijke veld. Dit zou n.l. slechts zoo zijn als de stof overal aanwezig was.

Nu bestond het veld in S_1 vóór het aanbrengen van de stof uit de twee deelen OA en OB , die een phaseverschil van 90° vertoonen, zie fig. 7. Het extra veld in S_1 door het aanbrengen van de stof bestaat ook uit twee deelen, OA' en OB' , die hetzelfde phaseverschil φ vertoonen resp. met OA en OB . Nu is, zooals reeds opgemerkt, de paramagnetische stof niet overal aanwezig, doch slechts binnen de

spoel S_7 . Het veld, dat naburige geleiders ondervinden is daardoor in mindere mate toegenomen dan het veld in S_1 . Ook de in deze geleiders opgewekte wervelstroomen zullen in mindere mate zijn toegenomen dan het veld in S_1 . Aangezien het deze wervelstroomen zijn, die de velden OB en OB' veroorzaken, zal

$$\frac{OB'}{OB} < \frac{OA'}{OA}$$

Dit heeft tot gevolg, dat het extra veld V' niet precies een phaseverschil φ met het oorspronkelijke veld V zal vertoonen. Het verschil met deze waarde is van de orde φ_0 . (In fig. 7 is φ_0 ter wille van de duidelijkheid te groot geteekend). Wanneer we de inductiecoëfficiënt voorstellen door $\mathfrak{N}_1^0 (1 + f\chi)$, zal hierin f complex zijn met een argument, dat niet grooter dan φ_0 kan zijn. Door f als reëel te beschouwen zullen we in het argument van χ een fout maken van hoogstens $\varphi_0 = \frac{R^0}{M_2^0 \omega}$ volgens (15). De waarde hiervan blijkt te liggen tusschen 0.005 en 0.01. In χ' brengt dit geen merkbare fout met zich mee, terwijl een ernstige fout in χ'' slechts kan optreden indien deze grootheid zelf zeer klein is. Het zal blijken, dat dan de bepaling ervan toch reeds onbetrouwbaar is.

Door f reëel te nemen volgen uit (17) door nog te stellen $\chi = \chi' - i\chi''$ de twee betrekkingen

$$\chi' - \frac{R^0}{\omega M_2^0} \chi'' = \frac{1}{f} \frac{\Delta M_2}{M_2^0},$$

$$\chi' + \frac{\omega M_2^0}{R^0} \chi'' = \frac{1}{f} \frac{\Delta R}{R^0},$$

of

$$\chi' = \omega \Delta M_2 \left(1 + \frac{R^0}{\omega M_2^0} \frac{\Delta R}{\omega \Delta M_2} \right) Q = \omega \Delta M_2 \cdot Q,$$

$$\chi'' = \left(\Delta R - \frac{\Delta M_2}{M_2^0} R^0 \right) Q,$$

waarin Q een constante is, die door M_2^0 , R^0 , f en ω bepaald is.

Uit de experimentele gegevens bleek, dat de factor tusschen de haakjes in de uitdrukking voor χ' gelijk aan 1 gesteld kon worden.

Aangezien P_2 een normaalsolenoïde is op het midden waarvan zich de spoel S_2 bevindt, zal M_2^0 evenredig zijn met N_2^0 , het aantal windingen van S_2 . R^0 zal evenredig zijn met de lengte L^0 van het gebruikte deel van de sleepdraad. Dus is

$$\frac{\omega \Delta M_2}{\Delta R} = \frac{\Delta N_2}{\gamma \Delta L} = \frac{N_2 - N_2^0}{\gamma (L - L^0)},$$

waarin γ een verrekeningsfactor is, die voor verschillende frequenties een verschillende waarde heeft en die experimenteel bepaald moet worden. Dus

$$\chi' = (N_2 - N_2^0) F,$$

$$\chi'' = \gamma \left\{ L - \left(1 + \frac{\Delta N_2}{N_2^0} \right) L^0 \right\} F, \dots\dots\dots (18)$$

waarin F een nieuwe constante is, bepaald door Q en γ .

Nu is uit den aard de bepaling van χ'' met de gebruikte brug steeds minder nauwkeurig dan die van χ' . Dit ontstaat hierdoor, dat een eventuele toevallige geringe phasedraaiing ψ van de inductie van de leege spoelen A een schijnbare verandering in χ'' veroorzaakt evenredig met $|\mathfrak{N}_1^0| \psi$, terwijl de wijziging in χ' op dezelfde evenredigheidsfactor na gegeven wordt door slechts $\frac{1}{2} |\mathfrak{N}_1^0| \psi^2$. We hebben daardoor wat χ'' betreft slechts kunnen vaststellen, dat de orde van grootte in overeenstemming is met de theoretisch te verwachten waarde. (Zie echter hoofdstuk V).

$N_2 - N_2^0 = n - n^0$, als n het aantal windingen aangeeft van de aftakbare spoel, die zooals reeds vermeld, een van de drie spoelen is, waaruit S_2 bestond. Omdat in ons geval de stof tijdens het experiment niet weggenomen kon worden, werd n^0 op de volgende wijze door extrapolatie bepaald. Zoolang er geen uitwendig

magneetveld is aangezet, zoodat $\chi'' = 0$, zal volgens (18) voldaan zijn aan

$$N_2 - N_2^0 = n - n^0 = \frac{\text{constante}}{T - \beta} \dots\dots\dots (19)$$

omdat zonder constant veld χ' gelijk is aan de statische susceptibiliteit, die gegeven is door $\frac{C}{T - \beta}$.

Door de gevonden waarden van n en T door een formule van deze vorm voor te stellen werden n^0 en β gevonden. De constante F in (18) is niet experimenteel bepaald. Voor de waarde van χ' is daarom in hetgeen volgt steeds genomen het voor de compensatie benodigde aantal windingen van de variabele spoel.

HOOFDSTUK IV.

BESPREKING VAN DE RESULTATEN.

Inleiding.

Onderzocht zijn de volgende paramagnetische stoffen:

Gadoliniumsulfaat,

IJzerammoniumaluin,

Chroomkaliumaluin,

Titaancesiumaluin,

Ferroammoniumsulfaat.

In de eerstgenoemde drie stoffen is het paramagnetisme afkomstig van resp. 7, 5 en 3 spins. Het zijn ideale paramagnetische stoffen, aangezien gebleken is, dat ze zeker tot de laagste heliumtemperaturen ($\sim 1^\circ\text{K}$) nauwkeurig de wet van Curie volgen.

In de laatste twee zouten is het paramagnetisme hoofdzakelijk afkomstig van 1 spin resp. 2 spins; echter hebben we hier niet met echte „spin-only” stoffen te maken, zooals in de eerstgenoemde groep.

De resultaten van het onderzoek van de eerste drie stoffen bestaan steeds in het constateeren van een daling van de differentieele susceptibiliteit onder invloed van een constant magneetveld. In de beide andere stoffen kon zoo'n invloed echter niet vastgesteld worden. *)

De genoemde daling moet vrijwel uitsluitend worden opgevat als gevolg van een trage energie-overdracht van de spins naar het rooster. Teneinde deze bewering te motiveeren zullen we nagaan, dat andere oorzaken, die een dergelijke daling zouden kunnen te voorschijn roepen, in ons geval naar alle waarschijnlijkheid niet

*) Gaarne spreek ik hier mijn hartelijke dank uit aan D. Bijl, nat. phil. cand., voor de vele hulp, die hij bij deze onderzoekingen verleend heeft.

optreden, of althans een zeer ondergeschikte rol spelen bij onze experimenten. Welke deze andere oorzaken zouden kunnen zijn is op de volgende wijze in te zien. Zooals reeds uitvoerig uiteengezet is in hoofdstuk I kan de waargenomen daling van de susceptibiliteit veroorzaakt worden door een trage energie-overdracht van de spins naar het rooster, waarbij verder verondersteld werd, dat het rooster op constante temperatuur gehouden werd door koppeling met een groote hoeveelheid heliumvloeistof. Geheel analoge verschijnselen, wat de susceptibiliteit betreft, zullen echter optreden, wanneer de trage energie-overdracht verondersteld wordt te zijn niet tusschen spins en rooster, maar tusschen rooster en heliumvloeistof. In de voorafgaande uiteenzettingen dient dan inplaats van het spinsysteem het geheele kristal beschouwd te worden. Evenzoo zou als verklaringsmogelijkheid van de waargenomen verschijnselen in aanmerking kunnen komen een trage directe koppeling van het spinsysteem met de heliumvloeistof aan de oppervlakte van het kristal zonder tusschenkomst van het rooster, of een slechte warmtegeleiding door het rooster of door de heliumvloeistof, die eveneens een trage spin-helium koppeling zou veroorzaken.

Beschouwen we deze mogelijkheden thans nader.

a. Slecht warmtecontact met de omringende heliumvloeistof aan de oppervlakte van de kristallen (waarbij eventueel een warmtestroom in de eene zin een andere weerstand zou kunnen ondervinden, dan een stroom in tegengestelde zin).

Indien dit de oorzaak van de susceptibiliteitsdaling zou zijn (en niet de trage spin-rooster koppeling) zou verwacht mogen worden, dat bij het fijner maken van de kristallen, vanwege het relatief grootere oppervlak, de daling belangrijk zou verminderen. De onderzoekingen met grovere en met fijnere ijzeraluinkristallen leverden echter geen noemenswaard verschil in het verloop van de susceptibiliteit. Hieruit volgt, dat het contact met het heliumbad òf in beide gevallen zeer goed, òf in beide gevallen zeer slecht was. Deze laatste mogelijkheid wordt echter zeer onaannemelijk gemaakt

door het feit, dat bij het titaanaluin geen daling van de susceptibiliteit geconstateerd is, terwijl het verwacht mag worden dat het warmtecontact voor de verschillende gebruikte aluinkristallen niet zeer sterk uiteen zal lopen. De vertragingverschijnselen kunnen dus niet worden toegeschreven aan een slecht rooster-helium contact.

b. Evenmin komt als oorzaak een slecht rechtstreeks spin-helium contact in aanmerking, aangezien ook dan de verschijnselen zouden moeten veranderen bij het overgaan van grovere op fijnere kristallen.

c. Niet voldoende snelle warmtegeleiding door het rooster.

Ook hier maken de negatieve resultaten bij het titaanaluin het aannemelijk, dat ook bij de andere onderzochte aluinen de warmtegeleiding door het rooster voldoende snel is om het rooster op de badtemperatuur te houden.

Bovendien hadden de metingen aan grovere kristallen een verschil moeten vertoonen met die aan fijnere.

d. Niet voldoende snelle warmtegeleiding door de heliumvloeistof.

Dat de susceptibiliteitsdaling hierdoor veroorzaakt zou zijn wordt onaannemelijk gemaakt door de afwezigheid van een plotselinge verandering in de verschijnselen bij het passeeren van het λ -punt. Voor temperaturen beneden het λ -punt echter mag zeker een voldoende snelle afleiding van de warmte aangenomen worden, zoodat dit ook boven het λ -punt het geval moet zijn.

Tenslotte is nog als argument aan te voeren ten gunste van de beide veronderstellingen uit hoofdstuk I (spinsysteem in evenwicht, spin-rooster relaxatie), dat met behulp van de uit deze veronderstellingen afgeleide formule (8) uit de experimenteele gegevens een waarde voor de soortelijke warmte van het spinsysteem gevonden wordt, die in overeenstemming is met op andere wijze gevonden waarden.

1. *Gadoliniumsulfaat* $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$.

Het gebruikte zeer zuivere gadoliniumsulfaat was welwillend ter beschikking gesteld door Prof. W. H. Keesom. Het bestond uit kristallen van ongeveer 1 mm diameter. Drie series metingen zijn er mee uitgevoerd.²²⁾ Bij de eerste serie bevond de stof zich in een glazen buisje van ongeveer 8 cm lang en 1.4 cm diameter. Door eenige fijne openingen in de wand was de stof in direct contact met vloeibaar helium.

In tabel I is aangegeven hoe het benodigde aantal windingen n van de compensatiespoel met de temperatuur varieerde wanneer er geen uitwendig veld was.

TABEL I.

$T^{\circ}K$	n	$-232 + \frac{1029}{T-0,06}$
1,74 ³	379	380
2,02 ¹	293,5	293
2,51	186	188
2,99 ⁸	118,5	118,5
3,58 ⁶	60	60
20,38	-181	-181

TABEL II.

$T^{\circ}K$	n	$-199 + \frac{545}{T-0,08}$
1,34	233	233,5
1,73 ²	131	131
2,01 ⁶	82	82,5
3,00 ⁶	-14	-13
3,51 ⁸	-41	-40,5
3,80 ⁹	-53	-52
4,14 ⁸	-65	-65
20,32	-172	-172

TABEL III.

T °K	n	$-223,5 + \frac{431}{T + 0,04}$
1,33	90	90
1,79 ^s	10,5	11
2,03 ^s	-16	-15,5
3,00 ^s	-81	-82
3,51 ^s	-102,5	-102,5
4,23 ^s	-123,5	-123
20,35	-203	-202,5

(De heliumtemperaturen zijn hier en in hetgeen volgt steeds berekend volgens de temperatuurschaal 1937).

Zooals volgens (19) verwacht moet worden kunnen de verkregen waarden voorgesteld worden door $n^0 + \frac{n^1}{T - \beta}$.

Volgens hoofdstuk I is $\beta = Cd(\epsilon_1 - \epsilon_2)$, waarin C de Curieconstante, d de dichtheid, ϵ_1 de Lorentz-factor en ϵ_2 de demagnetisatiefactor is.

Bij de tweede serie bevond de stof zich in een smaller buisje van dezelfde lengte. Onder deze omstandigheden zal de demagnetisatiefactor ϵ_2 kleiner geworden zijn en daardoor β toegenomen zijn. Zooals in tabel II te zien is, treedt dit verschijnsel ook op.

Bij de laatste meting bevond de stof zich in een glazen reservoir, dat de vorm had van een eenigszins afgeplatte bol. Deze had een zoo groote demagnetisatiefactor ϵ_2 , dat β negatief is geworden (tabel III).

De zoo juist besproken metingen zijn gedaan ter bepaling van n^0 en β , en dus zonder magneetveld uitgevoerd. We zullen thans overgaan tot de bespreking van de eigenlijke relaxatiemetingen.

In tabel IV zijn de gevonden waarden van χ' gegeven bij verschillende waarden van ν en H_0 en bij eenige zeer lage temperaturen.

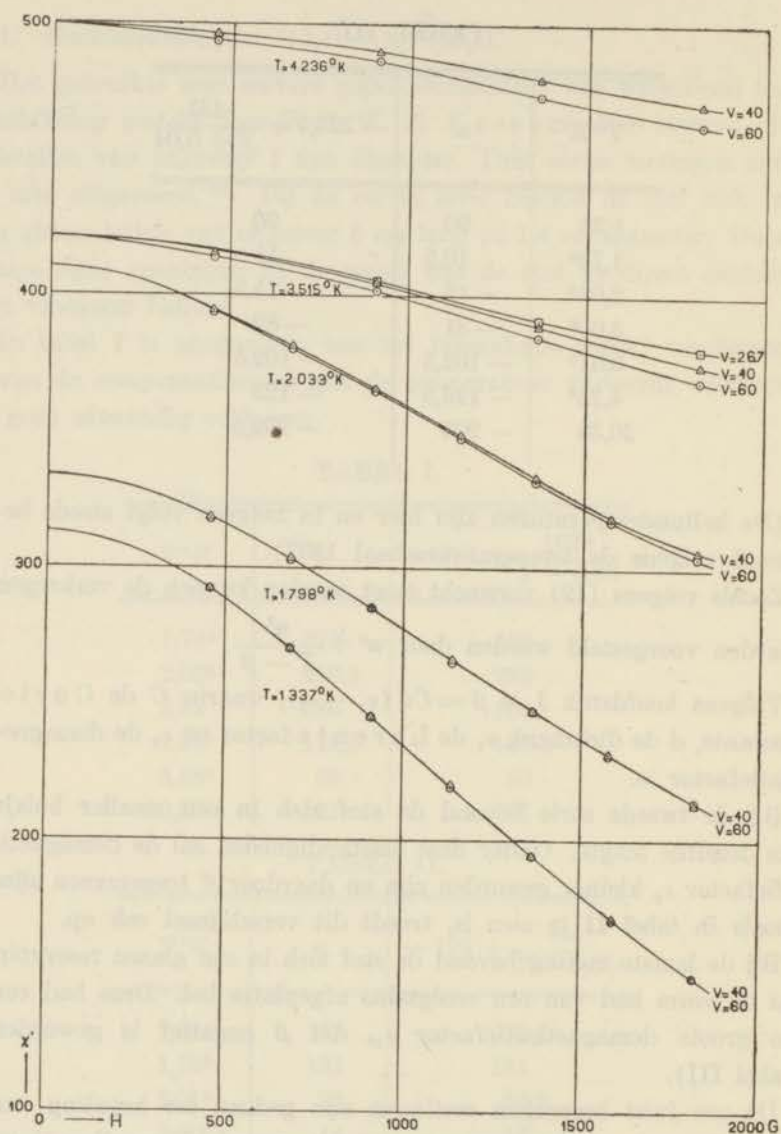


Fig. 8.

Differentieele susceptibiliteit van Gd-sulfaat in een constant magnetisch veld; bepaald met behulp van een klein periodiek veld. De getallen bij de verticale as gelden voor de onderste kromme. Voor de volgende krommen moeten deze resp. met 100, 200, 300, 400 verminderd worden.

TABEL IV.

H_0 gauss	$T=1,74^{\circ}\text{K}$	$T=1,34^{\circ}\text{K}$	$T=1,73^{\circ}\text{K}$	$T=1,33^{\circ}\text{K}$		$T=1,79^{\circ}\text{K}$	
	χ'	χ'	χ'	χ'		χ'	
	$\nu=60$	$\nu=60$	$\nu=60$	$\nu=40$	$\nu=60$	$\nu=40$	$\nu=60$
0	611	432	330	314	314	234	234
455	—	395	305	293	293	218	219
682,5	517,5	357	278	271,5	271	204	204
910	464	314	248	246	246	185,5	185,5
1137,5	406,5	274	218,5	220	220	166	167
1365	353	233	188	195	195,5	148	148
1592	307,5	202	164	171	171	131	131,5
1820	265,5	173	143,5	149,5	150	115	116,5

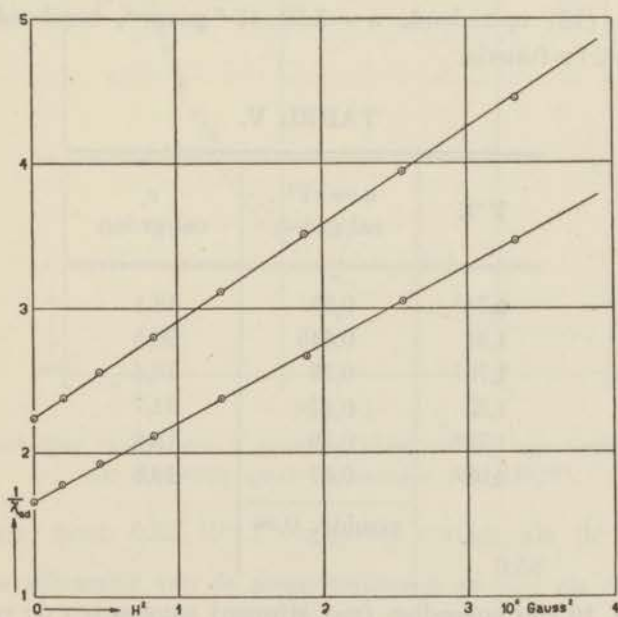


Fig. 9.

 $1/\chi'$ als functie van H_0^2 .

Zooals blijkt vinden we bij deze temperaturen dezelfde waarde van χ' , onverschillig of de bepaling uitgevoerd wordt met een periodiek veld van 40 of van 60 perioden, zooals ook in fig. 8 te zien is.

Blijkbaar zijn de hier toegepaste frequenties reeds zoo hoog, dat we steeds de waarde χ'_{ad} (zie (12)) bepalen, die onafhankelijk van ν is. Hiermee in overeenstemming is het feit, dat $\chi'' = 0$ gevonden wordt. De relaxatietijd τ is hier zeker $> 10^{-2}$ sec, aangezien in (8)

$\frac{1}{1 + \tau^2 \omega^2}$ zeer klein moet zijn. We moeten nu verwachten, in verband met de uitdrukking (12) voor χ'_{ad} , dat $1/\chi'$ een lineaire functie van H_0^2 zijn zal. Dit blijkt voor ieder der drie series juist te zijn. Voor serie III is het genoemde verband in fig. 9 aangegeven.

Uit de helling van de gevonden rechten is te bepalen de waarde van a en dus de soortelijke warmte van het spinsysteem ($c = a/T^2$). Voor deze waarden, verrekend op 1 gramion, zie tabel V en fig. 10.

De in (12) optredende $\lambda = 5.83 \cdot 10^{-8}$ gauss⁻², berekend uit de Brillouin-functie.

TABEL V.

$T^\circ\text{K}$	$a = cT^2$ cal/gr.ion	c cal/gr.ion
1,74 ³	0,55	18,1
1,34	0,545	30,5
1,73 ²	0,55	18,4
1,33	0,57	31,7
1,79 ⁸	0,59	18,2
2,03 ³	0,57	13,8
	gemidd. 0,56	

In fig. 10 zijn bovendien (met stippen) aangegeven de resultaten van Clark en Keesom¹²⁾, die de soortelijke warmte direct bepaald hebben. Uit hun metingen blijkt, zooals Casimir²⁶⁾

heeft opgemerkt, dat boven 1.5°K deze grootheid behoorlijk voorgesteld kan worden door

$$\frac{0.56}{T^2} + 0.32 \cdot 10^{-3} T^3 \text{ cal. voor 1 gramion.}$$

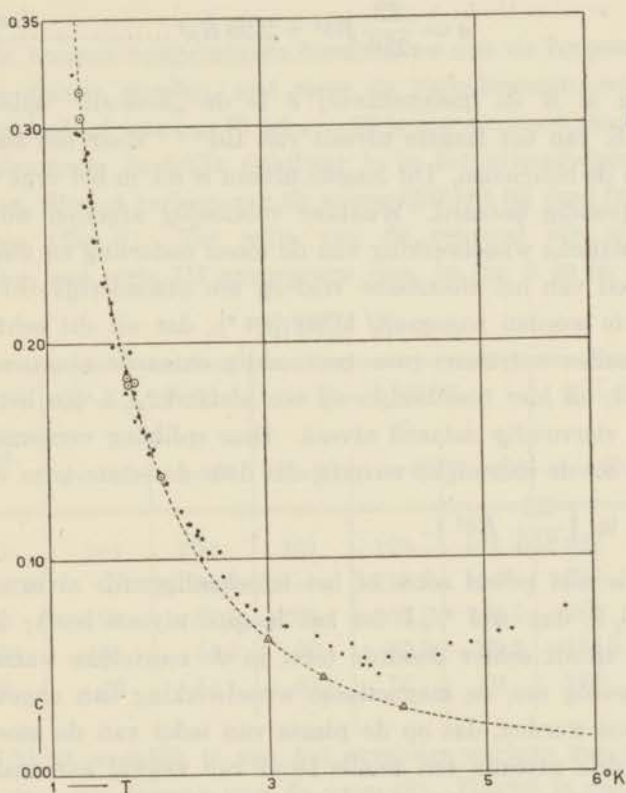


Fig. 10.

Soortelijke warmte van 1 gramion Gd-sulfaat bij lage temperatuur.
De stippellijn geeft de waarden van $0.56/T^2$.

Hierin moet $0.32 \cdot 10^{-3} T^3$ opgevat worden als de soortelijke warmte afkomstig van de roostertrillingen en $\frac{0.56}{T^2}$ als die van het spinsysteem. Het verloop van $\frac{0.56}{T^2}$ is afzonderlijk met een stippellijn aangegeven.

De constante a in de uitdrukking $c = \frac{a}{T^2}$ is hiermee dus bepaald. Volgens de berekeningen van Hebb en Purcell⁴⁾ moet in ons geval gelden

$$a = \frac{33}{256} R\delta^2 + 2.98 R\mu^2 \dots\dots\dots (20)$$

Hierin is R de gasconstante; δ is de „over-all” splitsing in graden K van het laagste niveau van Gd^{+++} door het elektrische veld van de buurionen. Dit laagste niveau is n.l. in het vrije Gd^{+++} -ion achtvoudig ontaard. Wanneer voorloopig afgezien wordt van de magnetische wisselwerking van de ionen onderling en dus slechts de invloed van het elektrische veld op een afzonderlijk Gd^{+++} -ion behoeft te worden nagegaan, blijkt het⁴⁾, dat uit dit achtvoudige niveau zullen ontstaan: twee tweevoudig ontaarde niveaus op een afstand δ , en hier tusschen in op een afstand $\frac{3}{5}\delta$ van het laagste nog een viervoudig ontaard niveau. Deze splitsing veroorzaakt een bijdrage tot de soortelijke warmte, die door de eerste term van (20) gegeven is $\left(\frac{33}{256} R\delta^2\right)$.

(Het is niet geheel zeker of het tusschenliggende niveau een afstand $\frac{3}{5}\delta$, dan wel $\frac{2}{5}\delta$ tot het laagste niveau heeft; in beide gevallen treedt echter dezelfde term in de soortelijke warmte op).

Het gevolg van de magnetische wisselwerking kan ongeveer zoo beschreven worden, dat op de plaats van ieder van de zoeven genoemde drie niveaus een smalle band van vrijwel aaneensluitende niveaus ontstaat. De hierdoor veroorzaakte bijdrage tot de soortelijke warmte van de stof wordt bepaald door μ . Deze μ is geheel theoretisch te berekenen uit de afstand van de Gd^{+++} -ionen; volgens Hebb en Purcell is $\mu = 0.189^\circ K$.

Wanneer wij deze waarde aannemen vinden we uit (20)

$$\delta = 1.17^\circ \pm 0.01^\circ K,$$

indien we in a een onzekerheid van 1% aannemen. Deze waarde van δ is belangrijk lager dan die, welke door Hebb en Purcell

berekend is uit waarnemingen van *G i a u q u e* en *M c D o u g a l l*²³⁾ over de entropie van Gd-sulfaat bij zeer lage temperatuur.

De overeenstemming van de uit de susceptibiliteit berekende waarden van de soortelijke warmte met de rechtstreeksche is bevredigend.

Bij de hoogere temperaturen bereiken we met de frequenties, die ons ten dienste stonden, niet meer de limietkromme; ook in het frequentiegebied van $\nu = 40$ tot $\nu = 60$ is nog een merkbare dispersie aanwezig zooals duidelijk zichtbaar is in het uiteenloopen van de krommen, die het verloop van de susceptibiliteit bij deze frequenties aangeven (fig. 8). Ter wille van de eenvoud zijn slechts de resultaten van serie III aangegeven resp. in fig. 8 en in tabel VI.

TABEL VI.

H_0 gauss	$T = 4,23^{\circ}\text{K}$		$T = 3,51^{\circ}\text{K}$			$T = 2,03^{\circ}\text{K}$	
	χ'		χ'			χ'	
	$\nu = 40$	$\nu = 60$	$\nu = 27$	$\nu = 40$	$\nu = 60$	$\nu = 40$	$\nu = 60$
0	101	100	121	122	121	207	207,5
455	97	94,5	—	116,5	114	195	195,5
910	91	87,5	106	105,5	102,5	167	166,5
1365	81	74,5	92	89,5	85,5	134,5	133,5
1820	72	64	81	75	70	107	105,5

Het blijkt mogelijk te zijn het gevonden verloop van χ' voor te stellen met een formule van de vorm (8). Hierbij is voor a steeds genomen $0,56 \text{ cal./gr. ion}$, zooals ook in fig. 10 is aangegeven. De relaxatietijd τ hangt slechts weinig af van H_0 ; voor de waarden in een veld van 1000 gauss vinden we

τ sec	T °K
$3,8 \cdot 10^{-3}$	$4,23^{\circ}$
$6 \cdot 10^{-3}$	$3,51^{\circ}$
$8 \cdot 10^{-3}$	$2,99^{\circ}$

De bepaling van deze lange relaxatietijden is echter met de frequenties, die ons ten dienste stonden slechts met een nauwkeurigheid van ongeveer 20 % uit te voeren.

Het ziet er naar uit, dat τ misschien evenredig is met $1/T^2$.

Ten slotte moet over de zoo juist besproken metingen nog het volgende opgemerkt worden. Het gadoliniumsulfaat is niet, zoals de in de volgende paragrafen te bespreken aluinen, in het kubische, doch in het monokliene stelsel gekristalliseerd. Nu is echter bij de afleiding van de in deze paragraaf toegepaste formules verondersteld, dat de beschouwde stof in magnetisch opzicht isotroop zou zijn. Het is echter zeer wel mogelijk, dat dit voor het Gd-sulfaat niet het geval is, zoodat deze stof bij verschillende standen van de kristallographische assen ten opzichte van het veld $H_0 + h \cos \omega t$, verschillende relaxatietijden zou kunnen vertoonen. Volgens metingen van Krishnan, Mookherji en Bose, treedt er n.l. in het temperatuurgebied van vloeibare stikstof tot kamertemperatuur een anisotropie van een paar % in de susceptibiliteit op, zoodat dit verschijnsel zich ook bij heliumtemperaturen zou kunnen voordoen. De voor een verzameling kristallen gevonden waarde zou dan slechts een gemiddelde kunnen zijn. Aangezien de nauwkeurigheid van de bepaling van τ niet zeer groot is, is de genoemde mogelijkheid echter niet nader onderzocht. Intussen komt het ons aannemelijk voor te veronderstellen, dat de uitdrukking (12) voor de limietwaarde van de susceptibiliteit in ons geval toch geldig zal blijven, aangezien deze uitdrukking afgeleid kan worden in de veronderstelling, dat de spin-rooster koppeling traag zal zijn, ongeacht een eventueele anisotropie.

2. *Ferriammoniumaluin*, $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

Bij het onderzoek van preparaten van deze stof van verschillende herkomst is het gebleken, dat zowel de soortelijke warmte als de relaxatietijd zeer merkbaar afhankelijk zijn van de fysische en chemische zuiverheid van het preparaat. Het is onze indruk, dat bij toenemende zuiverheid de spin soortelijke warmte kleiner wordt

en de relaxatietijd grooter, wat zou wijzen op een geringere invloed van de Stark-velden in zuiverder materiaal.

Voor de hier te bespreken metingen ²⁴⁾ hebben we gebruikt ijzer-aluin „Kahlbaum” pro anal. Hoewel de chemische zuiverheid zeer goed was, werd het preparaat geleverd in de vorm van kristallen, die niet goed doorzichtig en niet fraai van vorm waren, zoodat de

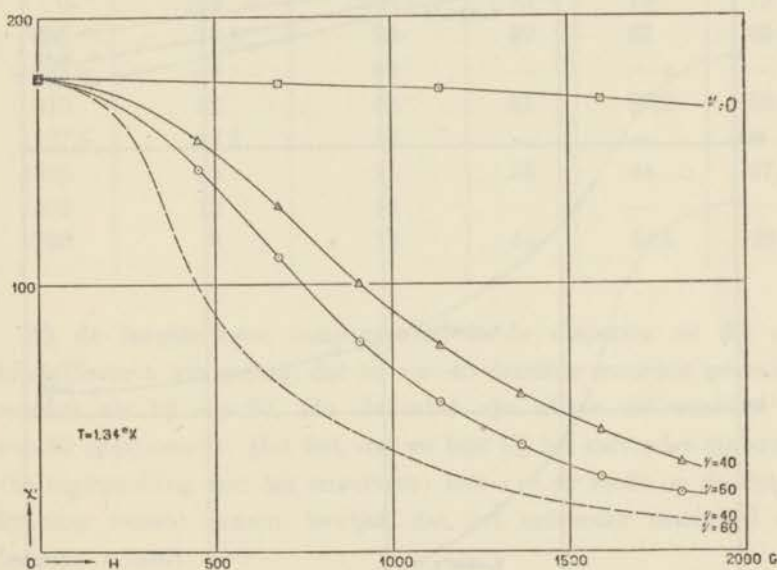


Fig. 11.

Differentieele susceptibiliteit χ' van niet-omgekristalliseerd ijzerammonium-aluin. Duidelijk merkbare dispersie; vrij korte insteltijd. (De stippellijn geeft de resultaten nadat de stof gerekristalliseerd is; het is dezelfde kromme als die van fig. 12 bij de laagste temperatuur).

physische zuiverheid belangrijk minder goed was. We vermelden hier eerst een enkel resultaat van het onderzoek van de stof in deze vorm teneinde de invloed van de physische zuiverheid te doen uitkomen. Zooals in fig. 11 te zien is, vinden we bij de laagste temperatuur, die we bereiken konden nog een zeer duidelijke dispersie, ook bij de hogere frequenties, hetgeen duidt op een vrij korte insteltijd.

Door overkristalliseeren werden nu uit hetzelfde materiaal zeer fraaie, doorzichtige kristallen verkregen en deze nader onderzocht.

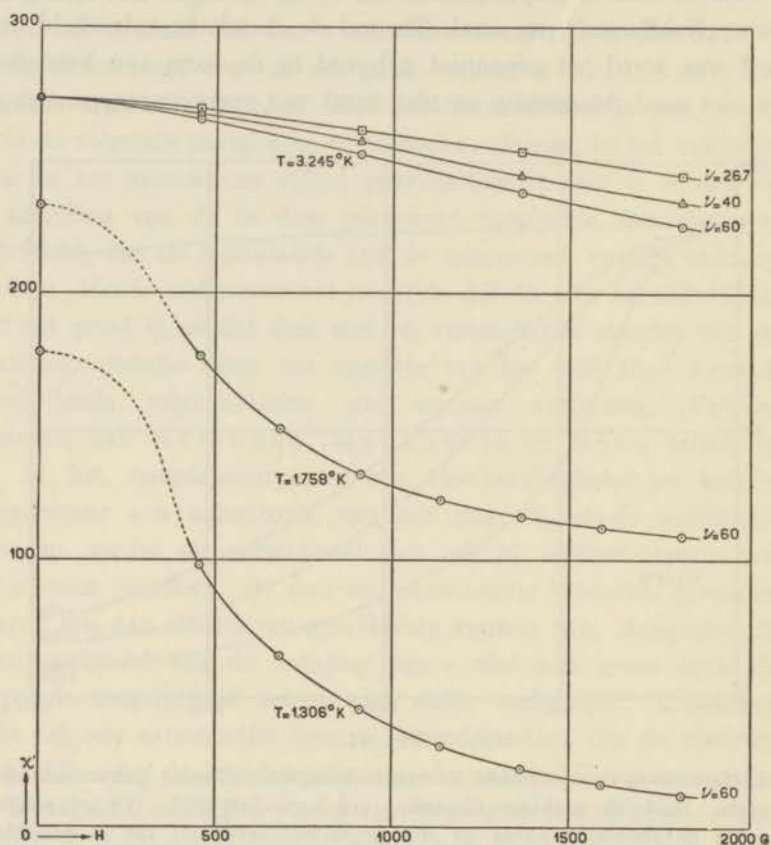


Fig. 12.

Differentieele susceptibiliteit van gerekristalliseerd ijzerammoniumaluin. Bij de laagste temperatuur is de dispersie thans zeer gering, want bij $\nu = 40$ wordt dezelfde kromme gevonden als bij $\nu = 60$.
Lange insteltijd (vgl. fig. 11).

Het verloop van de differentieele susceptibiliteit χ' onder invloed van een uitwendig veld is bij verschillende frequenties aangegeven in fig. 12 en in tabel VII.

TABEL VII.

H_0 gauss	$T = 1,30^\circ \text{K}$	$T = 1,75^\circ \text{K}$	$T = 3,24^\circ \text{K}$		
	χ' $\nu = 60$	χ' $\nu = 60$	$\nu = 27$	$\nu = 40$	$\nu = 60$
0	133	108	73	73	73
455	76,5	98	69	67	65
682,5	49	62	—	—	—
910	32	42	61	56,5	52
1137,5	22,5	30	—	—	—
1365	16	21	53	44	37,5
1592	12	16	—	—	—
1820	9	12	44	34,5	25

Bij de laagste twee temperaturen is de dispersie na dit omkristalliseeren zoo gering, dat bij $\nu = 40$ dezelfde waarden gevonden worden als bij $\nu = 60$. (In de tabel zijn alleen de waarden bij $\nu = 60$ opgenomen). Het feit, dat we hier bij het zuiverder materiaal (in tegenstelling met het onzuivere) met $\nu = 40$ reeds op de limietkromme terecht komen, bewijst, dat het zuiverder materiaal een langere τ heeft.

Hierbij moet vermeld worden, dat de onderzochte kristallen (ongeveer 2 mm groot) zich bevonden in een bolvormig glazen reservoir. De invloed van de Lorentz- en demagnetisatiecorrectie is onder deze omstandigheden binnen de grenzen van de meetfouten, zooals in tabel VIII en in fig. 13 te zien is.

In fig. 13 is n.l. uitgezet het aantal windingen n van de variabele spoel, noodig voor de compensatie, als functie van $\frac{1}{T}$ bij afwezigheid van een uitwendig magneetveld. Volgens (19) moet er dan een lineair verband bestaan tusschen n en $\frac{1}{T}$, zoolang $\beta = 0$ is.

Nadat wij in het bovenstaande hebben nagegaan welke invloed

TABEL VIII.

$T^{\circ}\text{K}$	n	$-215,5 + \frac{232}{T}$
1,30 ⁶	- 38	- 37,5
1,75 ⁸	- 83	- 83,5
2,03 ³	- 101	- 101,5
2,52 ⁶	- 124,5	- 123,5
3,02 ²	- 139	- 138,5
3,24 ⁵	- 143	- 144
3,53 ⁷	- 150	- 150
3,70 ⁸	- 152,5	- 153
4,18 ⁶	- 161	- 160,5
20,4	- 205	- 204,5

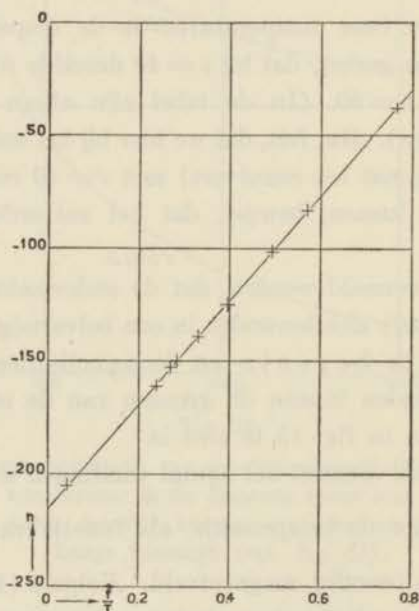


Fig. 13.

Aantal windingen van de compensatiespoel uitgezet als functie van $\frac{1}{T}$,
bij afwezigheid van een constant uitwendig veld.

de kwaliteit van het kristal op de relaxatietijd kan hebben en tevens de invloed van de Lorentz- en demagnetisatiefactoren hebben nagegaan, zullen we thans de eigenlijke resultaten van de metingen bespreken.

Wat de metingen bij de temperaturen 1.30°K en 1.75°K betreft, zullen we veronderstellen evenals bij het Gd-sulfaat, dat de frequentie $\nu = 60$ reeds zoo hoog is, dat we hier de waarde van χ'_{ad} bepalen, die door (12) gegeven is. (Immers de krommen bij

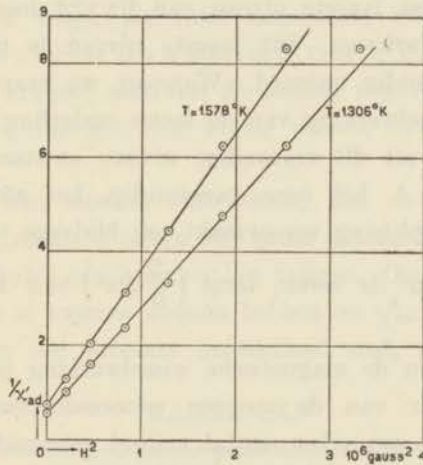


Fig. 14.

$1/\chi'$ als functie van H_0^2 bij zeer lage temperaturen.

$\nu = 40$ en $\nu = 60$ vallen samen). Deze veronderstelling wordt weer gesteund door het feit, dat $1/\chi'$ een lineaire functie van H_0^2 blijkt te zijn, zooals fig. 14 toont.

Uit de helling van de lijnen in fig. 14 vinden we voor de soortelijke warmte van het spinsysteem door toepassing van formule (12) met $\lambda = 3.33 \cdot 10^{-8} \text{ gauss}^{-2}$

$$c = \frac{a}{T^2} = \frac{2300 \pm 50}{T^2} \text{ erg/gram} = \frac{(1110 \pm 25) \cdot 10^3}{T^2} \text{ erg/gramion.}$$

Casimir, de Haas en de Klerk¹³⁾ vinden uit entropiemetingen van tweemaal omgekristalliseerd ijzeraluin $a = 2200 \pm 40$ erg/gram. De overeenstemming is bevredigend.

Volgens de theoretische berekeningen van Hebb en Purcell¹⁴⁾ geldt in het geval van ijzeraluin

$$a = \frac{2}{9} R\delta^2 + 2.40 R\mu^2 \text{ per gramion} \dots\dots\dots (21)$$

Hierin is R de gasconstante, δ is de „over-all” splitsing in graden K van het laagste niveau van Fe^{+++} door het elektrische veld van de buurionen. Dit laagste niveau is n.l. in het vrije Fe^{+++} -ion zesvoudig ontaard. Wanneer we even afzien van de magnetische wisselwerking van de ionen onderling zullen door het elektrische veld uit dit zesvoudige niveau ontstaan twee niveaus op een afstand δ , het eene tweevoudig, het andere viervoudig ontaard. Deze splitsing veroorzaakt een bijdrage tot de soortelijke warmte, die door de eerste term $\left(\frac{2}{9} R\delta^2\right)$ van formule (21) gegeven is.

Het gevolg van de magnetische wisselwerking is nu, dat op de plaats van ieder van de zoeven genoemde twee niveaus een smalle band van een zeker aantal vrijwel aaneensluitende niveaus ontstaat. De hierdoor veroorzaakte bijdrage tot de soortelijke warmte van de stof wordt bepaald door μ . Deze μ is geheel theoretisch te berekenen uit de afstand van de Fe^{+++} -ionen; volgens Hebb en Purcell¹⁴⁾ is $\mu = 0.0472^\circ\text{K}$. We vinden dan met behulp van formule (21)

$$\delta = 0.185^\circ \pm 0.004^\circ\text{K},$$

als we de onzekerheid in a op 2% schatten.

Deze a is, zoals reeds vermeld, berekend uit:

$$\chi'_{ad} = \chi_0 \frac{1}{1 + \frac{C}{a} H_0^2}, \dots\dots\dots (22)$$

wanneer we de geringe invloed van de verzadiging even buiten beschouwing laten. Volgens Kronig en Bouwkamp¹⁴⁾ zou echter boven 900 gauss gelden

$$\chi'_{ad} = \chi_0 \frac{1}{1 + \frac{C}{8/9 a_1} H_0^2},$$

waarin a_1 het deel van a is afkomstig van de Stark-splitsing, $a_1 \sim 60\%$ van a .

Wanneer we nu $a = 2250$ erg/gram, welke waarde ook uit de entropiemetingen volgt, als juist aannemen, zouden we volgens de Laer Kronig en Bouwkamp voor $1/\chi'_{ad}$ als functie van H_0^2 een rechte krijgen, waarvan de helling ongeveer 45% groter zou moeten zijn, dan die voor kleine velden, waarvoor (22) blijkbaar juist is.

We zouden dus moeten verwachten, dat de helling van de $1/\chi'$ tegen H_0^2 „rechte”, boven 900 gauss aanzienlijk zou toenemen. We zouden derhalve een kromme lijn krijgen. Om dit met grotere nauwkeurigheid te kunnen nagaan hebben we χ'_{ad} nog eens bepaald met behulp van een grotere hoeveelheid stof, nu echter in een

TABEL IX.

H_0 gauss	$T = 1,29^\circ\text{K}$	$T = 1,70^\circ\text{K}$
	χ' $\nu = 60$	χ' $\nu = 60$
0	366	279
227,5	298	226
455	190	143
682,5	117,5	87
910	78	58,5
1137,5	53	40
1365	39	29
1592	29	21,5
1820	22,5	16

langwerpig reservoir. Het resultaat is gegeven in tabel IX en fig. 15. Deze metingen zijn niet in overeenstemming met de verwachting van de Laer Kronig en Bouwkamp.

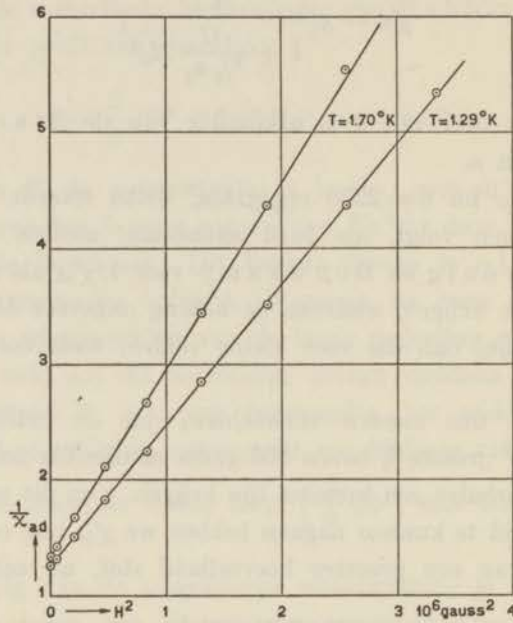


Fig. 15.

$1/\chi'$ als functie van H_0^2 .

TABEL X.

H_0 gauss	$T = 3,49 \text{ }^\circ\text{K}$		$T = 4,218 \text{ }^\circ\text{K}$	
	χ'		χ'	
	$\nu = 40$	$\nu = 60$	$\nu = 40$	$\nu = 60$
0	69	69	56	56
455	61	59,5	51	50,5
910	49	43,5	46	44
1365	38,5	31	40	35
1820	30	21	34	28

De resultaten van de metingen bij hogere temperaturen zijn samengevat in tabel X.

Uit deze gegevens hebben we de insteltijd berekend met behulp van (8). De nauwkeurigheid van deze bepaling van τ is echter slechts ongeveer 20 %, aangezien τ berekend moet worden uit de kleine verschillen, die de susceptibiliteit bij verschillende frequenties vertoont. De insteltijd neemt langzaam toe met de uitwendige veldsterkte (H_0). In een veld van 1350 gauss vinden we

τ sec	T °K
$2,5 \cdot 10^{-8}$	4,21 ^s
$3,5 \cdot 10^{-8}$	3,49

Ook hier is τ ongeveer evenredig met $1/T^2$.

3. *Chroomkaliumaluin*, $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

Op geheel analoge wijze is onderzocht het chroomaluin „Kahlbaum”, waarvan door omkristalliseeren fraaie kristallen verkregen waren²⁴). De gemiddelde diameter van de gebruikte kristallen bedroeg ongeveer 2 mm. Deze bevonden zich gedurende het onderzoek in een langwerpige glazen reservoir (diam. 3 cm, lengte 6 cm). Zooals reeds vermeld, zal tengevolge van deze vorm van het reservoir in de wet van Curie $\frac{1}{T-\beta}$ in plaats van $\frac{1}{T}$ optreden.

In ons geval zal de β echter te verwaarloozen zijn aangezien het chroomaluin een belangrijk kleinere susceptibiliteit heeft dan het ijzeraluin, welke stof reeds een geringe β vertoonde, terwijl β evenredig met de Curie-constante afneemt (zie pag. 13).

De resultaten van het onderzoek naar de differentieele susceptibiliteit χ' zijn weergegeven in tabel XI en in fig. 16.

TABEL XI.

H_0 gauss	$T=1,318^\circ\text{K}$	$T=2,006^\circ\text{K}$			$T=3,50^\circ\text{K}$		
	χ'	χ'			χ'		
	$\nu=60$	$\nu=26,7$	$\nu=40$	$\nu=60$	$\nu=26,7$	$\nu=40$	$\nu=60$
0	236	158	158	157	90	90	90
455	185	129,5	126	124	—	—	73
682,5	146	—	101	100	—	—	—
910	113	84	81	79	59	54	51
1137,5	89	—	65	62	—	—	—
1365	70	57	53	50	43	39	36
1592	57	—	44	41	—	—	—
1820	—	42	37	36	34	30	27

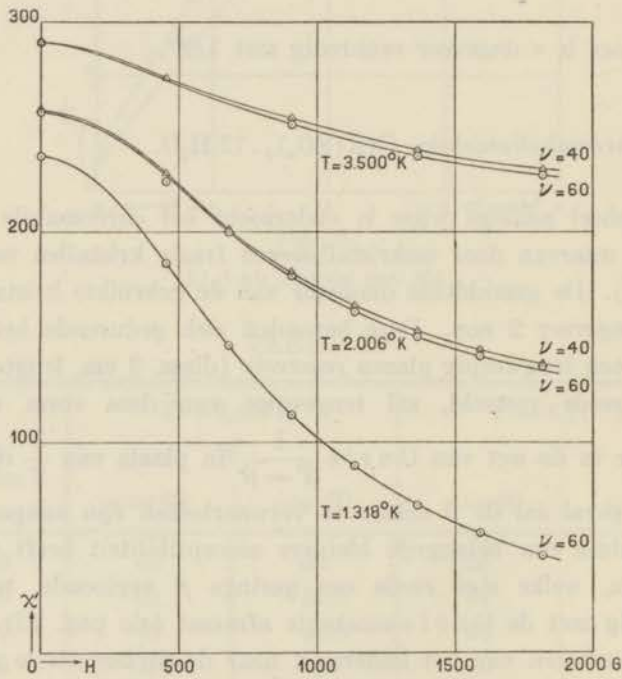


Fig. 16.

Beschouwen we eerst de resultaten bij de laagste temperatuur (1.31°K). In de tabel zijn bij deze temperatuur alleen de waarden van χ' voor $\nu = 60$ per seconde aangegeven. Het bleek echter, dat bij frequenties tusschen $\nu = 40$ en $\nu = 60$ perioden per seconde steeds dezelfde waarden voor χ' werden gevonden als die in de tabel zijn aangegeven. (Zooals vanzelf spreekt zal bij voldoende lage ν de frequentie-afhankelijkheid van χ' zich ook bij deze lage temperatuur vertoonen).

Aangezien de in de tabel aangegeven waarden van χ' bij verhooging van de frequentie (althans van ongeveer $\nu = 40$ af) niet gewijzigd worden, zullen we veronderstellen, dat we bij de temperatuur van 1.31°K de limietwaarde van χ' , χ'_{ad} zooals die uit (12) volgt, bepaald hebben. In ons geval ($\beta = 0$) wordt (12)

$$\chi'_{ad} = \frac{C}{T} \frac{1}{1 + \left(\frac{C}{a} + \frac{\lambda}{T^2}\right) H_0^2} \dots\dots\dots (12a)$$

$C = \text{Curie-constante}$, terwijl λ , zooals reeds vermeld, uit de Brillouin-functie te berekenen is ($\lambda = 1.47 \cdot 10^{-8} \text{ gauss}^{-2}$); a is de constante, die optreedt in de uitdrukking voor de soortelijke warmte van het spinsysteem $c = a/T^2$.

Dat, zooals (12a) eischt, $1/\chi'$ een lineaire functie van H_0^2 is, blijkt uit fig. 17.

Uit de helling van de rechte lijn volgt door toepassing van (12a)

$$a = 3000 \pm 75 \text{ erg/gram} = (1500 \pm 35) 10^3 \text{ erg/gramion.}$$

Uit entropiemetingen bij zeer lage temperaturen is gevonden door Casimir, de Haas en de Klerk¹⁶⁾

$$a = 3175 \text{ erg/gram. *)}$$

*) Volgens latere, ongepubliceerde metingen is deze waarde vermoedelijk wat te hoog geweest, zoodat de overeenstemming nog beter zou zijn.

De oorzaak van het verschil is misschien te zoeken in een verschil in zuiverheid van de gebruikte preparaten, hoewel bij beide onderzoeken de grootste zuiverheid is nagestreefd.

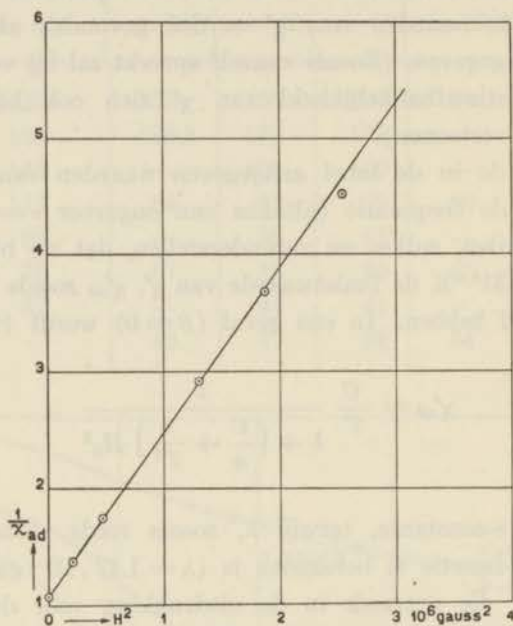


Fig. 17.

$1/\chi'$ als functie van H_0^2 .

We nemen voorlopig als waarde voor a het gemiddelde

$$a = 3075 \pm 50 \text{ erg/gram.}$$

De theoretische berekeningen van Hebb en Purcell⁴⁾ geven voor chromaluin

$$a = \frac{1}{4} R\delta^2 + 2.40 R\mu^2 \text{ per gramion} \dots\dots\dots (23)$$

Hierin is R de gasconstante; δ is de „over-all” splitsing in graden K van het laagste niveau van Cr^{+++} door het elektrische

veld van de buurionen. Dit laagste niveau is in het vrije Cr^{+++} -ion n.l. viervoudig ontaard. Indien we even afzien van de magnetische wisselwerking van de Cr^{+++} -ionen onderling, zullen door het elektrische veld uit dit viervoudige niveau ontstaan twee niveaus op een afstand δ , waarbij ieder niveau nog weer tweevoudig ontaard blijft. Deze splitsing veroorzaakt een bijdrage tot de soortelijke warmte, die door de eerste term van (23) gegeven is

$$\left(\frac{1}{4} R\delta^2\right).$$

Het gevolg van de magnetische wisselwerking is nu,

dat op de plaats van de zoeven genoemde tweevoudige niveaus een smalle band van een aantal vrijwel aaneensluitende niveaus ontstaat. Ieder deeltje van het spinsysteem bevindt zich dan op een der mogelijke niveaus, waarbij de bezetting van de niveaus van de temperatuur afhangt. De hierdoor veroorzaakte bijdrage tot de soortelijke warmte van de stof wordt bepaald door μ (formule 23). Deze μ is geheel theoretisch te berekenen uit de afstand van de Cr^{+++} -ionen; volgens Hebb en Purcell is $\mu = 0.0204^\circ\text{K}$. Uit (23) volgt dan met $a = 3075$

$$\delta = 0.262 \pm 0.005^\circ\text{K}.$$

Bij de hogere temperaturen (2.00°K en 3.50°K) bereiken we met de frequenties, die ons ten dienste stonden niet meer de limietkromme; ook in het frequentiegebied van $\nu = 40$ tot $\nu = 60$ perioden per seconde is nog een merkbare dispersie aanwezig, zooals blijkt uit het niet samenvallen van de krommen, die het verloop van de susceptibiliteit bij deze frequentie illustreeren (fig. 16). De afhankelijkheid van χ' van de frequentie is bij deze temperaturen voor te stellen door een formule van de vorm (8). Met behulp van deze formule is te bepalen de relaxatietijd τ van het spinrooster evenwicht. Deze τ blijkt slechts weinig afhankelijk te zijn van H_0 . De nauwkeurigheid van de bepaling is echter gering, n.l. slechts ongeveer 20%. De insteltijd moet n.l. bepaald worden uit het verschil in susceptibiliteit, dat de stof bij verschillende frequenties vertoont (bij gegeven temperatuur en gegeven waarde

van H_0). Aangezien dit verschil in ons geval slechts een klein deel van de susceptibiliteit zelf bedraagt is de bepaling niet zeer nauwkeurig uit te voeren. In een veld van 1350 gauss vinden we

τ sec	$T^\circ\text{K}$
7.10^{-3}	3,50
18.10^{-3}	2,00 ⁶

Ook deze resultaten wekken de indruk, dat τ misschien evenredig met $1/T^2$ zou zijn.

In latere experimenten is het gelukt de relaxatietijd met een belangrijk grootere nauwkeurigheid te bepalen. Deze experimenten zijn beschreven op pag. 71 e. v.

4. *Titaancesiumaluin*, $\text{TiCs}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

Het paramagnetisme van deze stof is afkomstig van slechts één spin per titaanion. Het gevolg hiervan is, dat het laagste niveau van dit ion tweevoudig ontaard is, welke ontaarding volgens Kramers niet door een elektrisch veld van het rooster opgeheven kan worden. Men zou kunnen vermoeden, gezien de afwezigheid van deze roosterinvloed, dat de energieoverdracht van de spin naar het rooster niet zeer snel zou kunnen zijn. Teneinde dit na te gaan is het titaanaluin op analoge wijze als de vorige stoffen onderzocht.²⁵⁾ Door de zeer geringe susceptibiliteit is de nauwkeurigheid niet groter dan 5 à 10 %.

Geconstateerd werd, dat in het heliumgebied binnen de genoemde grenzen aan de wet van Curie voldaan is, terwijl door vergelijking met de resultaten van het ijzeraluin geconcludeerd kon worden, dat althans de orde van grootte van de susceptibiliteit in overeenstemming is met de waarde, die voor één spin verwacht

moet worden. De absolute waarde van de susceptibiliteit is nog niet met zekerheid aan te geven. *)

Geen daling van de differentieele susceptibiliteit kon echter gevonden worden onder de invloed van een constant magneetveld, waarvan de grootste waarde 2000 gauss was. Hieruit volgt, dat de relaxatietijd van het spin-rooster evenwicht zeker kleiner is dan 10^{-3} sec., zelfs bij 1.2°K . Voor dit onderzoek werden kristalstukjes gebruikt, die genomen waren uit het binnenste van een groot kristal, aangezien het titaanaluijn bij kamertemperatuur onder invloed van de lucht snel verweert.

Als contrôle werd nog een ander experiment uitgevoerd, waarbij echter het titaanaluijn niet meer in rechtstreeksch contact met vloeibaar helium was, doch zich bevond in een dichtgesmolten glazen reservoir. In dit reservoir bevond zich ook een zeer geringe hoeveelheid heliumgas. Deze geringe hoeveelheid gas bewerkstelligt een traag werkend warmtecontact tusschen het kristalrooster en de heliumvloeistof.

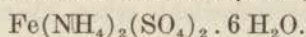
Op deze wijze is het mogelijk om kunstmatig vertragingverschijnselen in de instelling van het magnetisch moment te doen ontstaan, met een daling van de susceptibiliteit als gevolg. Want, zooals reeds op pag. 44 uiteengezet werd, een susceptibiliteitsdaling kan niet alleen veroorzaakt worden door een trage energieoverdracht tusschen spinsysteem en roostertrillingen doch, bij gunstig spin-rooster contact, evenzeer door een traag rooster-helium contact. Bij de experimenten met dit kunstmatig vertraagde rooster-helium contact werd nu ook een daling van de susceptibili-

*) Reeds is in het Kamerlingh Onnes laboratorium een begin gemaakt met het onderzoek van de susceptibiliteit van het titaancesiumaluijn. Het bleek echter uiterst moeilijk te zijn om betrouwbare gegevens te verkrijgen, niet alleen vanwege de geringe waarde van de susceptibiliteit doch vooral tengevolge van het feit, dat het titaanaluijn zeer snel verweert. Hierdoor was het nog niet mogelijk met verschillende preparaten van deze stof nauwkeurig overeenstemmende resultaten te verkrijgen.

Het titaanaluijn schijnt echter geen zuivere „één-spinner“ te zijn. Zie de Laer Kronig²³⁾.

teit geconstateerd. De afwezigheid van deze daling in het eerste experiment wijst dus zoowel op een goed spin-rooster als op een goed rooster-helium contact.

5. *Ferroammoniumsulfaat (Mohrs zout),*



Eveneens met negatief resultaat is het Mohrs zout onderzocht. In tegenstelling met de bovengenoemde stoffen, die bij het onderzoek geplaatst werden in een uitwendig veld van maximaal 2200 gauss, is Mohrs zout onderzocht tot ongeveer 5500 gauss, waarbij echter nog steeds geen vertragingverschijnselen gevonden werden. De hoge veldsterkte werd verkregen met een ijzervrije, met water gekoelde, solenoïde ons door Prof. Keesom welwillend in bruikleen afgestaan. Deze solenoïde gaf over een hoogte van 20 cm een homogeen verticaal veld in een gebied ter breedte van 5 cm (afwijking van de homogeniteit minder dan 1%). De veldsterkte bedroeg 22.5 gauss/A. De waterkoeling was zoodanig, dat een stroom van 400 A, gedurende vijf minuten gebruikt, een nog niet te groote temperatuurstijging van de windingen deed ontstaan, zoodat een veld van 9000 gauss opgewekt zou kunnen worden.

Het bovengenoemde negatieve resultaat van het onderzoek kan zoo opgevat worden, dat in Mohrs zout, evenals in het titaanaluin de energie-overdracht van het spinsysteem naar de roostertrillingen aanzienlijk sneller is dan in gadolijnumsulfaat, ijzeraluin of chroomaluin. Het is echter ook denkbaar, dat een eventueel bestaande relaxatie eerst bij veel hogere velden merkbaar zal worden. Dit geval zal optreden, wanneer de beschouwde stof een zeer groote spin soortelijke warmte vertoont, waardoor de susceptibiliteitsdalingen tengevolge van relaxatie in de gebruikte velden te klein blijven om geconstateerd te kunnen worden. De soortelijke warmte van Mohrs zout is echter niet bekend.

Hier dient nog vermeld, dat de susceptibiliteit niet, zooals in de drie zoojuist genoemde stoffen, gegeven is door de wet van Curie,

maar door $\chi = C/T + 3$ (wet van Curie—Weiss). Deze eigenschap was reeds bekend in het temperatuurinterval van $300^{\circ}\text{K} - 14^{\circ}\text{K}$, maar bleek zeker nog tot ongeveer 3°K op te gaan.

6. *Voorloopige metingen over het verband tusschen het reële en het imaginaire deel van de differentieele susceptibiliteit.*

In het voorafgaande is er reeds op gewezen, dat de bepaling van χ'' meer moeilijkheden met zich meebrengt dan de bepaling van χ' . Dit is een gevolg van het feit, dat de veldspoel, die het kleine periodieke veld levert, in het metaal van de omringende groote solenoïde wervelstromen induceert. Deze wervelstromen geven in het gebied binnen de veldspoel een magneetveld, dat ongeveer 90° in phase verschoven is ten opzichte van het oorspronkelijke veld. Nu bevindt zich, zooals bekend, buitenom de veldspoel de secundaire spoel. Om de hierin opgewekte spanning te compenseeren zal, ook zonder dat in de veldspoel een paramagnetische stof aanwezig is, reeds een zeker stuk CD van de sleepdraad noodig zijn, zie fig. 6. Het bleek, dat na het aanbrengen van de stof in de veldspoel slechts een geringe wijziging in de lengte van het gebruikte draadstuk noodzakelijk was om opnieuw de compensatie te bereiken. (Afgezien van een wijziging in het aantal windingen van de aftakbare spoel). Nu moet, zooals reeds uiteengezet is, χ'' berekend worden uit de door de stof veroorzaakte wijziging in de lengte van het gebruikte stuk van de sleepdraad.

Aangezien deze wijziging relatief slechts gering bleek te zijn, is de bepaling van χ'' niet zeer nauwkeurig. Om de nauwkeurigheid te verbeteren moet een veldspoel gebruikt worden, die zoo min mogelijk inductiestroom opwekt in naburige geleiders, en toch niet een te geringe veldsterkte binnen de spoel geeft.

Prof. H. B. G. Casimir was zoo vriendelijk mij een door hem vervaardigde veldspoel in bruikleen af te staan, die de genoemde eigenschap vertoonde, en mij tevens in de gelegenheid te stellen op de door hem geconstrueerde wederkeerige-inductiebrug eenige metingen uit te voeren.

Deze brug vertoonde geen essentiële verschillen met de in hoofdstuk III beschrevene. De stroombron echter was nu een Philips toongenerator met een lineaire versterker, terwijl als nul-instrument een stembare vibratiegalvanometer gebruikt werd, die op een tweede lineaire versterker aangesloten was.

De bovengenoemde veldspoel bestaat uit twee even lange coaxiale solenoïdes op glas gewikkeld, waarvan de eene zich buitenom de andere bevindt. De binnenste heeft tweemaal zo veel windingen per cm als de buitenste, terwijl het oppervlak van de doorsnede half zoo groot is als dat van de buitenste. De solenoïdes worden in serie door de wisselstroom doorlopen; ze zijn echter zoo geschakeld, dat het magneetveld van de eene tegengesteld is aan dat van de andere. Binnen de binnenste spoel zal dan toch een resulterend veld optreden; buiten de spoelen is het veld echter zeer veel zwakker dan het veld, dat ieder der solenoïdes apart zou geven, aangezien de beschreven combinatie geen resulterend dipoolmoment heeft. Het dipoolveld is echter de belangrijkste bijdrage tot het veld buiten een solenoïde; is dit veld gecompenseerd, dan is de rest slechts een gering deel van het oorspronkelijke veld.

Het is nu duidelijk, dat een spoel van de beschreven soort slechts weinig wervelstroomen kan induceeren in nabije geleiders, waardoor de bepaling van χ'' aanzienlijk verbeterd kon worden.

Met de beschreven apparatuur zijn nu voorloopige metingen gedaan ter bepaling van χ' en χ'' van chroomaluin bij lage temperatuur. Deze metingen zijn op dezelfde wijze als de vroeger beschrevene uitgevoerd.

De resultaten zijn samengevat in de tabellen XII, XIII en XIV, waar χ' en χ'' in willekeurige eenheden zijn uitgedrukt. Voor het verkrijgen van het constante veld is ook hier de reeds genoemde solenoïde (zie pag. 70) in bruikleen afgestaan.

Met behulp van deze gegevens is volgens de op pag. 21 beschreven wijze fig. 18 geteekend. Horizontaal is χ' afgezet, verticaal χ'' . Bij ieder punt is in een afgerond getal de frequentie aangegeven waarbij de geteekende combinatie (χ' , χ'') optreedt.

TABEL XII.

		$H_c = 465 G$		$T = 2,06^\circ K$		
ν	ω	χ'	$\frac{\chi' - \chi'_{ad}}{\chi' - 3,99}$	χ''	$\frac{\chi''}{\chi' - \chi'_{ad}} = tg \psi$	$\frac{tg \psi}{\omega} = \tau$ sec.
10,0	62,8	5,05	1,06	0,20 ⁵	0,19 ³	3,0 ⁸ .10 ⁻³
16,66	104,8	4,97	0,98	0,32 ⁸	0,33 ⁴	3,2 ⁰
25,0	157	4,86	0,87	0,44 ⁴	0,51 ⁰	3,2 ⁵
42,6	268	4,62	0,63	0,54 ³	0,86 ¹	3,2 ¹
64,0	402	4,40	0,41	0,53 ⁸	1,3 ¹	3,2 ⁶
85,3	536	4,27	0,28	0,48 ⁴	1,7 ³	3,2 ³
102,4	644	4,19	0,20	0,44 ⁵	2,2 ²	3,1 ⁴

TABEL XIII.

		$H_c = 785 G$		$T = 2,06^\circ K$		
ν	ω	χ'	$\frac{\chi' - \chi'_{ad}}{\chi' - 2,74}$	χ''	$\frac{\chi''}{\chi' - \chi'_{ad}} = tg \psi$	$\frac{tg \psi}{\omega} = \tau$ sec.
12,5	78,5	4,79	2,05	0,58	0,28 ³	3,6 ⁰ .10 ⁻³
16,66	104,8	4,66	1,92	0,76	0,39 ⁶	3,7 ⁸
25,0	157	4,40	1,66	0,97 ⁵	0,58 ⁷	3,7 ⁴
42,6	268	3,87	1,13	1,12 ⁵	0,99 ⁵	3,7 ²
64,0	402	3,44	0,70	1,04	1,4 ⁰	3,7 ⁰
85,3	536	3,21	0,47	0,90	1,9 ¹	3,5 ⁸
102,4	644	3,08	0,34	0,81	2,3 ³	3,7 ⁰

Zoals de in hoofdstuk I beschreven theorie verlangt, loopen de meetpunten bij toenemende frequentie over een halve cirkel van χ'_{is} naar χ'_{ad} en wel is het steeds zoo, dat $tg \psi = \omega \tau = 2 \pi \nu \tau$. De hoek ψ (zie pag. 21) is in fig. 18 voor een der punten aangegeven, evenals de susceptibiliteitsvector. Geteekend is steeds die

TABEL XIV.

		$H_0 = 1125 \text{ G}$		$T = 2,06^\circ \text{K}$		
ν	ω	χ'	$\frac{\chi' - \chi'_{ad}}{\chi' - 1,88}$	χ''	$\frac{\chi''}{\chi' - \chi'_{ad}} = \text{tg } \psi$	$\frac{\text{tg } \psi}{\omega} = \tau$ sec.
16,66	104,8	4,38	2,50	1,21	0,48 ⁴	$4,6 \cdot 10^{-3}$
25,0	157	3,93	2,05	1,47	0,71 ⁶	4,5 ⁶
42,6	268	3,14	1,26	1,54	1,22	4,5 ⁶
64,0	402	2,61	0,73	1,32	1,81	4,5 ⁰
85,3	536	2,34	0,46	1,11	2,4 ¹	4,5 ⁰
102,4	644	2,21	0,33	0,97 ⁸	2,9 ⁷	4,6 ⁰

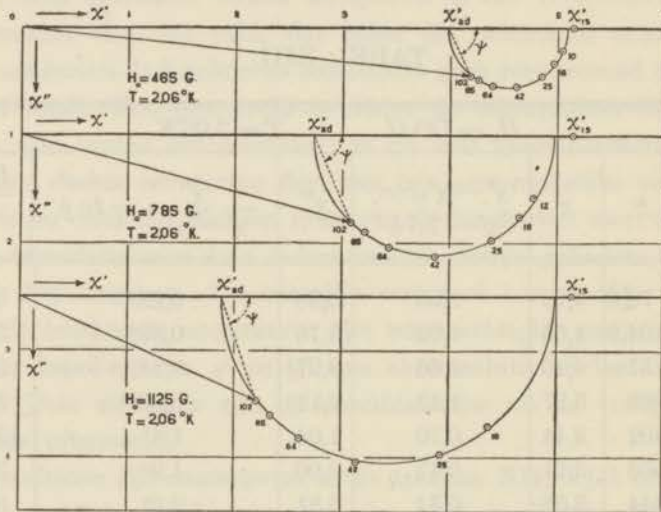


Fig. 18.

Reële en imaginaire deel van de differentieële susceptibiliteit van chromalun. De frequenties zijn in afgeronde getallen bij de meetpunten aangegeven. Voor de hoogste frequentie is de susceptibiliteitsvector getekend. De getallen bij de verticale as gelden slechts voor de bovenste kromme, voor de beide andere moeten deze verminderd worden met 1 resp. 2.5.

cirkel, die in verband met de ligging van de meetpunten als de gunstigste moet worden beschouwd. De waarden van $tg \psi$ en van τ zijn eveneens in de tabellen XII, XIII en XIV vermeld.

Op een kleine afwijking moet nog gewezen worden. Zooals in fig. 18 te zien is, gaat de geteekende cirkel niet precies door het punt χ'_{18} , hoewel de theorie dit verlangt. Het komt ons voor, dat deze geringe afwijking als een bijkomstigheid moet worden opgevat en niet als een eigenschap van het relaxatieverschijnsel. (De afwijking zou o.a. veroorzaakt kunnen zijn door een geringe verontreiniging met zeer fijn verdeeld ijzer, ijzerstof, wat zich als paramagnetisch kan voordoen, doch onder invloed van het uitwendige veld gedeeltelijk verzadigd wordt). Deze kwestie moet echter door een nader onderzoek uitgemaakt worden. Voorts is de waarde van de insteltijd korter dan bij het op pag. 63 besproken materiaal, zoodat het hier gebruikte chroomaluin vermoedelijk wat onzuiverder is geweest.

Analoge resultaten zijn voor ijzeraluin gevonden. De conclusie lijkt ons dan ook gewettigd, dat een beschrijving volgens de in hoofdstuk I besproken theorie althans een zeer goede benadering geeft van de paramagnetische relaxatieverschijnselen.

Slotbeschouwing.

De hier besproken, positieve zoowel als negatieve, resultaten van het onderzoek naar de paramagnetische relaxatie zijn in overeenstemming, zoowel met de verwachtingen van de theorie van de Laer Kronig¹⁵⁾ als met de conclusies uit de thermodynamische beschouwingen, zooals die in hoofdstuk I uiteengezet zijn. Wat de thermodynamische beschouwingen betreft is dit reeds bij de bespreking van de onderzochte stoffen gebleken; bezien we daarom nog de verwachtingen uit de theorie van Kronig.

Volgens de Laer Kronig is een aanzienlijke relaxatietijd slechts te verwachten in stoffen, waarin het paramagnetisch ion de eigenschap bezit, dat het laagste baanniveau en het eerstvolgende baanniveau een zeer groote afstand hebben (10^4 à 10^5 cm⁻¹).

Volgens de berekeningen van van Vleck²⁷⁾ en zijn medewerkers is dit het geval in de onderzochte zouten van Gd^{+++} , Fe^{+++} , Cr^{+++} . In deze stoffen is de bijdrage van het baanmagnetisme tot de susceptibiliteit dan ook niet te merken; het zijn „spin-only” stoffen.

In het Ti^{+++} en in het Fe^{++} is de afstand van het laagste tot eerstvolgend baanniveau echter aanzienlijk kleiner ($\leq 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Hiermee is geheel in overeenstemming het feit, dat in het frequentiegebied, waar in de zouten van de eerstgenoemde drie ionen aanzienlijke vertragingverschijnselen werden gevonden, in zouten van de andere twee geen effect geconstateerd kon worden. In hoeverre echter deze resultaten nog een andere verklaring zouden kunnen hebben is reeds ter sprake gekomen in het geval van het Mohrs zout; in het volgend hoofdstuk zal hier nog op teruggekomen worden.

Ten slotte kan uit de gegevens van dit hoofdstuk nog een interessante conclusie getrokken worden in verband met de experimenten over het bereiken van zeer lage temperaturen door adiabatische demagnetisatie van paramagnetische zouten. Op grond van hun in hoofdstuk I genoemde berekeningen meenden Heitler en Teller, dat de vrij lange insteltijden van het spin-rooster evenwicht bij deze experimenten moeilijkheden zouden meebrengen. Volgens deze berekeningen n.l. moet τ zeer snel toenemen bij het afzetten van het veld en dus bij dalende temperatuur. Op grond hiervan verwachtten zij, dat in een gedemagnetiseerd kristal eerst na zeer merkbare tijd het evenwicht tusschen de roostertrillingen en het afgekoelde spinsysteem zou ontstaan. Hoewel nu de gevonden relaxatietijden aanzienlijk korter zijn dan door Heitler en Teller verwacht werd, zou men nog steeds kunnen meenen, dat hun conclusie juist bleef, aangezien de relaxatie-experimenten er op wijzen, dat inderdaad τ bij dalende temperatuur vrij sterk toeneemt. Casimir²¹⁾ echter heeft aangetoond, dat de rede-neering van Heitler en Teller onjuist is.

Zoals reeds vermeld, moet n.l. wel in het oog gehouden worden,

dat de experimenteel gevonden en ook de theoretisch berekende relaxatietijden gelden voor het spin-rooster evenwicht, wanneer het rooster op constante temperatuur gehouden wordt. Deze voorwaarde is door Heitler en Teller in de zooeven genoemde redeneering over het hoofd gezien. Nu is bij de demagnetisatie experimenten het zoutkristal geïsoleerd en staat dus niet in contact met een groot warmtereservoir van constante temperatuur. Het gevolg hiervan is, dat voor de insteltijd van het spin-rooster evenwicht onder deze omstandigheden, volgens berekening van Casimir, geldt

$$\tau = \tau_{\infty} \frac{c_r}{c_r + c_H} \dots\dots\dots (24)$$

Hierin is τ_{∞} de insteltijd, die optreedt wanneer het rooster gekoppeld is met een (∞ groot) warmtereservoir.

c_r = soortelijke warmte afkomstig van de roostertrillingen (= bT^3),

c_H = soortelijke warmte van het spinsysteem in een uitwendig magneetveld H (= $c(H)/T^2$ voor niet te lage temperaturen).

De uitdrukking $\frac{c_r}{c_r + c_H}$ is dus ongeveer evenredig met T^5 .

Aangezien de experimentele gegevens doen verwachten, dat τ_{∞} met $1/T^2$ à $1/T^3$ zal toenemen, moet uit (24) geconcludeerd worden, dat τ bij dalende temperatuur sterk zal afnemen (evenredig met T^3 à T^2 , zoolang T niet te laag is). Deze conclusie is dus juist tegengesteld aan die waartoe Heitler en Teller kwamen.

De hier vermelde redeneering geldt voor het ideale geval van een geheel geïsoleerde stof. In de praktijk zal er echter steeds een geringe warmtetoevoer zijn, die de temperatuur van het rooster zal verhoogen, tenzij de warmteoverdracht naar het spinsysteem voldoende snel is om het „warmtelek” te compenseeren. Het is de vraag of, in verband met de in de praktijk te bereiken isolatie, deze warmteoverdracht snel genoeg gaat.

Niettemin mag in verband met de relaxatiemetingen geconcludeerd worden, dat althans in het ideale geval de door adiabatische

demagnetiseering bereikte zeer lage temperaturen niet alleen voor het spinsysteem, maar ook voor de roostertrillingen gelden, gezien de korte insteltijd van het spin-rooster evenwicht, die bij het genoemde proces verwacht moet worden.

Natuurlijk moet wel verwacht worden, dat er een gebied van uiterst lage temperaturen is, waar de hier vermelde redeneering niet meer opgaat en waar het verband tusschen de spin- en de roostertemperatuur ook in het geval van volledige isolatie, vooralsnog in het midden gelaten moet worden.

HOOFDSTUK V.

BESPREKING VAN EENIGE VERWANTE ONDERZOEKINGEN.

De eerste onderzoekingen over de paramagnetische vertragingverschijnselen zijn, zooals reeds vermeld, verricht door Gorter¹⁹⁾. Zijn experimenten hadden aanvankelijk ten doel de relaxatie in het spinsysteem zelf te onderzoeken. Bepaald werd de warmteontwikkeling in de te onderzoeken stof onder invloed van een zeer hoogfrequent magneetveld ($\nu = 2 \cdot 10^7$), zonder dat de stof zich bovendien nog in een constant veld bevond. In overeenstemming met de theoretische beschouwingen van Waller¹⁾ werd een insteltijd van de orde 10^{-10} sec. gevonden, die slechts weinig met de temperatuur veranderde.

In aansluiting hierop zijn door Gorter en door zijn medewerkers Brons en Teunissen²⁰⁾ uitvoerige onderzoekingen verricht over het spin-rooster evenwicht. Deze experimenten zijn uitgevoerd in hetzelfde gebied van uitwendige veldsterkten als de onze, echter bij temperaturen bereikbaar met vloeibare stikstof (omstreeks 75°K), waardoor de toegepaste frequenties aanzienlijk hooger moesten zijn dan de onze ($\nu \sim 10^6$). De relaxatietijden zijn hier van de orde 10^{-7} à 10^{-8} sec.

De genoemde auteurs hebben een groot aantal paramagnetische zouten onderzocht, waarin het paramagnetisch ion een ion van de ijzergroep is. Ieder ion van de ijzergroep is in een of meer verbindingen onderzocht, waaronder ook de in het voorafgaande besproken verbindingen voorkwamen. Van de meeste stoffen werd alleen het reële deel van de susceptibiliteit bepaald met behulp

van zelfinductie metingen; van enkele ook het imaginaire deel en wel door bepaling van de warmteontwikkeling in de stof.

Hun onderzoek is een belangrijke steun voor de theorie van Kronig, waaruit, zooals reeds vermeld, volgt dat in verbindingen, die een ion bevatten waarin een geringe afstand tussehen laagste en eerstvolgende baanniveau optreedt, de relaxatietijd veel geringer zal zijn dan voor het geval van een ion, waarin de genoemde afstand groot is.

Ook bij de hier beschouwde temperaturen werd dan ook gevonden, dat in het frequentiegebied, waarin voor ijzeraluin en chromaluin aanzienlijke vertragingverschijnselen werden geconstateerd het titaanaluin en het Mohrs zout deze verschijnselen niet vertoonden, hetgeen geheel in overeenstemming is met de hierboven besproken resultaten. Er dient echter op gewezen te worden, dat de afwezigheid van relaxatieverschijnselen in de laatstgenoemde stoffen slechts schijnbaar zou kunnen zijn. Wanneer n.l. de stof een zeer groote spin soortelijke warmte vertoont zal dit het constateeren van een eventueel aanwezige relaxatie zeer bemoeilijken, zooals bij de bespreking van Mohrs zout reeds is vermeld. Een bepaling van de soortelijke warmte van die stoffen, waarin geen relaxatieverschijnselen geconstateerd zijn, is dus steeds zeer gewenscht.

Het is voorts merkwaardig, dat het gevonden verloop van χ' en van χ'' in de stoffen, waarin relaxatie geconstateerd kon worden, beschreven kon worden met behulp van (8) en (9), zoodat het verloop geheel analoog is aan dat bij lagere temperaturen. In het bijzonder is de gevonden limietwaarde van de susceptibiliteit, χ'_{ad} , dezelfde functie van H_0 als in het gebied van de heliumtemperaturen gevonden werd, iets wat op grond van de in hoofdstuk I besproken theorie ook verwacht moest worden.

Het schijnt dus, dat deze theorie in een groot temperatuurgebied een behoorlijke beschrijving geeft van de invloed van de paramagnetische vertragingverschijnselen op de differentieele susceptibiliteit.

Zoals uiteengezet is, kan uit χ'_{ad} de soortelijke warmte van het spinsysteem $c = a/T^2$ berekend worden. Dit is door Gorter, Brons en Teunissen dan ook uitgevoerd. Het bleek, dat de door ons gevonden waarden van a behoorlijk in overeenstemming zijn met hun resultaten. Opmerkelijk is hierbij, dat deze spin soortelijke warmte uit de relaxatiemetingen nauwkeurig bepaald kon worden ondanks het feit, dat bij de hoge temperatuur waarbij de experimenten uitgevoerd werden, deze spin soortelijke warmte minder dan een millioenste deel van de totale soortelijke warmte van de stof is.

Aan het einde van dit proefschrift spreek ik gaarne mijn dank uit aan het technisch personeel van het Kamerlingh Onnes laboratorium voor hun deskundige medewerking bij de voorbereiding en de uitvoering van de experimenten.

SUMMARY.

This thesis deals with experiments on paramagnetic relaxation phenomena carried out in the temperature range of liquid helium. The relaxation effect (which has been first found by Gorter¹⁰) at liquid nitrogen temperatures), has been investigated as follows. A paramagnetic substance is placed in a constant magnetic field, superimposed on which is a small oscillating field. Both fields have the same direction. Consequently

$$H = H_0 + h e^{i\omega t}.$$

In the field H the substance will obtain a magnetic moment given by

$$\sigma = \sigma_0 + \chi h e^{i\omega t}.$$

At very low frequencies the differential susceptibility χ is real, but as soon as, at sufficiently high frequencies, the periodic part of the moment lags behind the periodic part of the field (i. e. as soon as relaxation phenomena occur) χ remains real no longer but becomes a complex number. Consequently we may write $\chi = \chi' - i\chi''$. Now the relaxation phenomenon is studied from measurements of χ' and χ'' .

Supposing that the cause of the relaxation phenomena is a slow energy transfer from the spin system to the lattice vibrations, and supposing further that this transfer is proportional to the temperature difference of these two systems, the following expressions have been derived⁷):

$$\chi' = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H} \right)_{T_0} \left[A(H_0) + \{ 1 - A(H_0) \} \frac{1}{1 + \tau^2 \omega^2} \right],$$

$$\chi'' = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial H} \right)_{T_0} \{ 1 - A(H_0) \} \frac{\tau \omega}{1 + \tau^2 \omega^2} \dots \dots \dots (25)$$

Neglecting saturation effects, $A(H_0)$ is given by

$$A(H_0) = \frac{1}{1 + \frac{C}{a} H_0^2}.$$

Here C is the Curie constant and a the constant in the formula for the specific heat of the spin system $c = a/T^2$. The lattice has been kept at a constant temperature T_0 by bringing the substance in direct contact with liquid helium.

The value of the relaxation time τ , which is left indeterminate in the formulae mentioned just now, may be calculated by making special assumptions about the mechanism of the spin-lattice coupling. Calculations of this kind have been first carried out by Waller¹⁾, and afterwards by Heitler and Teller²⁾, Fierz¹⁷⁾, de Laer Kronig¹⁵⁾; the agreement with experiment, however, is not satisfactory.

In order to check formula (25), χ' and χ'' have been determined with a mutual inductance bridge. The following substances have in this way been investigated^{22) 24) 25)}: $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$, $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$, $CrK(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$, $TiCs(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$.

In the first three substances relaxation phenomena have been observed in the frequency interval used (10 — 60 cycles per second), the susceptibility being in good accord with (25). In the same frequency interval, however, no relaxation has been observed in the other two substances. This fact is in agreement with the calculations of Kronig mentioned above, Kronig expecting in these two substances a much smaller value of τ than in the other three.

Further the results obtained by Gorter and his collaborators²⁰⁾

in the temperature region of liquid nitrogen have been discussed. Their results may be represented also by a formula of the form (25); the values of τ , however, are considerably smaller under these circumstances. The values of a , on the contrary, computed from relaxation measurements in the nitrogen range are the same as those found in the helium range; moreover, these data are in agreement with determinations of the specific heat of the spin system which have been carried out in an entirely different way.

From the results mentioned the conclusion seems justified that in the temperature range from 1°K—80°K formula (25) gives a satisfactory description of the influence of paramagnetic relaxation on the susceptibility of the substances investigated.

LITERATUUR.

1. I. Waller, Z. Phys. 79, 370, 1932.
2. W. Heitler and E. Teller, Proc. Roy. Soc. London A 155, 629, 1936.
3. J. H. van Vleck, J. Chem. Phys. 5, 320, 1937.
4. M. H. Hebb and E. M. Purcell, J. Chem. Phys. 5, 338, 1937.
5. W. H. Keesom, Commun. *) Suppl. No. 32a en 32b.
6. F. Bloch, Hb. d. Radiol. VI, II, 378, 1933.
P. Debye, Hb. d. Radiol. VI, 742, 1925.
E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. London A 155, 49, 70, 1936.
E. C. Stoner, Phil. Mag. 23, 833, 1937.
A. D. Fokker, Physica, 's-Grav. 6, 791, 1939.
7. H. B. G. Casimir and F. K. du Pré, Physica, 's-Grav. 5, 507, 1938;
Commun. Suppl. No. 85a.
8. R. de L. Kronig and C. J. Bouwkamp, Physica, 's-Grav. 5, 521, 1938.
9. P. Debye, Phys. Z. 39, 616, 1938.
10. P. Debye, Polare Molekeln, Leipzig 1929.
11. W. J. de Haas and F. K. du Pré, Physica, 's-Grav. 5, 501, 1938;
Commun. No. 253a.
12. C. W. Clark and W. H. Keesom, Physica, 's-Grav. 2, 1075, 1935;
Commun. No. 240a.
13. H. B. G. Casimir, W. J. de Haas and D. de Klerk, Physica,
's-Grav. 6, 241, 1939; Commun. No. 256a.
14. R. de L. Kronig and C. J. Bouwkamp, Physica, 's-Grav. 6, 290,
1939.
15. R. de L. Kronig, Physica, 's-Grav. 6, 33, 1939.
16. H. B. G. Casimir, W. J. de Haas and D. de Klerk, Physica,
's-Grav. 6, 365, 1939; Commun. No. 256c.
17. M. Fierz, Physica, 's-Grav. 5, 433, 1938.
18. H. N. V. Temperley, Proc. Cambr. Phil. Soc. 35, 256, 1939.
19. C. J. Gorter, Physica, 's-Grav. 3, 503, 1006, 1936; Commun. No. 241e.

*) Commun. beteekent Communications from the Kamerlingh Onnes Laboratory of the University of Leiden.

20. Voor uitvoerige literatuuropgave zie:
F. Brons, Proefschrift, Groningen, 1938.
P. Teunissen, Proefschrift, Groningen, 1939.
P. Teunissen and C. J. Gorter, *Physica*, 's-Grav. 6, 1113, 1939
en 7, 33, 1940.
 21. H. B. G. Casimir, *Physica*, 's-Grav. 6, 150, 1939; *Commun. Suppl.*
No. 85c.
 22. W. J. de Haas and F. K. du Pré, *Physica*, 's-Grav. 6, 705, 1939;
Commun. No. 258a.
 23. W. F. Giaouque and D. P. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* 57,
1175, 1935; D. P. MacDougall and W. F. Giaouque, *J. Am.*
Chem. Soc. 58, 1032, 1936.
 24. F. K. du Pré, *Physica*, 's-Grav. 7, 79, 1940; *Commun. No.* 258c.
 25. W. J. de Haas and F. K. du Pré, *Physica*, 's-Grav. 5, 969, 1938;
Commun. No. 253c.
 26. H. B. G. Casimir, *Rapport à la Réunion sur le Magnétisme, Stras-*
bourg, 1939.
 27. J. H. van Vleck, *Phys. Rev.* 41, 208, 1932;
R. Schlapp and W. G. Penney, *Phys. Rev.* 42, 666, 1932.
 28. N. Kúrti and F. Simon, *Proc. Roy. Soc. London A* 152, 21, 1935.
 29. C. J. Gorter and R. de L. Kronig, *Physica*, 's-Grav. 3, 503, 1009,
1936; R. de L. Kronig, *Physica*, 's-Grav. 5, 65, 1938.
 30. L. S. Ornstein, *Physica*, 's-Grav. 7, 205, 1940.
 31. H. Dänzer, *Phys. Z.* 40, 557, 1939.
 32. K. S. Krishnan, A. Mookherji and A. Bose, *Phil. Trans. Roy.*
Soc. London A 238, 133, 1939.
-

STELLINGEN.

STELLINGEN.

1. The
2.
3.
4.
5.
6.
7.
8.
9.
10.
11.
12.
13.
14.
15.
16.
17.
18.
19.
20.
21.
22.
23.
24.
25.
26.
27.
28.
29.
30.
31.
32.
33.
34.
35.
36.
37.
38.
39.
40.
41.
42.
43.
44.
45.
46.
47.
48.
49.
50.

UNIVERSITY

STELLINGEN.

I.

De paramagnetische spin-rooster relaxatieverschijnselen zijn zeer analoog aan de ultrasone relaxatieverschijnselen in meeratomige gassen. Deze analogie gaat zoover, dat de door Casimir gegeven formules voor het magnetische geval (na vervanging van H door P en van M door $-V$) eveneens een juiste beschrijving geven van de acoustische relaxatieverschijnselen.

H. B. G. Casimir, *Physica*, 's-Grav. 6, 156, 1939.
R. de L. Kronig, *Phys. Z.* 39, 823, 1938.

II.

De meening van Wall, dat de resultaten van zijn experimenten in strijd zouden zijn met de klassieke theorie van het electro-magnetisme, berust op een onjuiste toepassing van deze theorie.

T. F. Wall, *Nature* 142, 1039, 1938.

III.

Het verloop van de geluidsnelheid tengevolge van acoustische relaxatie in een meeratomig gas kan goed voorgesteld worden door

$$V^2 = \frac{P}{\rho} \left(1 + R \frac{C_0 + C_\infty \omega^2 \beta^2}{C_0^2 + C_\infty^2 \omega^2 \beta^2} \right).$$

Hierin is C_0 de soortelijke warmte bij constant volume en $C_0 - C_\infty$ het deel van de soortelijke warmte afkomstig van de vibratie-energie; de constante β wordt gewoonlijk de relaxatietijd genoemd.

De meening van Grossmann, dat β de tijd is, waarin een

oorspronkelijk bestaand „temperatuurverschil” tussehen de vibratie- en de overige vrijheidsgraden tot op $1/e$ -de deel gedaald zal zijn, zal waarschijnlijk slechts in een zeer bijzonder geval juist zijn.

E. Grossmann, Handbuch der Experimentalphysik 17, 506, 1934.

IV.

De afleiding, die Henry geeft van de in de vorige stelling vermelde formule voor de geluidsnelheid, is onjuist.

P. S. H. Henry, Proc. Cambr. Phil. Soc. 28, 249, 1932.

V.

Ten onrechte meent Gorter, dat in het cesiumtitaanaluijn aan de veronderstelling van temperatuurevenwicht in het spinsysteem steeds voldaan moet zijn.

C. J. Gorter, Physica, 's-Grav. 5, 1014, 1938.

VI.

De paramagnetische relaxatieverschijnselen in vaste stoffen kunnen in vele gevallen opgevat worden als veroorzaakt door een trage energieoverdracht van spins naar rooster (oorzaak I); de ultrasone relaxatieverschijnselen in gassen daarentegen door een trage energieoverdracht van de vibratie- naar de translatievrijheidsgraden (oorzaak II). Het is echter zeer wel mogelijk, dat in een gas paramagnetische relaxatie kan optreden tengevolge van II en in een vaste stof ultrasone relaxatie tengevolge van I. Deze laatste effecten zullen echter in het algemeen zeer klein zijn.

R. de L. Kronig, Phys. Z. 39, 823, 1938.

VII.

Hoewel in de moderne ultracentrifuges zwaartekrachtsvelden opgewekt kunnen worden, die vele duizenden malen zoo sterk zijn als dat aan de oppervlakte van de zon, zal toch een in zoo'n centrifuge geplaatste lichtbron geen meetbare „roodverschuiving” van zijn spectrum vertoonen.

VIII.

De demonstratieproeven van Pohl over de stabiliteit van de fiets zijn misleidend.

R. W. Pohl, Einführung in die Mechanik und Akustik, p. 94, 1930.

IX.

Het magneetveld *buiten* een zeer lange, op de gewone wijze in een stroomkring opgenomen, solenoïde heeft de volgende eigenschap. Op niet te groote afstand van de as van de solenoïde zullen de krachtlijnen van dit veld spiraalsgewijze eenige malen om de solenoïde heen loopen en niet „rechtstreeks” van het eene eindvlak naar het andere gaan. Het gevolg hiervan is, dat in punten, die ongeveer even ver van de beide eindvlakken af liggen, het buitenveld vrijwel loodrecht kan staan op de as van de solenoïde.

X.

De beschouwingen van Webster over de reversieslinger zijn onvolledig en daardoor niet geheel juist.

A. G. Webster, The dynamics of particles and of rigid, elastic and fluid bodies, 3rd edition, p. 251, 1925.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

Faint, illegible text in the middle section of the page.

Faint, illegible text in the lower middle section of the page.



