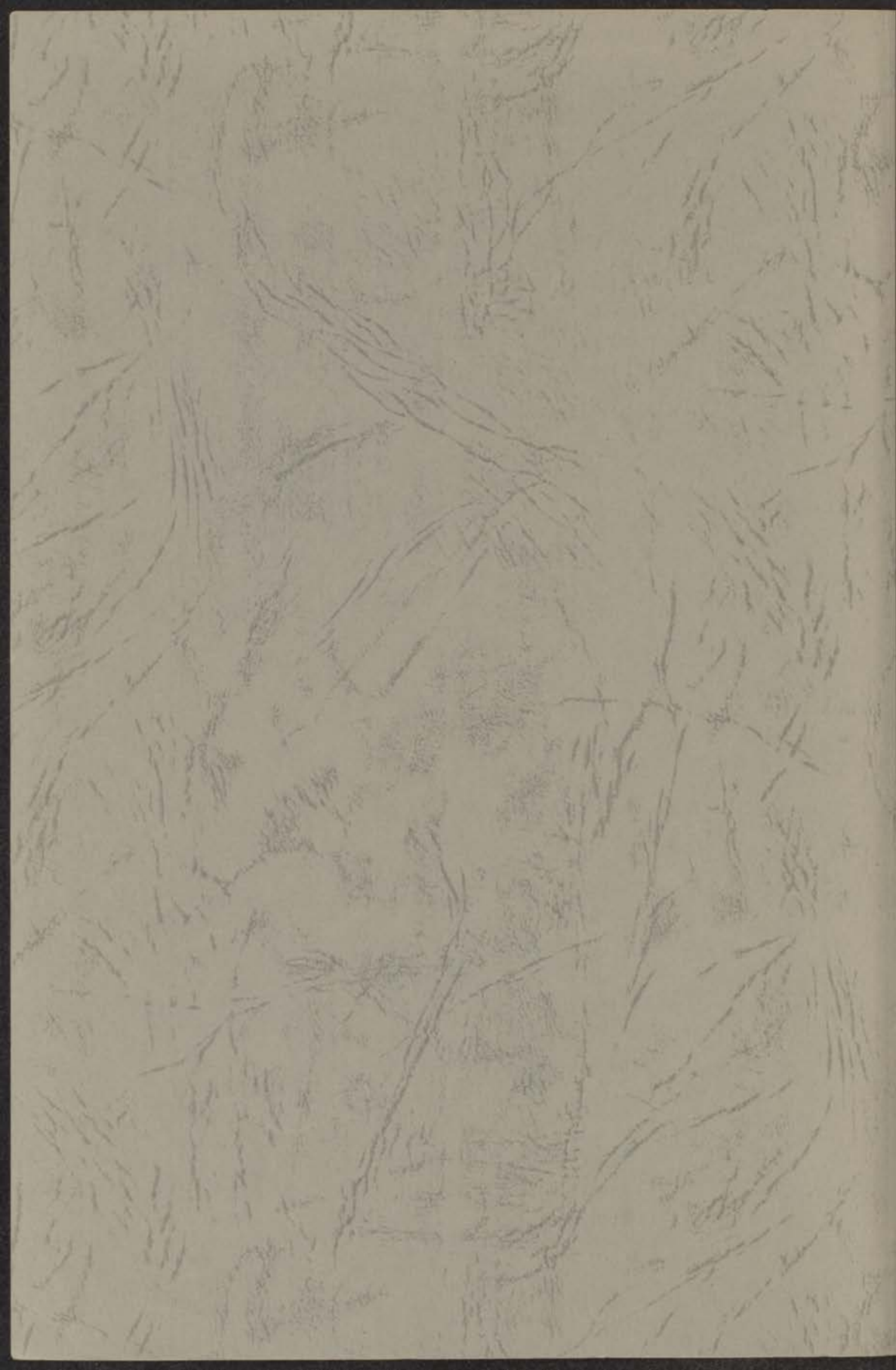


RESONANTIE EN RELAXATIE
VAN PROTONSPINS IN EEN
ANTIFERROMAGNETISCH KRISTAL

G. E. G. HARDEMAN



RESONANTIE EN RELAXATIE
VAN PROTONSPINS IN EEN
ANTIFERROMAGNETISCH KRISTAL

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-
UNIVERSITEIT TE LEIDEN OP GEZAG VAN DE RECTOR
MAGNIFICUS Dr. S. E. DE JONGH, HOOGLEERAAR IN DE
FACULTEIT DER GENEESKUNDE, TEGEN DE BEDENKINGEN
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE
VERDEDIGEN OP WOENSDAG 18 DECEMBER 1957 TE 14 UUR

DOOR

GEORGE EDUARD GERARD HARDEMAN

GEBOREN TE BUITENZORG, IN 1924



R. SOMMAYER EN HETZEL
VAN FOTONEN IN EN
ANTIEBIOGNETICUS-KRISTAL

Promotor: Prof. Dr C.J. Gorter



Professor Prof. Dr. C. J. Müller

Im Jahr 1880
Im Jahr 1880

VOORWOORD

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

Na mijn middelbare schoolopleiding bij het Vrijzinnig Christelijk Lyceum te 's-Gravenhage in 1943 te hebben voltooid met het eindexamen H.B.S. b, begon ik in 1945 mijn studie in de Wis- en Natuurkunde aan de Rijksuniversiteit te Leiden.

In 1950 legde ik het candidaatsexamen D af en werd ik op het Kamerlingh Onnes Laboratorium ingedeeld bij de werkgroep K IV van de stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie. Aldaar assisteerde ik Dr N. J. P o u l i s bij onderzoekingen, die onder leiding van Prof. Dr C. J. G o r t e r plaatsvonden.

Vanaf 1951 ontving ik een studietoelage van de Stichting F.O.M. De tentamina voor mijn doctoraal examen legde ik af bij Dr J. K o r r i n g a en Dr N. G. v a n K a m p e n. Na het doctoraal examen in 1954 werd ik medewerker in gewoon verband bij de Stichting F.O.M.

De totstandkoming van het proefschrift dank ik in de eerste plaats aan de intensieve samenwerking, die ik met Dr N. J. P o u l i s heb gehad. Bovendien ontving ik veel hulp van de Heer W. v a n d e r L u g t en later ook van de Heer W. P. A. H a s s. Dr J. v a n K r a n e n d o n k heb ik steeds bereid gevonden om mij van advies te dienen inzake problemen van theoretische aard.

Het experimentele onderzoek zou niet uitvoerbaar zijn geweest zonder de medewerking, die ik van vele leden van het technisch personeel van het Kamerlingh Onnes Laboratorium ondervond. In het bijzonder noem ik de Heren D. d e J o n g en A. R. B. G e r r i t s e, die de constructie van de cryogene apparatuur op zich hebben genomen.

Uitnodiging te voldoen aan de wens van de Faculteit der Wiskunde en Natuurwetenschappen volgt hier een kort overzicht van mijn universitaire carrière.

Na mijn eindexamen aan de Universiteit Utrecht (1923) heb ik mijn studie voortgezet aan de Technische Hogeschool Delft. In 1925 heb ik mijn doctoraat behaald in de wiskunde, onder de leiding van Prof. Dr. C. J. G. J. van Dijk.

In 1926 heb ik mijn eerste publicatie gemaakt in de wiskunde, in de Tijdschrift voor Wiskunde en Natuurwetenschappen. In 1927 heb ik mijn eerste reis gemaakt naar het buitenland, naar de Universiteit van Göttingen.

In 1928 heb ik mijn eerste reis gemaakt naar de Verenigde Staten, naar de Universiteit van Princeton. In 1929 heb ik mijn eerste reis gemaakt naar de Universiteit van Cambridge.

In 1930 heb ik mijn eerste reis gemaakt naar de Universiteit van Oxford. In 1931 heb ik mijn eerste reis gemaakt naar de Universiteit van Berkeley. In 1932 heb ik mijn eerste reis gemaakt naar de Universiteit van Chicago.

In 1933 heb ik mijn eerste reis gemaakt naar de Universiteit van Princeton. In 1934 heb ik mijn eerste reis gemaakt naar de Universiteit van Göttingen. In 1935 heb ik mijn eerste reis gemaakt naar de Universiteit van Cambridge.

INLEIDING

	Pag.
INLEIDING	9
HOOFDSTUK I	11
1. De kernresonantie	11
2. Het relaxatieproces	19
3. De protonresonantie in $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22
HOOFDSTUK II	25
1. Het absorptiesignaal	25
2. De meetbrug voor hoge frequenties	27
3. De autodyne oscillator	29
4. De fasegevoelige versterker en overige apparatuur	32
5. De directe methode voor het bepalen van t_1	34
6. De cryogene opstelling	37
HOOFDSTUK III	40
1. De temperatuurafhankelijkheid van de spontane magnetisatie in antiferromagnetisch koperchloride	40
2. De resonantievelDEN	49
3. De temperatuurafhankelijkheid van t_1	62
4. De veldafhankelijkheid van t_1	72
5. De invloed van het drempelveld op t_1	82

HOOFDSTUK I

- 1 De katechese
- 2 Het verstaan
- 3 De profeetachtige in GdJ, 2e d.

HOOFDSTUK II

- 1 Het schrift
- 2 De wet voor het volk
- 3 De wetten van Mozes
- 4 De geschiedkundige verhouding en overige opmerkingen
- 5 De kritische methode voor het bepalen van v
- 6 De christelijke opvatting

HOOFDSTUK III

- 1 De katechese als voorbereiding van de eucharistie
- 2 De katechese als voorbereiding van de eucharistie
- 3 De katechese als voorbereiding van de eucharistie
- 4 De katechese als voorbereiding van de eucharistie
- 5 De katechese als voorbereiding van de eucharistie

INLEIDING

De protonresonantie-experimenten door P o u l i s ¹⁾ verricht aan het orthorhombische éénkristal van $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, toonden aan, dat dit kristal antiferromagnetisch wordt beneden $4,3^\circ \text{K}$, de z.g. Néeltemperatuur. De inwendige magnetische velden door de koperionen uitgeoefend op de protonen geven een splitsing van de resonantielijnen. Door bij verschillende temperaturen, uitwendige magneetvelden en oriëntaties van het kristal de resonantiefrequenties te bepalen, konden verscheidene inlichtingen worden verkregen betreffende de magnetische eigenschappen van het kristal.

Zo bleken in de antiferromagnetische toestand de onderling antiparallel gerichte koperionen tengevolge van anisotropie een voorkeursrichting te bezitten langs een der hoofdassen van het kristal. Door de werking van een uitwendig magneetveld worden de magnetisaties uit deze voorkeursrichting getrokken. Boven een zeker drempelveld wordt de werking van de anisotropie overwonnen en de antiparallelle magnetisaties richten zich dan ongeveer loodrecht op het uitwendig veld, wat bij afwezigheid van anisotropie altijd het geval zou zijn. De experimenteel gevonden afwijkingen der magnetisaties tengevolge van verschillende uitwendige magneetvelden bleken goed overeen te stemmen met de reeds in 1936 gepubliceerde theorie van N é e l ²⁾.

Deze theorie, die zich beperkte tot een tweedimensionaal kristalrooster bij $T = 0$, werd uitgebreid tot het driedimensionale rhombische rooster bij $T = 0$ door G o r t e r en H a a n t j e s ³⁾, en door N a g a m i y a ⁴⁾ voor $T \geq 0$.

In de loop der jaren werden aan het antiferromagnetisch koperchloride verscheidene metingen van diverse aard verricht.

Er volgt hier een kort overzicht:

1. De antiferromagnetische resonantie

De resonantie werd gevonden door U b b i n k, P o u l i s, G e r r i t s e n en G o r t e r ⁵⁾.

Uitgaande van de theorie van G o r t e r en H a a n t j e s stelde U b b i n k ⁶⁾ de resonantievoorwaarden op voor $T = 0$, terwijl Y o s h i d a ⁷⁾ deze voorwaarden opstelde voor $T \geq 0$, uitgaande van de theorie van N a g a m i y a.

De resonantievoorwaarden voorspellen o.a. op het drempelveld een resonantiefrequentie, die gelijk is aan nul. Door nu de re-

sonantieabsorptie bij een relatief zeer lage frequentie te bepalen, kon het drempelveld worden gemeten ⁸⁾.

2. De magnetische susceptibiliteit

De magnetisatie van het kristal als geheel werd bepaald bij verschillende uitwendige magneetvelden. De samenhang van de resultaten met hetgeen bekend was geworden over de magnetisaties der koperionen afzonderlijk, kon duidelijk worden aangetoond. ^{9) 10)}

3. De soortelijke warmte

Volgens de theorie van het moleculair veld zou bij de overgang naar de antiferromagnetische toestand de soortelijke warmte sprongsgewijs moeten toenemen. Dit werd ook experimenteel gevonden door F r i e d b e r g ¹¹⁾. Evenwel bleek boven de Néeltemperatuur nog een belangrijke magnetische bijdrage tot de soortelijke warmte te bestaan tengevolge van een ordening op korte afstand van de paramagnetische ionen.

Door deze onderzoeken heeft men zich goed een beeld kunnen vormen van de magnetische eigenschappen van het koperchloridekristal.

Dat juist dit koperchloridekristal zo'n belangrijke rol heeft gespeeld als object van onderzoek, vindt niet alleen zijn oorzaak in het antiferromagnetisme, maar ook in de eenvoudige structuur van het kristal. Daaraan was het immers te danken, dat de experimentele resultaten zo goed begrepen konden worden. Het koperchloridekristal is een goed model gebleken voor de bestudering van het antiferromagnetisme in het algemeen.

In dit proefschrift zal een beschrijving worden gegeven van het onderzoek van het relaxatieproces der protonspins in het $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -kristal voor $T < 4,3^\circ \text{K}$. De gemeten protonspinrelaxatietijd kan als een gegeven dienen voor de bestudering van de thermische fluctuaties in het antiferromagnetisch rooster. Bij de betrokken lage temperaturen blijken slechts de fluctuaties van de magnetische momenten der koperionen bepalend te zijn voor de protonspinrelaxatietijd.

HOOFDSTUK I

1. De Kernresonantie

Onder invloed van een constant uitwendig magneetveld zullen kernen met spinquantumgetal I , $2I + 1$ mogelijke energieniveaux E_k kunnen innemen. Zij zijn de eigenwaarden van de Schrödinger vergelijking:

$$\mathcal{H}^{(0)} \psi = -\frac{\hbar}{i} \dot{\psi},$$

waarin $\mathcal{H}^{(0)}$ de tijdonafhankelijke operator van de energie der kernen in het magneetveld is.

De fysische toestand van iedere kern kan worden beschreven als een lineaire superpositie van de $2I + 1$ eigenfuncties ϕ_k , behorende bij de energie eigenwaarden E_k :

$$\psi = \sum_k c_k \phi_k e^{-i/\hbar E_k t} \quad (1.1)$$

Omdat wij ψ als genormeerd beschouwen moeten de constanten c_k voldoen aan:

$$\sum_{k=1}^{2I+1} c_k^* c_k = 1$$

$c_k^* c_k$ is dan gelijk aan de waarschijnlijkheid, dat de kern in de k^{de} toestand verkeert, met energie E_k .

In het algemeen zal een tijdafhankelijke magnetische storing de termen c_k doen veranderen, d.w.z. overgangen tussen de niveaux veroorzaken. Wanneer wij de tijdafhankelijke operator van een dergelijke storing voorstellen met $\mathcal{H}^{(1)}$, dan vinden wij voor de Schrödinger vergelijking:

$$(\mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)}) \psi = -\frac{\hbar}{i} \dot{\psi} \quad (1.2)$$

Onder de veronderstelling dat $\mathcal{H}^{(1)}$ steeds klein is t.o.v. $\mathcal{H}^{(0)}$, kan de oplossing van het ongestoorde probleem (1.1) in (1.2) worden ingevuld om de verandering in de tijd van c_k te berekenen:

$$\sum_k c_k \mathcal{H}^{(1)} \psi_k = -\frac{\hbar}{i} \sum_k \dot{c}_k \psi_k$$

Door nu beide leden met ψ_n^* ($n = 1 \dots 2I + 1$) te vermenigvuldigen en de integraal te nemen over de ruimte V waarin de golffuncties zijn gedefinieerd, vindt men:

$$\dot{c}_n(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_k c_k e^{i/\hbar(E_n - E_k)t} H_{nk}^{(1)} \quad (1.3)$$

$$(n = 1 \dots 2I + 1)$$

waarin $H_{nk}^{(1)} = \int \phi_n^* \mathcal{H}^{(1)} \phi_k dV$, het matricelement is van de storingsoperator.

Gesteld dat ten tijde $t = 0$ bekend is dat de kern in de toestand i verkeert met energie E_i , dus:

$$c_i^*(0) c_i(0) = 1$$

$$c_n^*(0) c_n(0) = 0 \quad (n \neq i) \quad (1.4)$$

dan kan de toename in de tijd van c_n worden berekend onder de benadering dat t zo klein blijft dat $1 = |c_i(0)| \approx |c_i(t)|$.
Uit (1.3) en (1.4) volgt nu:

$$\dot{c}_n(t) = -\frac{i}{\hbar} e^{i/\hbar(E_n - E_i)t} H_{ni}^{(1)} \quad (n \neq i) \quad (1.5a)$$

$$\dot{c}_i(t) = -\frac{i}{\hbar} H_{ii}^{(1)} \quad (1.5b)$$

Wij zullen het resultaat toepassen voor het geval van kernen met spinquantumgetal $I = \frac{1}{2}$ zoals bijvoorbeeld protonen, die gestoord worden door een oscillerend radioveld H_x , loodrecht op het constante uitwendige veld H_0 :

$$H_x = \frac{1}{2} H_1 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

$$H_y = 0$$

$$H_z = H_0$$

Met behulp van de Pauli matrices S_x , S_y en S_z wordt nu voor de operator matrix gevonden:

$$\begin{aligned} & \left\| \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)} \right\| = \gamma (S_x H_x + S_y H_y + S_z H_z) = \\ & = \frac{1}{2} \gamma \hbar \begin{vmatrix} H_0 & \frac{1}{2} H_1 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \\ \frac{1}{2} H_1 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) & -H_0 \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (1.6)$$

waarin γ de magneto-gyrische verhouding is van de beschouwde kernen.

Gebruik makend van de nu bekende matrixelementen vinden wij uit (1.5) en (1.6):

$$\dot{c}_1(t) = -\frac{i\gamma}{4} e^{i/\hbar(E_1 - E_2)t} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) H_1$$

met $\dot{c}_2(t) = 0$ (1.7a)

of: $\dot{c}_2(t) = -\frac{i\gamma}{4} e^{i/\hbar(E_2 - E_1)t} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) H_1$

met $\dot{c}_1(t) = 0$ (1.7b)

Men noemt de hoekfrequentie $\omega_0 = \frac{1}{\hbar}(E_2 - E_1) = \gamma H_0$ de resonantiefrequentie van de kernen. Door integratie worden de volgende oplossingen van (1.7a) en (1.7b) verkregen:

$$c_1(t) = \frac{\gamma H_1}{4(\omega_0 + \omega)} (e^{-i(\omega + \omega_0)t} - 1) + \frac{\gamma H_1}{4(\omega_0 - \omega)} (e^{-i(\omega_0 - \omega)t} - 1)$$

met $|c_2(t)| \approx |c_2(0)| = 1$ (1.8a)

De grootheid $c_1^*(t) c_1(t)$ geeft nu de met de tijd toenemende waarschijnlijkheid aan, dat er een gestimuleerde emissie heeft plaatsgevonden, wanneer de beschouwde kern ten tijde $t = 0$ het hogere energieniveau E_2 zou hebben bezet.

Uit (1.7b) volgt:

$$c_2(t) = -\frac{\gamma H_1}{4(\omega_0 + \omega)} (e^{i(\omega + \omega_0)t} - 1) - \frac{\gamma H_1}{4(\omega_0 - \omega)} (e^{i(\omega_0 - \omega)t} - 1)$$

met $|c_1(t)| \approx |c_1(0)| = 1$ (1.8b)

De grootheid $c_2^*(t) c_2(t)$ geeft nu de met de tijd toenemende waarschijnlijkheid aan, dat absorptie heeft plaatsgevonden, wanneer de beschouwde kern ten tijde $t = 0$ het lagere energieniveau E_1 zou hebben bezet.

Wanneer nu $\omega \approx \omega_0$, dan kunnen in (1.8a) en (1.8b) de termen met $\omega_0 + \omega$ in de noemer verwaarloosd worden, met als resultaat:

$$c_1^*(t) c_1(t) = \frac{\gamma^2}{4} H_1^2 \left\{ \frac{\sin \frac{1}{2}(\omega_0 - \omega)t}{\omega_0 - \omega} \right\}^2$$

met $c_2^*(t) c_2(t) \approx 1$

of: $c_2^*(t) c_2(t) = \frac{\gamma^2}{4} H_1^2 \left\{ \frac{\sin \frac{1}{2}(\omega_0 - \omega)t}{\omega_0 - \omega} \right\}^2$

met $c_1^*(t) c_1(t) \approx 1$

Blijkbaar is de waarschijnlijkheid van gestimuleerde emissie gelijk aan die van de absorptie.

De hoekfrequentie ω van het oscillerend veld H_x kan met de gebruikelijke elektronische middelen zeer scherp op een bepaalde waarde worden ingesteld. De resonantie hoekfrequentie ω_0 is daarentegen over een zeker gebied uitgespreid, tengevolge van verschillende omstandigheden, welke hier in het kort genoemd zullen worden:

1. De inhomogeniteit van H_z

Het is technisch onmogelijk om het magneetveld H_z volkomen homogeen te krijgen over het preparaat, dat de kernen bevat. Een inhomogeniteit van bijvoorbeeld 0,1 Oe geeft voor protonen al een spreiding in ω_0 van ca. 2500 sec^{-1} .

2. De inwendige velden

Bestaat het preparaat uit een vaste stof, dan ondervinden de kernen behalve het veld H_z tevens een inwendig veld, tengevolge van de magnetische momenten in hun omgeving. Voor iedere kern is dit inwendige veld verschillend van grootte en richting, aangezien localisatie, grootte en richting van de magnetische momen-

ten in de naaste omgeving van iedere kern, een groot aantal vrijheidsgraden heeft.

Bij vloeistoffen en gassen kunnen echter de inwendige velden uitgemiddeld worden door de thermische beweging der deeltjes.

3. Het onzekerheidsprincipe

Doordat de levensduur van de energieniveaux der kernen beperkt is, kan men verwachten dat die energieniveaux aan een zekere spreiding onderhevig zijn. Dit geeft weer een spreiding in

$$\omega_0 = \frac{1}{\hbar} (E_2 - E_1)$$

Laat de spreiding van de resonantiefrequentie als gevolg van bovengenoemde oorzaken beschreven zijn door de verdelingsfunctie $\phi(\nu)$. Het aantal kernen met resonantiefrequentie tussen ν en $\nu + d\nu$ is dan:

$$n(\nu)d\nu = N\phi(\nu)d\nu$$

waarbij als normeringsvoorwaarde geldt:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\nu)d\nu = 1$$

en N het totale aantal kernen onder beschouwing is.

De gemiddelde overgangswaarschijnlijkheid wordt nu:

$$Q = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} c_2^*(t) c_2(t) \phi(\nu) d\Delta\omega =$$

$$= \frac{\gamma^2}{8\pi} H_1^2 t \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\nu) \left\{ \frac{\sin \frac{1}{2} \Delta\omega t}{\Delta\omega t} \right\}^2 d(\Delta\omega t),$$

waarin $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$

Wanneer t niet al te klein is, dan is het interval van $\Delta\omega$ waarover de uitdrukking tussen de accoladen nog belangrijk bijdraagt tot de integraal zo klein dat $\phi(\nu)$ daarin praktisch niet ver-

andert en dus buiten het integraalteken mag worden geplaatst. De uitvoering van de integraal geeft als resultaat voor de overgangswaarschijnlijkheid per sec.:

$$W_1 = \frac{\gamma^2}{16} \phi(\nu) H_1^2 \quad (1.9)$$

Zou het oscillerend veld nog een component langs H_z bezitten, dan worden periodieke termen aan de hoofddiagonaal van de matrix (1.6) toegevoegd. De vergelijking (1.5b) levert nu een periodieke oplossing voor $c_1(t)$. Zolang $\mathcal{H}^{(1)} \ll \mathcal{H}^{(0)}$ komt dit er op neer, dat $c_1(t)$ slechts een zwakke "trilling" met hoekfrequentie ω doormaakt om zijn gemiddelde waarde. Een eventueel aanwezig component van het oscillerend veld langs H_z geeft dus gemiddeld geen overgangswaarschijnlijkheid.

Wanneer het systeem van kernspins in thermisch evenwicht verkeert met de stof waarin zij is vervat, dan wordt de bezettingsgraad der energieniveaux E_k bepaald door de Boltzmannverdeling. Voor het geval van spinquantumgetal $\frac{1}{2}$ wordt de bezettingsgraad der twee energieniveaux bepaald door:

$$\frac{n^+}{n^-} = e^{-\gamma \hbar H_0 / kT}$$

$$n^+ + n^- = N$$

Bij de waarden van H_0 , die technisch nog te realiseren zijn, is zelfs voor $T = 1^\circ \text{K}$ de exponent nog zeer klein. Het verschil tussen de aantallen kan daarom in goede benadering worden aangegeven met:

$$\Delta n_1 = n^- - n^+ = \frac{1}{2} N \frac{\gamma \hbar H_0}{kT}$$

Onder invloed van het oscillerend veld zullen, wegens dit verschil in aantal, iets meer gevallen van absorptie dan van gestimuleerde emissie voorkomen. Wanneer het thermisch contact tussen het kernspinsysteem en zijn omgeving ideaal is, dan zal per sec. een netto aantal overgangen van absorptie plaatsvinden, gelijk aan $W_1 \Delta n_1$.

Zou het thermisch contact volkomen afwezig zijn, dan wordt het aantallenverschil uitgewist volgens:

$$\Delta n = \Delta n_1 e^{-2W_1 t}$$

De effectieve temperatuur van het kernspinsysteem zal dan tot oneindige waarde oplopen.

In feite is steeds een zeker thermisch contact aanwezig, gekarakteriseerd door de z.g. kernspinrelaxatietijd t_1 . Gesteld dat ten tijde $t = 0$, het aantallenverschil Δn gelijk is aan nul, dan zal, bij afwezigheid van het oscillerend veld, de evenwichtstoestand exponentieel bereikt worden volgens:

$$\Delta n = \Delta n_1 (1 - e^{-t/t_1})$$

Onder de gezamenlijke invloed van relaxatiemechanisme en oscillerend veld wordt de tijdafgeleide van het aantallenverschil:

$$\frac{d}{dt} \Delta n = \frac{1}{t_1} (\Delta n_1 - \Delta n) - 2W_1 \Delta n$$

Met als oplossing, onder voorwaarde van thermisch evenwicht ($\Delta n = \Delta n_1$) ten tijde $t = 0$;

$$\Delta n = \Delta n_1 - \frac{2W_1 t_1}{2W_1 t_1 + 1} \Delta n_1 (1 - e^{-(2W_1 + 1/t_1)t}) \quad (1.10a)$$

Na inschakelen van het oscillerend veld bij $t = 0$ bereikt Δn dus exponentieel een nieuwe evenwichtswaarde:

$$\Delta n' = \frac{1}{2W_1 t_1 + 1} \Delta n_1 \quad (1.10b)$$

De hoeveelheid energie, die het kernspinsysteem per sec. uit het oscillerend veld absorbeert is dan:

$$A = \frac{W_1}{2W_1 t_1 + 1} \cdot \frac{1}{2} N \frac{\gamma^2 \hbar^2 H_0^2}{kT} \quad (1.11)$$

Dit is tevens de hoeveelheid, die het relaxatiemechanisme per sec. van het systeem afvoert.

De absorptie van energie komt tot uiting in een component χ'' van de kernspinsusceptibiliteit, die 90° in phase verschoven is t.o.v. het oscillerend veld. Hij wordt bepaald door de bijdrage, die de integraal $\int M_x dH_x$ per sec. levert, waarin M het kernmagnetisch moment per volume-eenheid is:

$$M_x = \chi'' H_1 \sin 2\pi\nu t$$

$$H_x = H_1 \cos 2\pi\nu t$$

$$\rightarrow A = -\nu v \int_0^{1/\nu} M_x \frac{dH_x}{dt} dt = \nu v \int_0^{1/\nu} \chi'' H_1^2 \sin^2 2\pi\nu t dt = \pi \nu'' H_1^2 v \quad (1.12)$$

waarin v het volume van de stof aangeeft.

Overwegende, dat in het beschouwde geval met goede nauwkeurigheid geldt: $2\pi\nu = \gamma H_0$, vinden wij uit (1.9), (1.11) en (1.12) voor de absorptiesusceptibiliteit:

$$\chi'' = \frac{1}{16} \frac{N}{v} H_0 \frac{\gamma^3 \hbar^2}{kT} \frac{\phi(\nu)}{\gamma^2/8 \cdot \phi(\nu) H_1^2 t_1 + 1} \quad (1.13)$$

Er bestaan verschillende methoden om χ'' aan te tonen en te meten. Bij dit onderzoek werd de methode van Bloembergen, Purcell en Pound¹²⁾ toegepast.

Uitdrukking (1.13) geeft aan, dat resonantieabsorptie optreedt voor die frequenties ν van het oscillerend veld, waarvoor $\phi(\nu)$ verschillend is van nul.

Wanneer $\gamma^2/8 \phi(\nu) H_1^2 t_1 \ll 1$, wat neerkomt op een zodanig kleine waarde van H_1 , dat het thermisch evenwicht vrijwel niet verstoord wordt, dan is χ'' evenredig met $\phi(\nu)$.

Voor het geval dat de dichtheidsverdeling van de resonantiefrequentie overwegend wordt veroorzaakt door de uiteenlopende magnetische configuraties in de omgeving van iedere kern, zal $\phi(\nu)$ gewoonlijk de gedaante van een Gauss-verdeling aannemen:

$$\phi(\nu) = t_2 \sqrt{2\pi} e^{-2\pi^2(\nu - \nu_0)^2 t_2^2}$$

Wanneer de lijnvorm overwegend bepaald wordt door de eindige relaxatietijd en dus door de onzekerheidsrelatie:

$$\phi(\nu) = \frac{4 t_1}{1 + 16 \pi^2 t_1^2 (\nu - \nu_0)^2}$$

De grootheid t_2 , die de breedte van de resonantiepiek karakteriseert, wordt wel de transversale relaxatietijd genoemd.

Tenslotte kan nog worden opgemerkt, dat bij de resonantie ook dispersie optreedt in de reële component χ' der susceptibiliteit. Het verband tussen χ' en χ'' wordt bepaald door de Kronig-Kramers relaties ¹³⁾.

2. Het relaxatieproces

Wij veronderstellen weer een systeem kernspins, vervat in een hoeveelheid stof, die zich in een constant magneetveld \mathbf{H}_0 bevindt. Zoals reeds aangeduid is, zal ter plaatse van iedere kern nog een inwendig magneetveld \mathbf{H}_1 bestaan, bepaald door de magnetische configuratie in de omgeving van iedere kern. Door de diverse thermische fluctuaties in de stof zal de magnetische configuratie en daarom ook \mathbf{H}_1 op vrij willekeurige wijze fluctueren. In vele gevallen kan \mathbf{H}_1 nog een tijdgemiddelde vector $\langle \mathbf{H}_1 \rangle$ opleveren, die niet gelijk is aan nul.

De component H'_1 van het inwendige veld, die loodrecht staat op de quantisatierichting van de kern, zal door zijn tijdafhankelijkheid in staat zijn een overgangswaarschijnlijkheid te geven. Volgens de gebruikelijke zienswijze wordt deze overgangswaarschijnlijkheid beschouwd als de oorzaak van het relaxatieproces. Men noemt het systeem van magnetische momenten, dat door de tijdafhankelijke wisselwerking met de kernspins het relaxatieproces veroorzaakt, het relaxatiemechanisme.

Gesteld dat voldoende bekend is over de aard van de thermische fluctuaties en de magnetische structuur van de stof, dan kan de overgangswaarschijnlijkheid berekend worden door het bepalen van het Fourierspectrum van $H'_1(t)$. Anderszijds kan een gemeten kernspinrelaxatietijd inlichtingen geven over de thermische fluctuaties in een systeem, wanneer voldoende bekend is over de magnetische structuur.

Voor de berekening van de overgangswaarschijnlijkheid van een kern met spinquantumgetal $\frac{1}{2}$ gaan wij uit van de magneetvelden:

$$H_x = H'_{1x}(t)$$

$$H_y = H'_{1y}(t)$$

$$H_z = |\mathbf{H}_0 + \langle \mathbf{H}_1 \rangle| + H'_{1z}(t)$$

Geheel analoog met (1.6) wordt de operator matrix van het probleem:

$$\left\| \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)} \right\| = \frac{1}{2} \gamma \hbar \left\| \begin{array}{cc} |H_0 + \langle H_1 \rangle| + H'_{1z}(t) & H'_{1x}(t) + iH'_{1y}(t) \\ H'_{1x}(t) - iH'_{1y}(t) & -|H_0 + \langle H_1 \rangle| - H'_{1z}(t) \end{array} \right\|$$

En op dezelfde wijze als beschreven op blz. 14 volgt een overgangswaarschijnlijkheid van relaxatie, die even groot is voor beide niveaus:

$$c^*c = Q_r(t) = \frac{1}{4} \gamma^2 \left\{ \left| \int_0^t H'_{1x}(t) e^{-i\omega_0 t} dt \right|^2 + \left| \int_0^t H'_{1y}(t) e^{-i\omega_0 t} dt \right|^2 \right\} \quad (1.14)$$

waarin $\omega_0 = \gamma |H_0 + \langle H_1 \rangle|$

Een methode om de uitdrukking voor $Q_r(t)$ verder uit te werken werd aangegeven door A b r a g a m en P o u n d ¹⁴). Eenvoudigheidshalve wordt alleen de bijdrage van de x component van $H_1(t)$ in beschouwing genomen. De uitdrukking (1.14) kan ook worden geschreven als:

$$Q_r(t) = \frac{1}{4} \gamma^2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' H'_{1x}(t') H'_{1x}{}^*(t'') e^{-i\omega_0(t' - t'')}$$

Wij noemen $t'' - t' = \sigma$ en drukken de integraal uit in de variabelen σ en t' . Er mee rekening houdend, dat de grenzen van de integraal bepaald worden door dat gebied in het $\sigma t'$ -vlak waarvoor geldt:

$0 \leq t' \leq t$ en $0 \leq t'' \leq t$ vindt men:

$$Q_r(t) = \frac{1}{4} \gamma^2 \left[\int_0^t d\sigma e^{i\omega_0 \sigma} \int_0^{t-\sigma} H'_{1x}(t') H'_{1x}{}^*(t' + \sigma) dt' + \int_{-t}^0 d\sigma e^{i\omega_0 \sigma} \int_{-\sigma}^t H'_{1x}(t') H'_{1x}{}^*(t' + \sigma) dt' \right]$$

Daar het er om gaat de gemiddelde overgangswaarschijnlijkheid te bepalen over het gehele systeem equivalente kernspins voert men de z.g. correlatiefunctie $k(\sigma)$ in, bepaald door:

$$k(\sigma) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t H'_{ix}(t') H'_{ix}{}^*(t' + \sigma) dt'$$

Wegens het grote aantal deeltjes vinden wij nu:

$$Q_r(t) = \frac{1}{4} \gamma^2 \left[t \int_{-t}^t e^{i\omega_0 \sigma} k(\sigma) d\sigma - 2 \int_0^t \cos(\omega_0 \sigma) \sigma k(\sigma) d\sigma \right]$$

In dit resultaat kan de tweede integraal worden verwaarloosd. Wanneer t niet te klein gekozen wordt, vindt men voor de gemiddelde overgangswaarschijnlijkheid per sec.:

$$W = \frac{1}{4} \gamma^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega_0 \sigma} k(\sigma) d\sigma, \quad (1.15)$$

aangezien gewoonlijk $k(\sigma)$ slechts over een klein gebied van σ nog een bijdrage tot de integraal geeft.

Het resultaat geeft een gelijke overgangswaarschijnlijkheid van emissie en van absorptie. Evenals bij het oscillerend veld, zou het fluctuerende veld de neiging hebben de effectieve temperatuur van het kernspinsysteem tot oneindig op te voeren. In werkelijkheid zijn de genoemde overgangswaarschijnelijkheden van relaxatie verschillend.

In geval van thermisch evenwicht moet men voor het kernspinsysteem verwachten:

$$n^+ W^+ = n^- W^-$$

waarbij n^+ en n^- door de Boltzmannverdeling worden bepaald en W^+ en W^- de gemiddelde overgangswaarschijnelijkheden per sec. van emissie resp. van absorptie zijn. De betrekking geeft aan, dat de aantallenverdeling der twee niveaus constant moet zijn, Dat dit resultaat niet uit de berekening volgt, valt niet te verwonderen. Bij de afleiding van W werd immers niet in rekening gebracht, dat de lagere energietoestanden van het relaxatiemechanisme dichter bezet zijn dan de hogere. Hierdoor is er meer kans op een kernspinovergang, waarbij energie vrijkomt en aan het relaxatiemechanisme afgestaan wordt dan omgekeerd.

Men beschouwt nu de berekende overgangswaarschijnelijkheid van relaxatie als het gemiddelde van de twee overgangswaarschijnelijkheden:

$$W = \frac{1}{2} (W^+ + W^-) \quad (1.16)$$

Om nu het resultaat uit te drukken in de relaxatietijd, gaan wij uit van de differentiaalvergelijking voor de aantallen n^+ en n^- :

$$\frac{dn^-}{dt} = -n^-W^- + n^+W^+$$

$$\frac{dn^+}{dt} = -n^+W^+ + n^-W^-$$

waarbij $N = n^+ + n^-$

en vinden hieruit voor $\Delta n = n^- - n^+$:

$$\Delta n = \frac{N(W^+ - W^-)}{W^+ + W^-} + \text{const.} e^{-2Wt}$$

zodat: $t_1 = \frac{1}{2W}$ (1.17)

3. De protonresonantie in $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

De structuur van het koperchloridekristal is rhombisch-bipyramidaal. Volgens H a r k e r ¹⁵⁾ wordt de elementaire cel bepaald door de eenheidsassen a , b en c met lengten resp. 7,38 Å, 8,04 Å en 3,72 Å. Daarin bevinden zich:

2 Cu-atomen op $(0,0,0)$ en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

4 Cl-atomen op $(p,0,r)$, $(-p,0,-r)$, $(\frac{1}{2}-p, \frac{1}{2}, r)$ en $(\frac{1}{2}+p, \frac{1}{2}, -r)$

4 O-atomen op $(0,q,0)$, $(0,-q,0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+q, 0)$ en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-q, 0)$,

waarin $p = 0,25$, $q = 0,25 \pm 0,02$, $r = 0,37$.

T.o.v. het kristalrooster zijn er 4 verschillende posities van de protonen. In de antiferromagnetische toestand is het kristal verdeeld in 2 subroosters met tegengesteld gerichte magnetisaties der Cu-ionen. Men kan daarom de protonen in 8 groepen verdeeld denken, zodat de protonen van iedere groep eenzelfde inwendig veld ondervinden. Wegens de symmetrie van het kristal zijn de inwendige veldvectoren gelijk van grootte en kunnen zij uit elkaar worden verkregen door spiegeling aan de kristalvlakken. Geplaatst in een willekeurig homogeen uitwendig veld zal dus het antiferromagnetische kristal 8 verschillende protonresonantiefrequenties opleveren, bepaald door de absolute waarde van de 8 somvectoren van het uitwendig veld met 8 inwendige vel-

den. In feite zullen er echter 16 resonantielijnen zijn wegens de verdubbeling der lijnen, veroorzaakt door de onderlinge wisselwerking der protonen. Wanneer de uitwendige veldvector zich in één der hoofdvlakken van het kristal bevindt, zullen de resonantielijnen twee aan twee samenvallen.

Door bij verschillende temperaturen en sterkten van het uitwendig veld de resonantiefrequenties te bepalen als functie van de richting van het uitwendig veld, draaiende in resp. ab-, bc- en ac-vlak, kon P o u l i s ¹⁾ de volgende conclusies trekken:

1. De antiparallelle magnetisaties hebben een voorkeursrichting langs de a-as.
2. Onder invloed van een uitwendig veld worden de magnetisaties uit deze voorkeursrichting getrokken, terwijl boven een zeker drempelveld de magnetisaties zich steeds ongeveer loodrecht op het uitwendig veld richten.
3. Zowel het drempelveld als de sterkte van de antiparallelle magnetisaties zijn van de temperatuur afhankelijk.
4. De positie (x,y,z) van het proton in de elementaire cel, waarbij de berekende resonantiefrequenties het meest met de experimentele resultaten overeenstemmen, is bepaald op:

$$x = 0,98 \text{ \AA}, \quad y = 3,05 \text{ \AA}, \quad z = 0,92 \text{ \AA}.$$

Uit overwegingen van kristallografische aard volgen voor de overige protonen de posities:

$$(-x, y, -z), \quad (\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, z) \quad \text{en} \quad (\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z).$$

De berekende positie berust op de veronderstelling, dat alle magnetisaties in een ab-vlak onderling parallel, en in de twee naburige ab-vlakken antiparallel zijn gericht. Iedere andere veronderstelling aan de magnetische configuratie van de Cu-ionen kon geen aanvaardbare positie van het proton opleveren.

Bijgaande tabel geeft een overzicht van de protonen in het kristalrooster met de bijbehorende inwendige velden ter plaatse als gevolg van de omliggende parallelle en antiparallelle magnetisaties langs de a-as der Cu-ionen. De absolute waarde van de inwendige velden is evenredig met de grootte der magnetisaties.

Positie proton	Inwendig veld subrooster 1	Inwendig veld subrooster 2
(x, y, z)	$\langle H_{11} \rangle^{(a)}, [P, Q, R]$	$\langle H_{15} \rangle^{(a)}, [-P, -Q, -R]$
(-x, y, -z)	$\langle H_{12} \rangle^{(a)}, [P, -Q, R]$	$\langle H_{16} \rangle^{(a)}, [-P, Q, -R]$
($\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, z$)	$\langle H_{13} \rangle^{(a)}, [P, Q, -R]$	$\langle H_{17} \rangle^{(a)}, [-P, -Q, R]$
($\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z$)	$\langle H_{14} \rangle^{(a)}, [P, -Q, -R]$	$\langle H_{18} \rangle^{(a)}, [-P, Q, R]$

De resonantiefrequenties ν_t worden bepaald door:

$$\nu_t = \frac{\gamma}{2\pi} |\langle H_1 \rangle + H_0|$$

Beschouwt men de toestanden van de Cu-spins als gequantiseerd, dan volgt dat $\langle H_1 \rangle$, die uiteraard een continue functie van de temperatuur is, een over de tijd gemiddelde grootheid is. De magnetisatie van de afzonderlijke Cu-ionen, die het veld $\langle H_1 \rangle$ opleveren, kan men dus eveneens als een over de tijd gemiddelde grootheid beschouwen. Dit verschijnsel van "uitmiddeling" van het inwendige veld komt ook voor bij de magnetische kernresonantie in vloeistoffen en gassen.

In de laatste twee gevallen is het de snelle verandering van de localisatie der deeltjes, die tot de "uitmiddeling" leidt. Bij $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zijn het de magnetische momenten der Cu-ionen, die sterk van de tijd afhangen.

De lijnbreedte van de protonresonantie in $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bedraagt in de antiferromagnetische toestand circa 7 Oe. Deze grootheid hangt een weinig af van temperatuur, grootte en richting van het uitwendige veld H_0 . Wanneer de middelbare uitwijking van H_1 700 Oe bedraagt, dan moet H_1 dus minstens $100 \times$ fluctueren binnen 1 larmorperiode van het proton ($\approx 10^{-7}$ sec). Overigens blijkt uit een eenvoudige berekening, dat de lijnbreedte toegeschreven kan worden aan de wisselwerking tussen de protonen.

1. Het Absorptiesignaal

Het hoogfrequent oscillerende veld H_1 wordt opgewekt door middel van een spoel met zelf-inductie L , afgestemd met een capaciteit C (fig. 1). De stroom met effectieve waarde i door de kring, kan worden verkregen door deze kring te koppelen aan een zender. De absorptie van energie uit het hoogfrequent veld H_1 door de kernresonantie, kan worden voorgesteld door de aanwezigheid van een grote virtuele belastingsweerstand R_A , parallel aan de spoel, terwijl de weerstand R de verliezen van de kring zelf aangeeft. De hoeveelheid geabsorbeerde energie per sec. is nu:

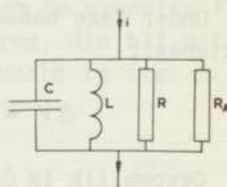


FIG. 1

$$A = \frac{V^2}{R_A}, \quad (2.1)$$

waarbij V de effectieve spanning over de LC kring is. De impedantie van de belaste kring is $Z' = ZR_A / (Z + R_A)$, waarbij Z de parallel impedantie van de onbelaste LC-kring is. Gesteld dat de stroom i constant is, dan zal de spanningsdaling tengevolge van de belasting door R_A zijn:

$$\Delta V = i(Z - Z') \approx i \frac{Z^2}{R_A} = A \frac{Z}{V}$$

Na substitutie van formule (1.12) kan het resultaat ook in de kernspinsusceptibiliteit worden uitgedrukt:

$$\Delta V = \pi \nu \chi'' H_1^2 v \frac{Z}{V}$$

Wanneer men in een ruwe benadering het oscillerend veld beschouwt als homogeen te zijn verdeeld over het preparaat en daarbuiten niet aanwezig, dan volgt voor de maximale energie van het magneetveld H_1 de betrekking:

$$\frac{H_1^2}{8\pi} \nu = \frac{1}{2} LQ^2 i_{\max}^2 = LQ^2 i^2,$$

waarin $Q = 1/R \sqrt{L/C}$ de kwaliteitsfactor van de kring, en i_{\max} de maximale waarde van de stroom i voorstelt.

Onder deze benadering volgt nu voor het stationnaire absorptie-signaal:

$$\Delta V = 4\pi \chi'' QV \quad (2.2)$$

Gewoonlijk is ΔV te gering om stationnair gemeten te worden. Door het uitwendig veld laagfrequent te moduleren in het resonantiegebied, kan aan ΔV een wisselend karakter gegeven worden, hetgeen meer mogelijkheden biedt voor versterking.

Er kan onderscheid gemaakt worden tussen twee gevallen:

- 1e. Het modulatiegebied van het uitwendig veld is groter dan het resonantiegebied, bepaald door de verdelingsfunctie $\phi(\nu)$.
- 2e. Het modulatiegebied van het uitwendig veld is aanzienlijk kleiner dan het resonantiegebied.

ad 1. Zichtbaar gemaakt op een oscillograaf zal het signaal de vorm van een piek hebben. De vorm van de piek zal echter niet overeenkomen met formule (1.13) voor χ'' . Immers de stationnaire waarde van χ'' wordt niet terstond bereikt na wijziging van de frequentie van H_1 of, wat op hetzelfde neerkomt, wijziging van het uitwendig veld H_0 (zie formule (1.10)). Slechts indien de relaxatietijd zeer kort is t.o.v. de tijd gedurende welke het magneetveld door het resonantiegebied passeert, kan een getrouw beeld, overeenkomend met formule (1.13) worden verkregen.

ad 2. Volgens Bloembergen¹⁶⁾ is nu bij benadering de uitdrukking (1.13) voor χ'' van toepassing. Gesteld dat de modulatie van het uitwendig veld sinusvormig is met hoekfrequentie ω^* dus:

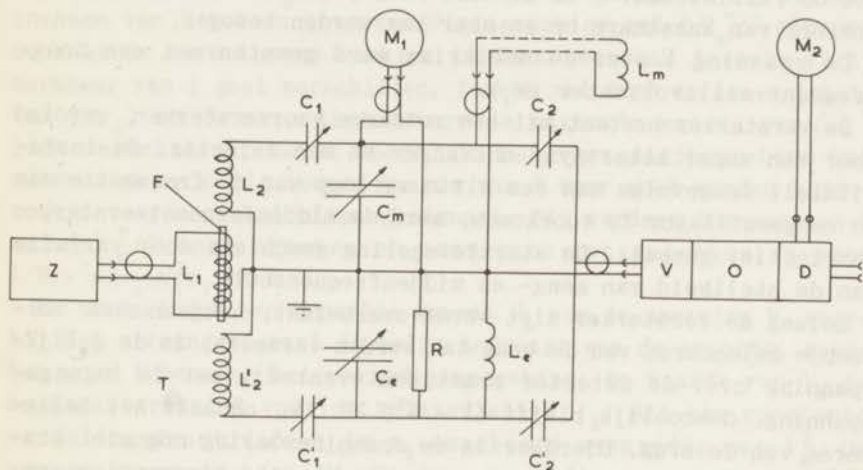
$$H(t) = H_0 + \Delta H \sin \omega^* t.$$

Het periodieke signaal wordt dan volgens (1.13) en (2.2):

$$\Delta V^* = \frac{1}{8} \frac{N}{\nu} QVH_0 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{kT} \frac{\phi'(\nu)}{\left(\frac{1}{8} \gamma^2 \phi(\nu) H_1^2 t_1 + 1\right)^2} \Delta H \sin \omega^* t \quad (2.3)$$

2. De meetbrug voor hoge frequenties

Het biedt voordelen om het signaal ΔV , gemoduleerd op de draaggolf met spanning V , hoogfrequent te versterken. Gewoonlijk is V echter veel te groot, wat overbelasting van de hoogfrequent versterker met zich meebrengt. Om aan dit bezwaar tegemoet te komen wordt de hoogfrequent meetbrug gebruikt om de spanning V met een tegenspanning V' te verminderen. De brug, die bij dit onderzoek werd gebruikt, is schematisch afgebeeld in fig. 2.



Z = Zender

F = Ferrietstaaf

V = Ruisarme voorversterker

O = Ontvanger

D = Detector

FIG. 2 DE MEETBRUG VOOR HOGE FREQUENTIES

De primaire spoel L_1 van de hoogfrequente transformator T is gekoppeld aan een zender met regelbare uitgangsspanning. Door middel van de secundaire wikkelingen L_2 en L_2' worden resp. de spanning V over de meetkring $L_m C_m$, en de spanning V' over een equivalente kring $L_e C_e$ verkregen. L_2 en L_2' zijn symmetrisch gewikkeld, zodat de uitgangsspanningen 180° in phase verschillen. Door de lage uitgangsimpedantie van de zender en de geringe transformatie-verhouding hebben de secundaire wikkelingen eveneens een lage inwendige impedantie t.o.v. de kringen. De onderling gelijke capaciteiten C_1 en C_1' zorgen voor een losse koppe-

ling met de twee kringen, die beiden nauwkeurig worden afgestemd op de frequentie van de zender. De weerstand R dient voor het gelijkmaken van de kringkwaliteiten van $L_m C_m$ en $L_e C_e$. Bij goede keuze van de onderling gelijke uitgangscapaciteiten C_2 en C'_2 zal de spanning aan de ingang van de versterker ongeveer gelijk worden aan:

$$\frac{1}{2} (V - V' - \Delta V)$$

De mate van "onbalans" $V - V'$ kan nauwkeurig worden geregeld met de Ferrietstaaf F in de kern van T , die door middel van een schroef van kunsthars op en neer kan worden bewogen.

De spanning V over de meetkring werd gemeten met een hoogfrequent millivoltmeter (M_1).

De versterker bestaat uit een ruisarme voorversterker, gevolgd door een super heterodyne ontvanger en een detector. Om instabiliteit tengevolge van een klein verloop van de frequentie van de mengoscillator te voorkomen, werd de middenfrequentversterker onselectief gemaakt. De sterkteregeling geschiedt door variatie van de steilheid van meng- en middenfrequentbuis.

Zolang de versterker niet wordt overbelast, hetgeen door voldoende balanceren van de brug kan worden vermeden, is de gelijkspanning over de detector practisch evenredig met de ingangspanning. Gewoonlijk blijft $(V - V') \gg \Delta V$, ondanks het balanceren van de brug. Hierdoor is de spanningsdaling nog niet statisch waarneembaar op de meter M_2 , die de detectorspanning aangeeft. Wel zou het periodieke absorptiesignaal nu zichtbaar kunnen worden gemaakt op een oscillograaf van voldoende gevoeligheid, mits natuurlijk het signaal boven het ruisniveau uitkomt.

Het sinusvormige signaal, dat optreedt bij kleine veldmodulatie, is meestal te zwak t.o.v. de ruis om waarneembaar te zijn op een oscillograaf. Aan dit bezwaar kan worden tegemoetgekomen met de z.g. phasegevoelige versterker, die in par. 4 zal worden beschreven.

De relaxatietijden, die kleiner waren dan 1 sec., werden bepaald volgens de verzadigingsmethode van Bloembergen, Purcell en Pound¹²). Volgens deze methode wordt bij een constante frequentie ν_0 van H_1 en bij een kleine veldmodulatie het uitwendige veld zodanig ingesteld, dat een maximaal signaal ΔV_m^* verkregen wordt. Dan wordt de verhouding:

$$\frac{\Delta V_m^*}{V} = \frac{1}{8} \frac{N}{\nu} \frac{H_0}{kT} \frac{\gamma^4 h^2}{\left(\frac{1}{8} \gamma^2 \phi(\nu_0) H_1^2 t_1 + 1 \right)^2} \frac{\phi'(\nu_0)}{\Delta H \sin \omega^* t}$$

vergelijkenderwijs bepaald als functie van de spanning V over de kring, die evenredig is met H_1 . Deze relatieve bepaling geschiedt door meting van het versterkte uitgangssignaal als functie van V , en wel zodanig dat de versterking steeds in dezelfde verhouding wordt teruggeregeld als V wordt opgevoerd. Het bijregelen van de versterking geschiedt door bij iedere waarde van V , de versterking van de ontvanger in te stellen op dezelfde detector spanning.

De spanning $V \div H_1$ is beneden het verzadigingsgebied indien de verzadigingsterm $1/8 \cdot \gamma^2 \phi(\nu_0) H_1^2 t_1$, veel kleiner is dan 1. In dit gebied is $\Delta V_m^*/V$ vrijwel onafhankelijk van V . Bij verdere toename van V tot in het verzadigingsgebied zal $\Delta V_m^*/V$ afnemen doordat de term tussen haakjes in de noemer van formule (2.3) merkbaar van 1 gaat verschillen. Tevens zal door de aanwezigheid van $\phi(\nu_0)$ in de verzadigingsterm de maximale waarde van ΔV^* iets verschuiven, zodat vooral in het verzadigingsgebied het uitwendige veld bij iedere waarde van V weer moet worden bijgesteld voor maximaal uitgangssignaal. Bij verdere toename van V zal $\Delta V_m^*/V$ snel afnemen en tenslotte tot nul naderen voor $1/8 \cdot \gamma^2 \phi(\nu_0) H_1^2 t_1 \gg 1$.

Er bestaat dus een bepaalde waarde V_s van de spanning V , waarbij het uitgangssignaal de helft bedraagt van de grootte, gemeten voor V beneden het verzadigingsgebied. De waarde van V_s is nu karakteristiek voor de relaxatietijd t_1 . Bij een constante verdelingsfunctie $\phi(\nu)$ is t_1 omgekeerd evenredig met V_s^2 . De waarde V_s wordt bepaald uit de curve, die de gemeten $\Delta V_m^*/V$ aangeeft als functie van V .

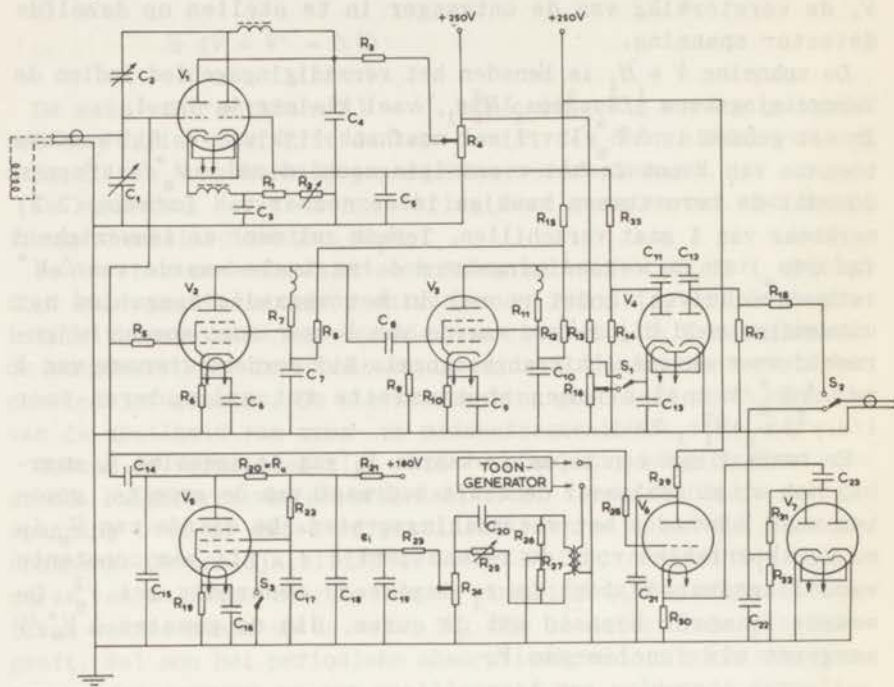
3. De autodyne Oscillator

De absorptie der kernspins kan ook worden waargenomen door de meetkring op te nemen in het circuit van een autodyne oscillator. De absorptie komt tot uiting in een geringe daling van het oscillatieniveau. De gevoeligheid voor absorptie hangt af van de instelling van de oscillatorbuis. Hierdoor zijn de uitdrukkingen (2.2) en (2.3) voor het absorptiesignaal niet meer van toepassing.

Om nu toch in staat te zijn de relaxatietijden te meten, moet de virtuele dempingsweerstand R_A geïjkt worden tegen een dempingsweerstand, die niet van de instelling van de oscillatorbuis afhangt. De ijkingweerstand kan o.a. worden verkregen door middel van een calibrator, bestaande uit een reactantiebuis, die

door middel van een scheidingscondensator gekoppeld is aan de meetkring.

Het schema van de gebruikte spectrometer voor radiofrequenties welke behoudens enkele wijzigingen en toevoegingen ontwikkeld werd volgens P o u n d en W a t t k i n s ¹⁷⁾ is afgebeeld in fig. 3.



- | | |
|---|---|
| $R_1 = 150\Omega$ | $C_1 = C_{15} = 500\text{ cm}$ |
| $R_2 = R_7 = R_{16} = R_{30} = R_{31} = 1K\Omega$ | $C_2 = 20\text{ cm}$ |
| $R_3 = 2K\Omega$ | $C_3 = C_4 = C_6 = C_7 = C_9 = C_{10} = C_{13} = C_{16} = C_{17} =$ |
| $R_4 = R_{20} = R_{23} = R_{26} = R_{27} = R_{29} = R_{32} = 10K\Omega$ | $= C_{18} = C_{21} = C_{23} = 0,01\mu F$ |
| $R_5 = R_{28} = 30\Omega$ | $C_5 = C_{20} = 0,5\mu F$ |
| $R_6 = R_{10} = 250\Omega$ | $C_8 = C_{11} = C_{12} = C_{22} = 1000\text{ cm}$ |
| $R_8 = R_{12} = R_{19} = R_{21} = 500\Omega$ | $C_{14} = 10\text{ cm}$ |
| $R_9 = R_{17} = 22K\Omega$ | $C_{19} = 100\text{ cm}$ |
| $R_{11} = 860\Omega$ | $V_1 : \text{ECC } 81$ |
| $R_{13} = R_{18} = 50K\Omega$ | $V_2, V_3 : \text{6AK5}$ |
| $R_{14} = R_{33} = 500K\Omega$ | $V_4 : \text{6H6}$ |
| $R_{15} = 5K\Omega$ | $V_5 : \text{EF } 85$ |
| $R_{22} = 82K\Omega$ | $V_6 : \text{EC } 91$ |
| $R_{24} = 1M\Omega$ | $V_7 : \text{EB } 41$ |
| $R_{25} = 100K\Omega$ | |

FIG. 3 DE SPECTROMETER VOOR RADIOFREQUENTIES

Het oscillatordeel wordt gevormd door de dubbele triode V_1 . De calibratorbuis V_5 wordt gestuurd door een signaal, dat in phase is met de modulatie van het magnetveld. Dit geschiedt door regeling van de weerstand R_{25} van de phaseregelaar. Bij kleine veldmodulatie heeft het absorptiesignaal dan dezelfde phase als het calibratiesignaal, hetgeen van belang is wanneer de signalen aan de uitgang van de phasegevoelige "Lock-in" versterker vergeleken moeten worden. De grootte van het calibratiesignaal wordt met de potentiometer R_{24} geregeld.

Fig. 4 toont het vervangingschema van de kring met de calibrator. R geeft de demping van de kring zelf weer. De constante belastingsweerstand van de calibratiebuis, R_u , staat parallel over de kring, aangezien de impedantie van de

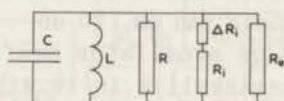


FIG. 4

scheidingscondensator te verwaarlozen is. R_1 is de inwendige weerstand van de calibratorbuis, ΔR_1 de variatie van R_1 .

Een kleine variatie van de stuurroosterspanning van de calibratorbuis zal bij benadering een evenredige variatie tengevolge hebben wegens de niet-lineairiteit van deze buis. Bij een sinusvormig signaal op het stuurrooster: $e_1 = E_1 \sin \omega^* t$ zal het periodieke deel van de energieabsorptie door deze buis bepaald worden door:

$$\Delta A_c = -\frac{V^2}{R_1^2} \Delta R_1 \sin \omega^* t + V^2 e_1$$

Het periodieke deel van de absorptie tengevolge van de kernspins bedraagt bij kleine veldmodulatie:

$$\Delta A = \pi \nu H_1^2 v \frac{\partial \chi''}{\partial H} \Delta H \sin \omega^* t + V^2 \frac{\partial \chi''}{\partial H} \quad (\text{zie formule 1.12})$$

Wanneer nu de calibratiespanning e_1 steeds zodanig wordt ingesteld, dat het calibratiesignaal gelijk is aan het absorptiesignaal, dan zal e_1 evenredig zijn met $\frac{\partial \chi''}{\partial H}$. Op deze wijze kan nu $\left(\frac{\partial \chi''}{\partial H}\right)_{\max}$ vergelijkenderwijs bepaald worden als functie van V , wat weer de karakteristieke waarde V_s oplevert.

Om de spanning V te stabiliseren en tevens gemakkelijk regelbaar te maken werd automatische sterkteregeling toegepast. Voor dit doel dient de breedband-versterker met de buizen V_2 en V_3 . Bij een ca. 30-voudige versterking heeft deze versterker een

band, die overeenkomt met het frequentiegebied van de oscillator. Eén sectie van de dubbele diode V_4 levert nu de versterkte regelspanning voor de oscillator. De andere sectie levert desgewenst nog het gedetecteerde absorptiesignaal.

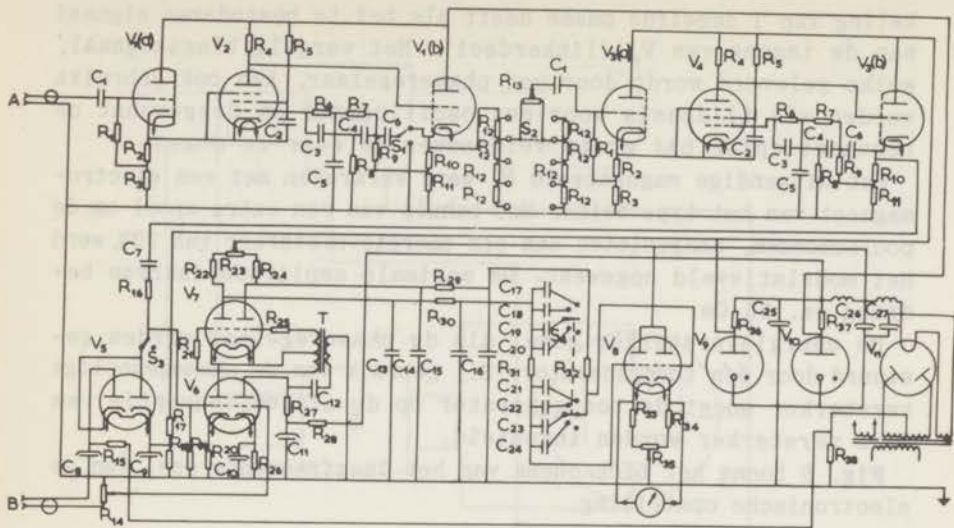
Doordat de breedband-versterker overbelast raakt bij ingangsspanningen groter dan 0,1 volt, is een tweede detector V_7 noodzakelijk. Met de kathodevolger V_6 wordt de demping over de kring vermeden. Om het gedetecteerde absorptiesignaal op een gewone oscillograaf te kunnen waarnemen is nog laagfrequent versterking nodig van ca. 80 db.

De oscillator heeft het voordeel dat de frequentie van H_1 gemakkelijk is te wijzigen over een groot gebied, terwijl de brug bij iedere frequentie moet worden afgeregeld. Hierdoor is de oscillator-methode zeer geschikt om resonantiefrequenties te bepalen. Voor het bepalen van kernspinrelaxatietijden met de verzadigingsmethode bleek de oscillator minder geschikt, wegens de omslachtige bewerking van het calibreren. Tevens bleek de oscillator gevoelig te zijn voor de zwakke maar onvermijdelijke inductieve koppeling tussen de veldmodulatie en de meetspoel, met als gevolg een ongewenst signaal, dat de meetnauwkeurigheid nadelig beïnvloedde.

4. De fasegevoelige versterker en overige apparatuur

De gebruikte fasegevoelige versterker bestaat uit twee selectieve voorversterker-trappen, gevolgd door een fasegevoelige detector en een gelijkspanningsversterker (fig. 5). De afstemming van de voorversterker-trappen wordt bepaald door de dubbele T-filters, gevormd door de weerstanden resp. condensatoren R_6 , R_7 , R_8 , C_3 , C_4 , C_5 , waarbij $R_6=R_7=2R_8$ en $C_3=C_4=\frac{1}{2}C_5$. De hier gebruikte waarden van deze weerstanden en condensatoren leverden een afstemfrequentie van 31,5 Hz op bij een bandbreedte van 1,4 Hz aan de uitgang van de tweede selectieve voorversterker.

De voorselectie dient ter vermindering van overmatige ruis aan de ingang van de fasegevoelige detector, die het werkpunt van V_6 zou kunnen verplaatsen. De schakeling van de fasegevoelige detector werd ontworpen door Schuster¹⁸⁾. De tijdconstante van de buisvoltmeter is regelbaar met de schakelaar S_4 . Het rechter deel van V_6 brengt het vergelijkingssignaal over op de transformator T, die dit signaal symmetrisch maakt t.o.v. de kathode van V_7 . De fase van het vergelijkingssignaal moet zodanig worden ingesteld, dat de spanning op de secundaire wik-



$$R_1 = R_{16} = 100K\Omega$$

$$R_2 = R_{15} = R_{18} = 1000\Omega$$

$$R_3 = 5000\Omega$$

$$R_4 = R_{12} = 220K\Omega$$

$$R_5 = R_6 = R_7 = R_{14} = R_{29} = R_{30} = R_{31} = R_{32} = 1M\Omega$$

$$R_8 = R_{19} = 500K\Omega$$

$$R_9 = 390K\Omega$$

$$R_{10} = R_{22} = R_{24} = 47K\Omega$$

$$R_{11} = 22K\Omega$$

$$R_{13} = 250K\Omega$$

$$R_{17} = 120K\Omega$$

$$R_{20} = 300\Omega$$

$$R_{21} = R_{25} = 58K\Omega$$

$$R_{23} = R_{33} = R_{34} = R_{35} = 10K\Omega$$

$$R_{26} = 820\Omega$$

$$R_{27} = 18K\Omega$$

$$R_{28} = 15K\Omega$$

$$R_{36} = R_{37} = 4K\Omega$$

$$R_{38} = 15\Omega$$

$$C_1 = 0,01\mu F$$

$$C_2 = C_6 = C_7 = C_{12} = C_{15} = C_{16} = 0,1\mu F$$

$$C_3 = C_4 = 5000\text{ cm}$$

$$C_5 = 10000\text{ cm}$$

$$C_8 = C_9 = C_{10} = 100\mu F$$

$$C_{11} = C_{25} = C_{26} = C_{27} = 50\mu F$$

$$C_{13} = C_{14} = 2\mu F$$

$$C_{17} = C_{21} = 3\mu F$$

$$C_{18} = C_{22} = 1\mu F$$

$$C_{19} = C_{23} = 0,5\mu F$$

$$C_{20} = C_{24} = 0,25\mu F$$

V_1, V_3, V_6, V_7, V_8 : ECC 40

V_2, V_4 : EF 86

V_5 : EB 41

V_9, V_{10} : OD 3

V_{11} : 80

FIG. 5 DE PHASEGEVOELIGE VERSTERKER

keling van T dezelfde phase heeft als het te bestuderen signaal aan de ingang van V_6 (linkerdeel). Het vergelijkings signaal, welke geleverd wordt door een phaseregelaar, kan ook gebruikt worden als tijdbasis voor een oscillograaf om desgewenst de resonantiepiek bij grote veldmodulatie waar te nemen.

Het uitwendige magneetveld H_0 werd verkregen met een electromagneet van het type Weiss. Met behulp van een extra spoel om de poolschoenen, aangesloten aan een energieversterker van 30W, werd het modulatieveld opgewekt. De maximale amplitude daarvan bedroeg ca. 35 Oe.

De energieversterker zowel als de phaseregelaar werden gestuurd door één toongenerator. Bij gebruik van de phasegevoelige versterker moest de toongenerator op de afstemfrequentie van deze versterker worden ingesteld.

Fig. 6 toont het blokschema van het laagfrequente deel van de elektronische opstelling.

5. De directe methode voor het bepalen van t_1

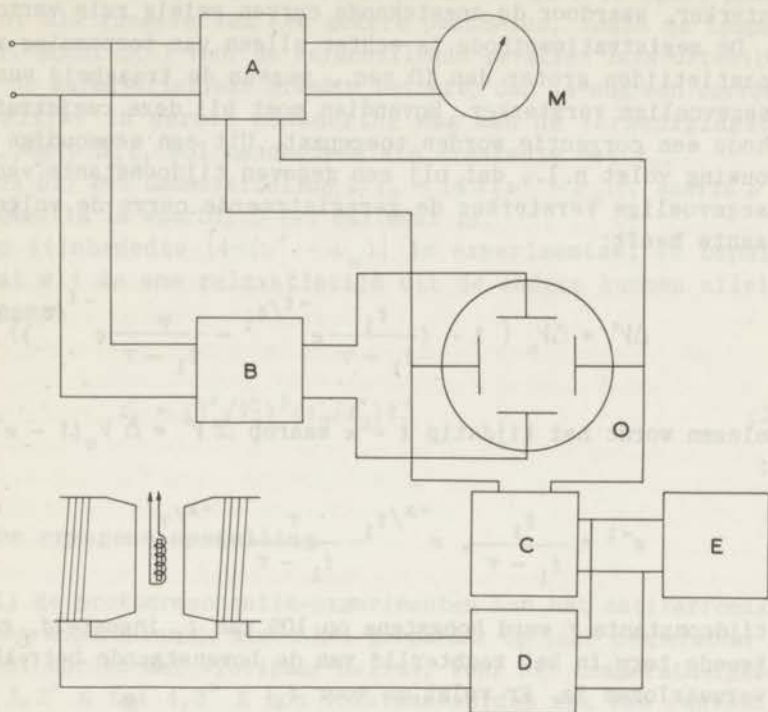
In het voorafgaande werd alleen de verzadigingsmethode aangegeven voor de relatieve bepaling van de kernspinrelaxatietijd. Met de beschreven apparatuur is het ook mogelijk de relaxatietijd in absolute grootte te bepalen onder voorwaarde, dat deze tijd minstens enige seconden bedraagt. Dit geschiedt door aanvankelijk de h.f. spanning V over de kring zodanig op te voeren, dat de verzadigingsterm $1/8 \cdot \gamma^2 \phi(\nu) H_1^2 t_1 \gg 1$ wordt. Door nu ten tijde $t = 0$ de spanning V weer terug te brengen tot een waarde V_0 ver beneden het verzadigingsgebied, zal het signaal zich weer exponentieel herstellen volgens:

$$\Delta V = \Delta V_0 (1 - e^{-t/t_1}),$$

waarbij ΔV_0 het signaal is bij thermisch evenwicht en bij de meetspanning V_0 .

Het snel terugregelen van V kan bij de oscillator geschieden met de schakelaar S_1 (zie fig. 3), waarmee de automatische sterkteregeling uit- en ingeschakeld kan worden. Bij toepassing van de brugmethode vindt de regeling van V plaats met behulp van het verzwakker-systeem aan de uitgang van de zender.

De observatie van het zich exponentieel herstellend signaal kan enerzijds geschieden bij grote veldmodulatie, waarbij de



- A: Phasegevoelige versterker
- B: Audiofrequente versterker met grote bandbreedte
- C: Phaseregelaar, die het vergelijkingssignaal aan A of de tijdbasis aan de oscillograaf levert
- D: Energieversterker voor de veldmodulatie
- E: Toongenerator

FIG. 6 HET BLOKSCHAMA VAN HET AUDIOFREQUENTE DEEL VAN DE ELECTRONISCHE OPSTELLING

hoogte van de piek op een oscillograaf wordt afgelezen als functie van de tijd. Anderszijds kan, bij kleine veldmodulatie, het zich herstellend signaal worden geregistreerd met behulp van een registrerende milliampèremeter, gekoppeld aan de uitgang van de

phasegevoelige versterker. De laatste methode was het meest nauwkeurig wegens de geringe bandbreedte van de phasegevoelige versterker, waardoor de opgetekende curven weinig ruis vertoonden. De registratiemethode is echter alleen van toepassing voor relaxatietijden groter dan 10 sec., wegens de traagheid van de phasegevoelige versterker. Bovendien moet bij deze registratiemethode een correctie worden toegepast. Uit een eenvoudige beschouwing volgt n.l., dat bij een gegeven tijdconstante van de phasegevoelige versterker de geregistreeerde curve de volgende gedaante heeft:

$$\Delta V' = \Delta V_0 \left\{ 1 - \left(\frac{t_1}{t_1 - \tau} e^{-t/t_1} - \frac{\tau}{t_1 - \tau} e^{-t/\tau} \right) \right\}$$

Afgelezen wordt het tijdstip $t = x$ waarop $\Delta V' = \Delta V_0 (1 - e^{-1})$, dus:

$$e^{-1} = \frac{t_1}{t_1 - \tau} \cdot e^{-x/t_1} - \frac{\tau}{t_1 - \tau} \cdot e^{-x/\tau}$$

De tijdconstante τ werd hoogstens op 10% van t_1 ingesteld, zodat de tweede term in het rechterlid van de bovenstaande betrekking te verwaarlozen is. Er volgt nu voor t_1 :

$$t_1 \approx x - \tau$$

Voor het verkrijgen van de juiste relaxatietijd kan de tijdconstante dus zonder meer in mindering worden gebracht op de ongecorrigeerde relaxatietijd x .

Met behulp van de directe methode kunnen de resultaten van de verzadigingsmethode geïjkt worden. Dit is van belang voor de t_1 waarden, die te kort zijn om volgens de directe methode bepaald te worden. Laat een relaxatietijd op directe wijze vastgesteld zijn op t_1' , terwijl daarbij de karakteristieke verzadigingsspanning bepaald is op V_s' , dan kunnen de overige relaxatietijden t_1'' afgeleid worden volgens:

$$t_1'' = (V_s'/V_s'')^2 t_1' \quad (2.4)$$

waarbij V_s'' de karakteristieke verzadigingsspanning is, behorende bij t_1'' .

Uiteraard is de betrekking (2.4) slechts geldig indien de verdelingsfunctie $\phi(\nu)$ en de verhouding tussen V en H_1 constant

zijn. Dit is gewoonlijk het geval wanneer t_1 bij een constante frequentie en bij constante dimensies van de h.f. spoel gemeten wordt als functie van een zekere parameter, zoals de temperatuur. Mocht $\phi(\nu)$ voor de verschillende gevallen iets uiteenlopen wat de karakteristieke breedte betreft, dan is nog een correctie mogelijk. In eerste benadering mag men de verzadigingsterm $1/8 \cdot \gamma^2 \phi(\nu) H_1^2 t_1$ wel beschouwen als evenredig met t_2 .

Nu is bij een Gaussverdeling $2/t_2 = |4\pi(\nu'' - \nu_0)|$, waarin ν'' de frequentie is waarbij $\phi'(\nu)$ maximaal is.

De lijnbreedte $|4\pi(\nu' - \nu_0)|$ is experimenteel te bepalen, zodat wij de ene relaxatietijd uit de andere kunnen afleiden volgens:

$$t_1'' = (V_s'/V_s'')^2 (t_2'/t_2'') t_1' \quad (2.5)$$

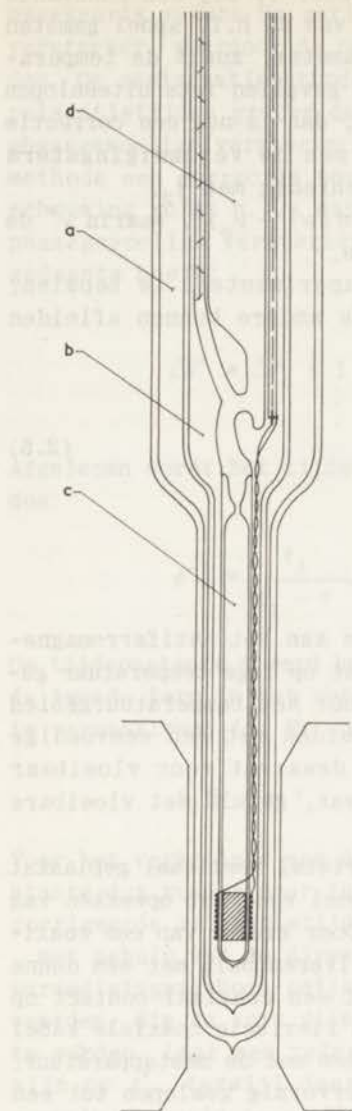
6. De cryogene opstelling

Bij de protonresonantie-experimenten aan het antiferromagnetische koperchloride moest het preparaat op lage temperatuur gebracht worden met vloeibaar helium. Voor het temperatuurgebied van $1,2^\circ$ K tot $4,3^\circ$ K kon volstaan worden met een eenvoudige helium-cryostaat, bestaande uit een dewarvat voor vloeibaar helium, omgeven door een tweede dewarvat, gevuld met vloeibare lucht.

Onderin het helium bad werd het éénkristal verticaal geplaatst in een glazen buisje, waaromheen de spoel voor het opwekken van het hoogfrequent veld werd gewikkeld. Door middel van een coaxiale leiding, bestaande uit een nieuwzilveren buis met een dunne koperen binnendraad, werd de spoel met een coaxiaal contact op de kap van de cryostaat verbonden. Een flexibele coaxiale kabel diende voor de verbinding van dit systeem met de meetapparatuur.

Het kristal werd gekloofd en cilindervormig geslepen tot een lengte van 25 mm en een diameter van ca. 10 mm, overeenkomend met de binnendiameter van het glazen buisje. De éénkristallen, die uit een verzadigde CuCl_2 -oplossing werden gekweekt, hadden een langwerpige vorm, met de grootste lengte in de richting van de c-as. Mede door de beperkte omvang van de verkregen éénkristallen konden daarom slechts cilindervormig geslepen worden evenwijdig aan de c-as, teneinde nog voldoende vulling van de spoel te verkrijgen en dus ook voldoende absorptiesignaal.

Voor deze cryostaat bedroeg de laagst bereikbare temperatuur



- a: Ruimte voor vloeibare lucht
 b: Grote heliumcryostaat
 c: Kleine heliumcryostaat
 d: Pompbuis

FIG. 7 DE DUBBELE CRYOSTAAT

1,2° K, hetgeen gerealiseerd werd door reduceren van de dampdruk met behulp van de op het Kamerlingh Onnes Laboratorium gebruikelijke centrale pompinstallatie.

Bij het onderzoek bleek het gewenst om het preparaat ook tot beneden 1,2° K af te koelen. Dit kon op twee manieren worden gerealiseerd: ten eerste door opvoeren van de effectieve pompsnelheid, ten tweede door vermindering van de verdampingssnelheid.

Volgens het eerstgenoemde principe werd bij een overigens normale helium-cryostaat een kap gebruikt, voorzien van een vergrote pompbuis (diameter 7 cm), teneinde de pompweerstand te verminderen. In combinatie met een oliediffusiepompe, type 9B3 van Edwards, kon nu als laagste temperatuur 0,90° K bereikt worden bij een pompsnelheid van ca. 500 liter/sec.

Volgens het tweede principe, n.l. het verminderen van de verdampingssnelheid, werd de dubbele helium-cryostaat, afgebeeld in fig. 7, toegepast. Bij dit systeem dient het buitenste dewarvat a voor vloeibare lucht. Met behulp van de helium-cryostaat b wordt nu de kleine helium-cryostaat c geheel met vloeibaar helium omgeven, teneinde een zeer goede thermische isolatie voor deze kleine cryostaat te bewerkstelligen. De verdamping van de cryostaat c wordt afgevoerd

door de enkelvoudige pompbuis d. Iets beneden de aanhechting met de pompbuis werd een insnoering met een diameter van 1,5 mm aangebracht aan de binnenste glaswand van c, die zelf een diameter van ca. 10 mm heeft bij een lengte van 235 mm.

De pompbuis is voorzien van een bocht om instraling van warmte in c te voorkomen. Iets boven de aanhechting van c met de pompbuis werd nog een manometerleiding aangebracht. Daarbinnen bevinden zich een aantal messing schermen, gemonteerd op een nieuwzilverdraad, die met hun warmtecapaciteit oscillaties van het heliumgas voorkomen tijdens het vullen van c.

De spoel werd om c gewikkeld en het preparaat werd in deze kleine cryostaat geplaatst.

De cryostaat c werd gevuld door heliumgas in de manometerbuis te condenseren, nadat de cryostaat b van vloeibaar helium was voorzien.

Het was noodzakelijk de cryostaat c voor te koelen met vloeibare waterstof in b. Het preparaat, zowel als de binnenste glaswand van c werden eveneens voorgekoeld doordat een kleine hoeveelheid neogas tussen de dubbele wand van c was toegelaten. Bij de temperaturen van vloeibaar helium wordt de warmte-isolatie automatisch hersteld door het uitvriezen van het Ne-gas.

Dank zij de insnoering in c kon de filmkruip van het helium en dus ook de verdamping aanzienlijk worden beperkt. Terwijl het helium in de cryostaat b op ca. $1,2^{\circ}$ K werd gehouden, kon in c, door afpompen met de Edwards-oliediffusiepomp, als laagste temperatuur $0,85^{\circ}$ K worden bereikt bij een effectieve pompsnelheid van ca. 40 liter/sec. Met een kwikdiffusiepomp van Leyboldt, type Hg 45, was de laagst bereikbare temperatuur $0,90^{\circ}$ K bij een effectieve pompsnelheid van ca. 25 liter/sec.

1. De temperatuurafhankelijkheid van de spontane magnetisatie in antiferromagnetisch koperchloride

A. Inleiding

Zoals aangeduid is in I, par. 3 is de sterkte van het tijdgemiddelde der inwendige velden ter plaatse van de protonen evenredig met de grootte van de antiparallelle magnetisaties der subroosters. Deze magnetisaties worden gevormd door de tijdgemiddelde magnetische momenten $\langle \mu \rangle$ van de Cu-ionen.

De theorie van Néel voorspelt, dat bij uitwendige velden, die aanzienlijk kleiner zijn dan het drempelveld, de afwijkingen van de magnetisaties der subroosters van de a-as zeer gering zijn. Voor het geval, dat zo'n zwak uitwendig veld H_0 langs de a- of de b-as is gericht, voorspelt de theorie zelfs in het geheel geen afwijking.

De resonantiefrequenties der protonen worden bepaald door de absolute waarde van de somvectoren van de inwendige velden $\langle H_{1k} \rangle$ en het uitwendige veld H_0 :

$$H_t = \langle H_{1k} \rangle + H_0,$$

$$\nu_t = \gamma/2\pi \cdot H_t.$$

Bij een veld H_0 langs de a-as, zullen de somvectoren van H_0 en de vier inwendige velden, die dezelfde hoek η met de a-as maken, gelijk van grootte zijn en een gemeenschappelijke protonresonantiefrequentie opleveren. Hetzelfde geldt voor de overige vier inwendige velden, die de hoek $\pi - \eta$ met de a-as maken en gesommeerd met H_0 een andere gemeenschappelijke resonantiefrequentie opleveren. Men vindt dus voor H_0 langs de a-as, afgezien van de verdubbeling der lijnen door de proton-proton wisselwerking, slechts twee resonantiefrequenties. Op dezelfde wijze kan men aantonen, dat voor H_0 langs de b- of de c-as eveneens slechts twee resonantiefrequenties zullen voorkomen.

Uit een eenvoudige geometrische beschouwing vindt men voor H_0 evenwijdig aan de a-as, de volgende betrekking tussen de twee somvectoren H_{t1} en H_{t2} :

$$H_{t1}^2 - H_{t2}^2 = 4 H_0 \langle H_1 \rangle^{(a)} \cos \eta,$$

waarbij $\langle H_1 \rangle^{(a)}$ de absolute waarde van de inwendige velden is. Het verschil van de kwadraten van de resonantiefrequenties $\nu_{t1} = \gamma/2\pi \cdot H_{t1}$ en $\nu_{t2} = \gamma/2\pi \cdot H_{t2}$ is dus evenredig met $\langle \mu \rangle$, omdat $\langle \mu \rangle \div \langle H_1 \rangle^{(a)}$.

Bij afwezigheid van een uitwendig veld wordt de gemeenschappelijke resonantiefrequentie, afkomstig van de 8 inwendige velden, bepaald door $\nu' = \gamma/2\pi \cdot \langle H_1 \rangle^{(a)}$. Deze resonantiefrequentie is dus zonder meer evenredig met $\langle \mu \rangle$, en dus ook evenredig met de spontane magnetisatie der subroosters.

B. Experiment

In het temperatuurgebied van $1,2^\circ \text{K} - 4,3^\circ \text{K}$ werd de temperatuurafhankelijkheid van de spontane magnetisatie bepaald door meting van de twee resonantiefrequenties bij een constant uitwendig veld langs één der hoofdassen van het kristal. Het experiment werd uitgevoerd bij H_0 ter grootte van 1640 Oe langs de a-as en bij dit veld langs de b-as.

De methode van de autodyne oscillator werd hierbij toegepast. De resonantielijnen werden bij grote veldmodulatie op een oscillograaf waargenomen. Bij iedere meting werd de frequentie van de oscillator zodanig ingesteld, dat de resonantielijns zich in het midden van de tijdbasis van de oscillograaf bevond. Dan werd de frequentie bepaald met behulp van een frequentiemeter.

De aanwezigheid van het uitwendige veld had tot voordeel, dat over het hele temperatuurgebied de resonantiefrequenties groter waren dan 4 MHz, zodat het signaal steeds groot genoeg was voor duidelijke waarneming op de oscillograaf.

Aangezien voor $T < 2^\circ \text{K}$ de magnetische momenten $\langle \mu \rangle$ reeds zeer dicht bleken te naderen tot de verzadigingswaarde μ_0 , was het van belang om $\langle \mu \rangle$ in dit laagste temperatuurgebied zo nauwkeurig mogelijk te bepalen als functie van de temperatuur. Dit geschiedde door meting van de resonantiefrequentie ν' voor $H_0 = 0$. Hierdoor werden onnauwkeurigheden tengevolge van verloop van de sterkte van H_0 vermeden. Bij de bepaling van ν' doet zich de bijzonderheid voor, dat bij een harmonische veldmodulatie met de periode $1/\nu^*$ het signaal ΔV^* een periode van $1/2 \nu^*$ zal bezitten. Immers, een klein veld ΔH , dat b.v. langs de a-as is gericht zal slechts de resonantielijns doen splitsen, aangezien ΔH voor 4 inwendige velden een vectorsom $H_t \cdot \langle H_1 \rangle$ oplevert en voor de overige inwendige velden een vectorsom $H_t \cdot \langle H_1 \rangle$.

De bepaling geschiedde bij een veldmodulatie van $15\frac{1}{2}$ Hz, verkregen door een frequentiedeler te schakelen tussen de

toongenerator en de energieversterker. Het signaal met een grondfrequentie van $31\frac{1}{2}$ Hz werd met de fasegevoelige versterker waargenomen.

Door de hoofdwikkeling van de magneet moest een zwakke gelijkstroom van enige milliampères gestuurd worden om zowel het remanente veld als de horizontale component van het aardmagnetisme op te heffen. De magneet werd daarbij in NZ-richting georiënteerd, evenals de a-as van het kristal. De controle op deze compensatie geschiedde door middel van de paramagnetische resonantie in Diphenyl-Picryl-Hydrazyl bij 4 MHz. Voor dit doel werd een spoel, gevuld met deze stof, naast de cryostaat tussen de poolschoenen geplaatst. Deze spoel werd gekoppeld aan een oscillator. Het absorptiesignaal van de paramagnetische resonantie werd op een afzonderlijke oscillograaf waargenomen, waarbij de tijdbasis door de frequentiedeler geleverd werd. De compensatie is volledig wanneer bij maximale uitwijking van het modulatieveld de paramagnetische absorptie maximaal is. Dit is te herkennen aan een symmetrisch beeld op de oscillograaf. De verticale component van het aardmagnetisme werd niet gecompenseerd, aangezien deze slechts een kleine symmetrische verbreding van de resonantielijnen veroorzaakt.

Wegens de proton-proton wisselwerking wordt ook de resonantielijnen bij $H_0 = 0$ gesplitst. De waarde ν' werd verkregen door het gemiddelde te bepalen van de twee frequenties, behorende bij de toppen van de twee resonantielijnen. Bij de bepaling van de twee resonantiefrequenties werd weer de oscillator toegepast in combinatie met een frequentiemeter. Bij een amplitude van het modulatieveld van ca. $2\frac{1}{2}$ Oe werd het signaal waargenomen aan de uitgang van de fasegevoelige versterker. De toppen van de twee resonantielijnen waren herkenbaar aan een maximaal signaal. Op de flanken van de resonantielijnen wordt het signaal ook maximaal, doch met een tegengestelde fase. Bij enige temperaturen werd het signaal opgetekend met de registrerende milliampèremeter. Daarbij werd de frequentie van de oscillator langzaam geregeld over ca. 100 KHz met behulp van een afstemcondensator, die aangedreven werd door een synchronomotor met vertragsingswerk.

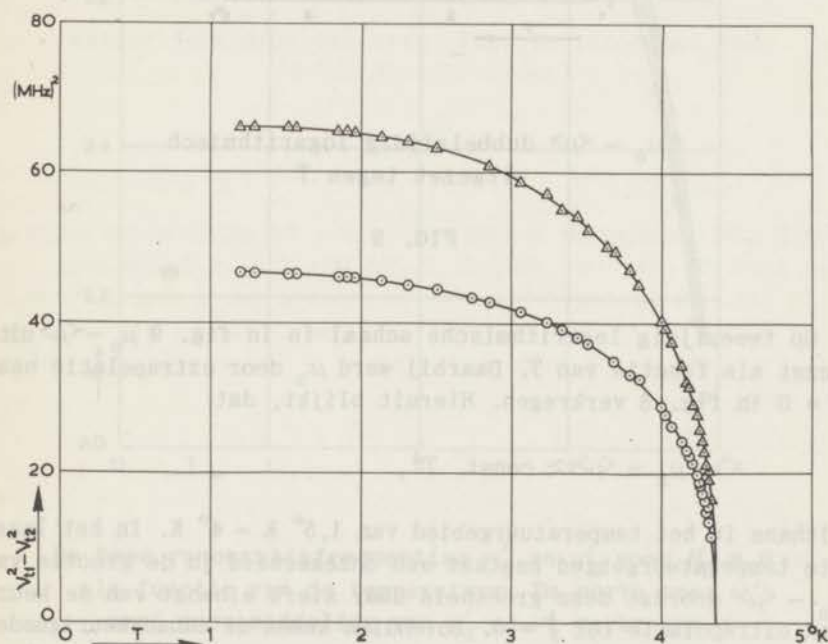
De instelling van de frequentie op de toppen van de resonantielijnen was reproduceerbaar binnen een gebied van 2000 Hz. De registratie van het signaal gaf geen verbetering van de nauwkeurigheid.

C. Resultaat

De curven in fig. 8 geven de temperatuurafhankelijkheid van $\nu_{t1}^2 - \nu_{t2}^2 \div \langle \mu \rangle$, voor H_0 langs de a- en langs de b-as. Bij iedere temperatuur behoren de getalwaarden der curven in een constante geometrische verhouding tot elkaar te staan. Inderdaad kan men de ene curve met de andere doen samenvallen door vermenigvuldiging met een factor, die binnen 1% constant is. Uiteraard is $\langle \mu \rangle$ slechts bepaald op een constante factor na. Uit de susceptibiliteitsmetingen aan dit kristal volgt voor de verzadigingswaarde μ_0 van $\langle \mu \rangle$ bij $T = 0$: ⁹⁾

$$\mu_0 = 1,10 \cdot \mu_B = 1,02 \cdot 10^{-20} \text{ erg Oe}^{-1},$$

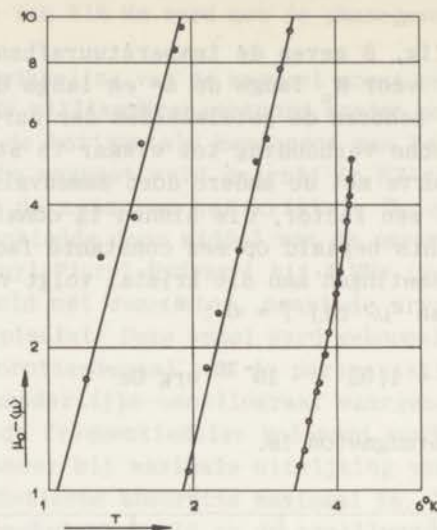
waarin μ_B het Bohrmagneton is.



Het verschil van de kwadraten der twee resonantiefrequenties voor $H_0 = 1640$ Oe.

Bovenste curve: H_0 // a-as Onderste curve: H_0 // b-as

FIG. 8



$\mu_0 - \langle \mu \rangle$ dubbelzijdig logarithmisch uitgezet tegen T

FIG. 9

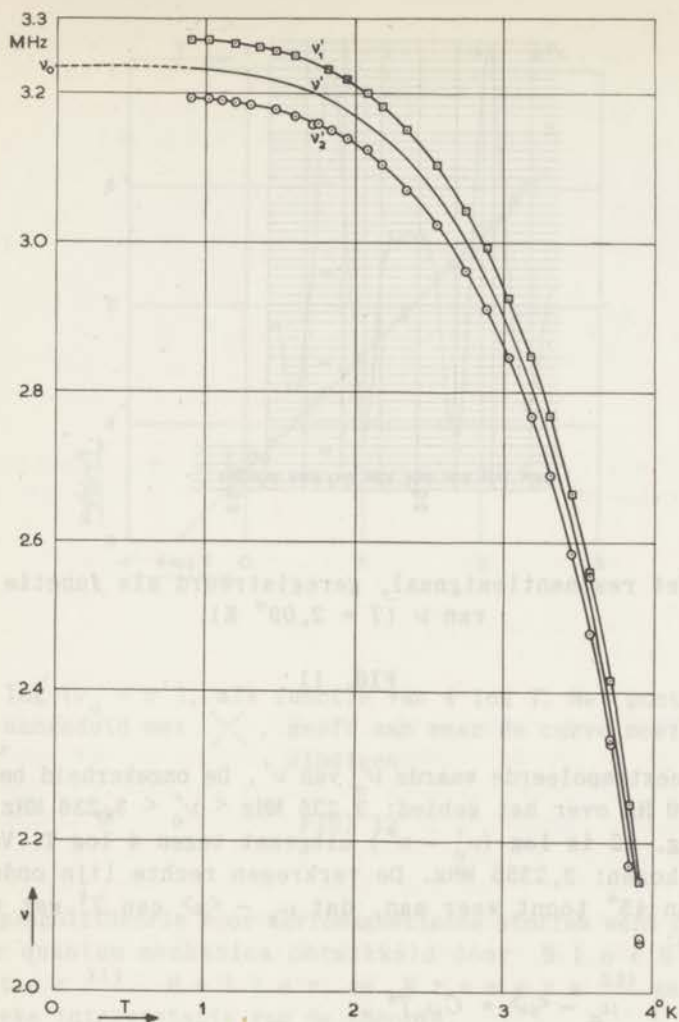
Op tweezijdig logarithmische schaal is in fig. 9 $\mu_0 - \langle \mu \rangle$ uitgezet als functie van T . Daarbij werd μ_0 door extrapolatie naar $T = 0$ in fig. 8 verkregen. Hieruit blijkt, dat:

$$\mu_0 - \langle \mu \rangle \approx \text{const. } T^4,$$

althans in het temperatuurgebied van $1,5^\circ \text{ K} - 4^\circ \text{ K}$. In het laagste temperatuurgebied bestaat een onzekerheid in de grootte van $\mu_0 - \langle \mu \rangle$ doordat deze grootte daar sterk afhangt van de keuze van extrapolatie tot $T = 0$. Bovendien komen de onnauwkeurigheden van de meting steeds sterker tot uiting naarmate $\langle \mu \rangle$ nadert tot μ_0 .

Fig. 10 toont de temperatuurafhankelijkheid van de twee resonantiefrequenties ν'_1 en ν'_2 bij $H_0 = 0$ voor $0,90^\circ \text{ K} < T < 4,0^\circ \text{ K}$. De curve, die ν' aangeeft als functie van T , is verkregen door middeling van de curven van ν'_1 en ν'_2 .

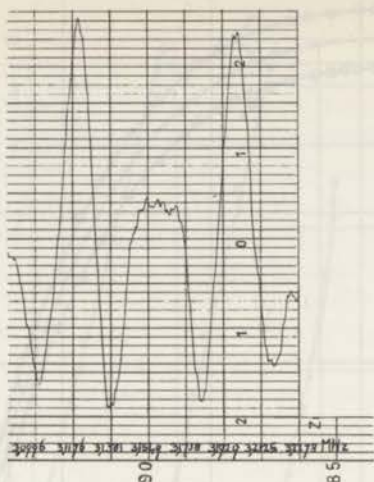
Fig. 11 toont een geregistreerd resonantiesignaal bij $T = 2,09^\circ \text{ K}$.



De twee resonantiefrequenties ν'_1 en ν'_2 voor $H_0 = 0$ als functie van de temperatuur. De curve voor ν' werd door middeling van ν'_1 en ν'_2 verkregen

FIG. 10

Hoewel de bepaling bij $H_0 = 0$ aanzienlijk nauwkeuriger plaats vond en bovendien tot een lagere temperatuur werd uitgestrekt, blijft ook hier nog een zekere twijfel bestaan over de naar



Het resonantiesignaal, geregistreerd als functie van ν ($T = 2,09^\circ \text{ K}$)

FIG. 11

$T = 0$ geëxtrapoleerde waarde ν'_0 van ν' . De onzekerheid bedraagt ca. 1000 Hz over het gebied: $3,235 \text{ MHz} < \nu'_0 < 3,236 \text{ MHz}$.

In fig. 12 is $\log(\nu'_0 - \nu')$ uitgezet tegen $4 \log T$. Voor ν_0 werd gekozen: 3,2355 MHz. De verkregen rechte lijn onder een hoek van 45° toont weer aan, dat $\mu_0 - \langle \mu \rangle$ een T^4 wet volgt, volgens:

$$\mu_0 - \langle \mu \rangle = C \mu_0 T^4,$$

waarin $C = 1,27 \times 10^{-3}$.

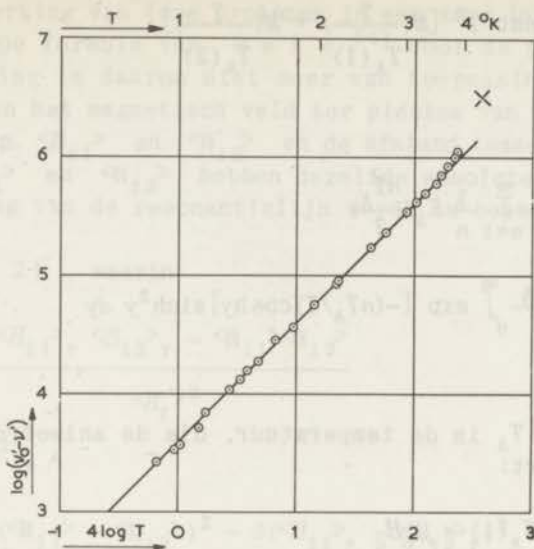
Deze empirische betrekking is zeker geldig voor:

$1,2^\circ \text{ K} < T < 3,5^\circ \text{ K}$.

Voor $0,90^\circ \text{ K} < T < 1,2^\circ \text{ K}$ kan deze betrekking niet meer gegarandeerd worden. Voor $T > 3,5^\circ \text{ K}$ wordt de afhankelijkheid van T sterker. Zou de empirische betrekking geldig zijn gebleven tot $\langle \mu \rangle = 0$, dan zou T_N de waarde van $5,3^\circ \text{ K}$ hebben aangenomen. In fig. 12 is het punt aangegeven waar de curve moet eindigen ($T = T_N = 4,3^\circ \text{ K}$ en $\nu'_0 - \nu' = 3,2355 \text{ MHz}$).

Uitgaande van de spingolftheorie vond H u l t h é n ¹⁹):

$$\mu_0 - \langle \mu \rangle = \text{const. } T^2 \quad (3.1)$$



$\log(\nu_0 - \nu')$, als functie van $4 \log T$. Het punt, aangeduid met \times , geeft aan waar de curve moet eindigen

FIG. 12

De spingolftheorie voor ferromagnetische stoffen werd op basis van de quantum mechanica ontwikkeld door Bloch²⁰⁾ en Slater²¹⁾. Heller en Kramers²²⁾ gaven een klassieke interpretatie van de theorie.

Hulthén breidde de theorie uit voor antiferromagnetische stoffen. Bij deze theorie worden bij benadering de spins van de magnetische ionen beschreven als harmonische oscillatoren, die onderling gekoppeld zijn. Terwijl een harmonische oscillator in principe onbeperkt hoog kan worden aangeslagen, is dit bij een magnetische spin niet het geval. De spingolfbenadering is daarom alleen juist bij zeer lage temperaturen, terwijl bij grote spinquantumgetallen de benadering het best opgaat.

Bij de afleiding van de betrekking (3.1) verwaarloosde Hulthén het effect van de anisotropie, die aan de magnetisaties een voorkeursrichting geeft. Door deze anisotropie in rekening te brengen vonden Eisele en Keffer²³⁾:

$$\mu_0 - \langle \mu \rangle = \text{const. } T^2 \left[M\left(\frac{T}{T_A(1)}\right) + M\left(\frac{T}{T_A(2)}\right) \right] \quad (3.2)$$

waarin:

$$M\left(\frac{T}{T_A}\right) = \frac{6}{\pi^2} \frac{T_A}{T} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} K_1\left(\frac{nT_A}{T}\right)$$

$$K_1\left(\frac{nT_A}{T}\right) = \frac{nT_A}{T} \int_0^{\infty} \exp[-(nT_A/T) \cosh y] \sinh^2 y \, dy$$

De grootte T_A is de temperatuur, die de anisotropieënergie karakteriseert:

$$kT_A(1) = \mu_0 H_c$$

$$kT_A(2) = \mu_0 \sqrt{H_c^2 + H_a^2}$$

Hierin is H_c het drempelveld langs de a-as, waarbij de magnetisaties van de eerste voorkeursrichting (\pm a-as) omklappen naar de tweede voorkeursrichting (\pm b-as). H_a is het drempelveld langs de b-as, overeenkomend met de overgang van de magnetisaties van de tweede voorkeursrichting tot de derde (\pm c-as). Dit laatste drempelveld kan in de praktijk niet worden gerealiseerd. Volgens de gegevens van de antiferromagnetische resonantie is voor $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $T_A(1) \approx 1^\circ \text{K}$ en $T_A(2) \approx 2^\circ \text{K}$. Bij afwezigheid van anisotropie ($T_A(1) = T_A(2) = 0$) wordt $M(T/T_A) = 1$, en wij vinden weer de formule van *H u l t h é n*.

Ondanks de invoering van de anisotropie verkregen *E i s e l e* en *K e f f e r* een resultaat, dat aanzienlijk afwijkt van de experimenteel gevonden T^4 afhankelijkheid. De auteurs wijzen er echter op, dat de spingolftheorie eigenlijk pas beneden het experimenteel gerealiseerde temperatuurgebied toepasbaar is. Maar dan wordt $\mu_0 - \langle \mu \rangle / \mu_0 < 10^{-4}$, zodat deze grootte dan nauwelijks meer voor meting toegankelijk wordt.

De afstand tussen de twee resonantielijnen bij $H_0 = 0$ blijkt over het hele temperatuurgebied binnen de meetnauwkeurigheid constant te zijn. De gemiddelde waarde bedraagt: $\nu'_1 - \nu'_2 = 79,5 \text{ KHz}$.

De splitsing van de resonantielijnen wordt hier veroorzaakt door

de wisselwerking van twee protonen in een zeer inhomogeen magneetveld. De formule van P a k e ²⁴⁾ voor de proton-proton wisselwerking is daarom niet meer van toepassing.

Wij duiden het magnetisch veld ter plaatse van proton 1 en 2 aan met resp. $\langle H_{i1} \rangle$ en $\langle H_{i2} \rangle$ en de afstand tussen de protonen met r . $\langle H_{i1} \rangle$ en $\langle H_{i2} \rangle$ hebben dezelfde absolute waarde $\langle H_i \rangle$. De splitsing van de resonantielijnen wordt nu bepaald door:

$$h\Delta\nu = 4\Delta \pm 2\Gamma, \text{ waarin:} \quad (3.3)$$

$$\Delta = \mu_p r^{-3} \frac{3\langle H_{i1} \rangle_r \langle H_{i2} \rangle_r - \langle H_{i1} \rangle \langle H_{i2} \rangle}{\langle H_i \rangle^2}$$

$$\text{en } \Gamma = \sqrt{\Delta^2 + \Lambda}$$

$$\Lambda = \mu_p^4 r^{-6} \frac{2(\langle H_{i1} \rangle - \langle H_{i2} \rangle)^2 - 3(\langle H_{i1} \rangle_r - \langle H_{i2} \rangle_r)^2}{\langle H_i \rangle^2}$$

$$\mu_p = \frac{1}{2}\gamma\hbar$$

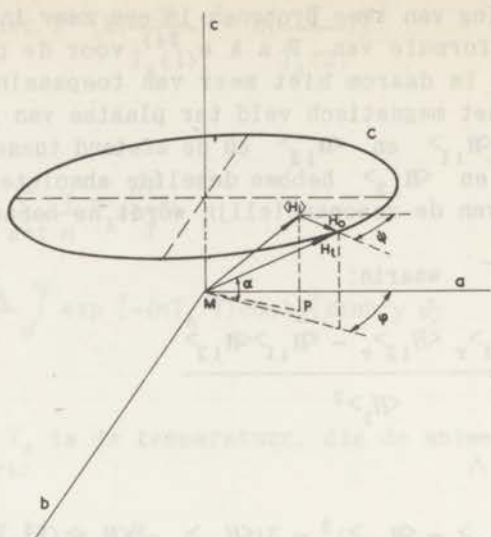
$\langle H_{i1} \rangle_r$ en $\langle H_{i2} \rangle_r$ zijn de componenten van $\langle H_{i1} \rangle$ en $\langle H_{i2} \rangle$ langs de radiusvector r , die de twee protonen verbindt. De splitsing blijkt dus viervoudig te zijn. Hiervan zijn slechts twee lijnen duidelijk waarneembaar (zie fig. 11). In de volgende paragraaf zal formule (3.3) worden toegepast.

Gaarne betuig ik mijn erkentelijkheid aan de Heer J.D. Poll, die de bovenstaande uitdrukking voor mij afleidde.

2. De resonantievelden

A. Inleiding

Fig. 13 toont het totale veld H_t zoals dit ontstaat door samenstelling van één der inwendige velden $\langle H_i \rangle$ met het uitwendige veld H_0 evenwijdig aan het ab-vlak van het kristal. Wij veronderstellen, dat het tijdgemiddelde magnetische moment van ieder der Cu-ionen, $\langle \mu \rangle$, langs de + of -a-as gericht blijft, ongeacht grootte en richting van H_0 . In dat geval hangt $\langle H_i \rangle$ niet van H_0 af. Uit de figuur blijkt dan dat de cirkel C de meetkundige



$$H_0, \langle H_1 \rangle \text{ en } H_t = H_0 + \langle H_1 \rangle$$

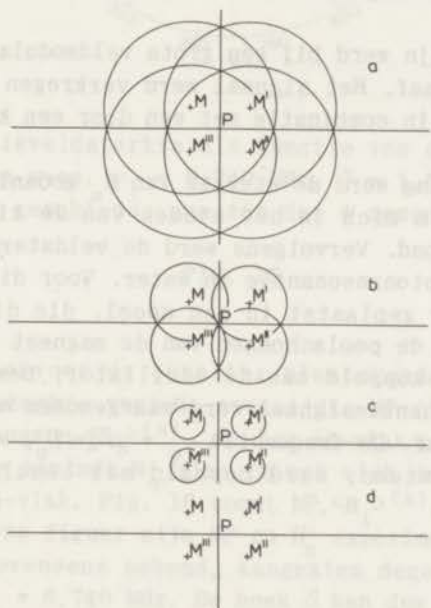
FIG. 13

plaats is van H_0 , evenwijdig aan het ab-vlak, die gesommeerd bij een constante $\langle H_1 \rangle$, een constante sterkte H_t van het totale veld oplevert. De meetkundige plaats van de bij H_0 behorende H_t bestaat uit de kegelmantel MC.

Bij een constante sterkte H_t van het totale veld, behoort ook een constante resonantiefrequentie $\nu_t = \gamma/2\pi \cdot H_t$. Door bij een constante frequentie ν_t en een constante temperatuur de sterkte van H_0 , waarbij resonantie optreedt, te meten als functie van zijn richting in het ab-vlak, kan de meetkundige plaats van het resonantieveld experimenteel bepaald worden. Kiest men de frequentie niet te hoog, dan kan men verwachten, dat de cirkel C zal worden gerealiseerd, aangezien de resonantieveldsterkten dan te gering zullen zijn om een duidelijke afwijking te geven aan de magnetische momenten van de subroosters.

Zoals in I, par. 3, is aangeduid, kan men in het kristalrooster ter plaatse van de protonen 8 verschillende inwendige veldvectoren $\langle H_{ik} \rangle^{(a)}$ onderscheiden, die gelijk zijn van grootte en onderling symmetrisch t.o.v. ab-, bc- en ac-vlak. De meetkundige plaats van het resonantieveld, behorende bij een inwendige veldvector (P,Q,R) zal dus samenvallen met die, behorende bij de inwendige veldvector (P,Q,-R).

Voor een relatief lage waarde van ν_t zal de meetkundige plaats van alle resonantievelden evenwijdig aan het ab-vlak bestaan uit de 4 cirkels, afgebeeld in fig. 14. Voor het geval dat de constante frequentie gelijk is aan ν' zullen de cirkels door de oorsprong van het assenstelsel gaan, hetgeen overeenkomt met de resonantie bij $H_0 = 0$, zoals in III, par. 1 is beschreven. Bij afnemende ν_t zal de straal van de cirkels afnemen totdat bij een kritische frequentie ν'' , overeenkomend met de grootte van de component van $\langle H_{1k} \rangle^{(a)}$ in de c-richting, de cirkels tot punten zijn samengekrompen. Beneden de frequentie ν'' bestaat er geen resonantieveld, dat evenwijdig is aan het ab-vlak.



De meetkundige plaats in de veldruimte van het resonantieveld $H_0 // ab$ -vlak, bij verschillende frequenties ν_t .

- a: $\nu_t > \nu'$
- b: $\nu_t = \nu'$
- c: $\nu'' < \nu_t < \nu'$
- d: $\nu_t = \nu''$

FIG. 14

De bepaling van de resonantievelden bij een gegeven constante frequentie is van belang voor de analyse van de resultaten van de metingen der relaxatietijden, die in de volgende paragrafen zullen worden behandeld.

B. Experiment

Bij een constante frequentie van 6,740 MHz en een constante temperatuur van $1,27^\circ$ K werd de resonantieveldsterkte bepaald als functie van de richting van H_0 in het ab-vlak van het kristal. De bepaling geschiedde voor één van de vier resonantielijnen, behorende bij twee t.o.v. het ab-vlak gespiegelde inwendige velden.

De resonantielijne werd bij een grote veldmodulatie waargenomen op een oscillograaf. Het signaal werd verkregen met behulp van de h.f. meetbrug in combinatie met een door een kristal gestuurde zender.

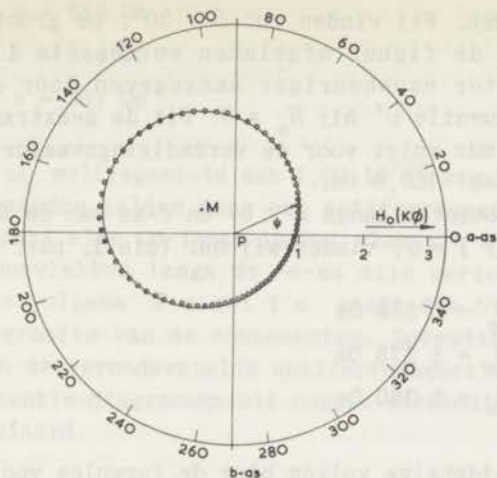
Bij iedere meting werd de sterkte van H_0 zodanig ingesteld, dat de resonantielijne zich in het midden van de tijdbasis van de oscillograaf bevond. Vervolgens werd de veldsterkte bepaald met behulp van de protonresonantie in water. Voor dit doel werd een buisje met water geplaatst in een spoel, die direct buiten de cryostaat tussen de poolschoenen van de magneet was gemonteerd. De spoel werd gekoppeld aan de oscillator, beschreven in II, par. 3. Het resonantiesignaal werd waargenomen op een afzonderlijke oscillograaf. De frequentie $\nu_0 = \gamma/2\pi H_0$, waarop de oscillator werd afgestemd, werd bepaald met behulp van een frequentiemeter.

C. Resultaat

Fig. 15 toont de resonantieveldsterkte van H_0 , gemeten als functie van de hoek ψ , die H_0 met de a-as maakt, voor $\nu_t = 6,740$ MHz en $T = 1,27^\circ$ K.

De gemeten curve is vrijwel cirkelvormig. Hieruit blijkt, dat de frequentie inderdaad zo laag gekozen is, dat de resonantievelden bijna geen invloed op de magnetische momenten $\langle \mu \rangle$ der Cu-ionen hebben uitgeoefend.

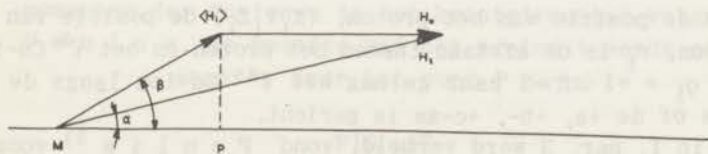
Uit de gemeten curve kunnen zowel grootte als richting van het inwendige veld worden bepaald. Immers, uit fig. 13 blijkt, dat het lijnstuk MP overeenkomt met de loodrechte projectie op het ab-vlak, van de twee inwendige velden, die behoren bij de reso-



De resonantieveldsterkte als functie van de hoek ψ tussen H_0 en de a-as. $\nu_t = 6,740$ MHz, $T = 1,27^\circ$ K.
De bepaling geschiedde aan één der 4 resonantielijnen.

FIG. 15

nantielij, waarvoor de bepaling plaatsvond. Uit de gemeten resonantieveldsterkte voor H_0 evenwijdig MP ($\psi = 145^\circ$ of 325°) kan de hoek β tussen $\langle H_1 \rangle^{(a)}$ en het ab-vlak bepaald worden. Bij deze oriëntatie bevindt H_0 zich in het vlak door $\langle H_1 \rangle^{(a)}$ loodrecht op het ab-vlak. Fig. 16 toont MP, $\langle H_1 \rangle^{(a)}$, H_t en H_0 in dit loodvlak. In deze figuur zijn MP en H_0 experimenteel bekend uit fig. 15. H_t is eveneens bekend, aangezien deze bepaald is door de keuze van $\nu_t = 6,740$ MHz. De hoek β kan dus door constructie



De vectoren $\langle H_1 \rangle$, H_t en H_0 voor $\psi = 325^\circ$

FIG. 16

bepaald worden. Wij vinden zo: $\beta = 30^\circ$. De grootte van $\langle H_1 \rangle^{(a)}$ kan ook van de figuur afgelezen worden. In III, par. 1, is $\langle H_1 \rangle^{(a)}$ echter nauwkeuriger aangegeven door de gemeten resonantiefrequentie ν' bij $H_0 = 0$. Uit de geëxtrapolerde waarde $\nu'_0 = 3,2355$ MHz volgt voor de verzadigingswaarde H_{10} van de inwendige velden: 760,0 Oe.

Voor de componenten langs a-, b- en c-as van de 8 inwendige velden $H_{1ko}^{(a)}$, bij $T = 0$, vinden wij nu: (zie I, par. 3)

$$P_o = \pm 539 \text{ Oe}$$

$$Q_o = \pm 378 \text{ Oe}$$

$$R_o = \pm 380 \text{ Oe}$$

Volledigheidshalve volgen hier de formules voor het inwendige veld $H_{110}^{(a)}$, wanneer de Cu-momenten μ_o langs de \pm a-as zijn gericht, het veld $H_{110}^{(b)}$ voor $\mu_o // \pm$ b-as en het veld $H_{110}^{(c)}$ voor $\mu_o // \pm$ c-as:

Component langs:	$H_{110}^{(a)}$	$H_{110}^{(b)}$	$H_{110}^{(c)}$
a	$\sum q_1 \mu_o \frac{3(x-X_1)^2 - r_1^2}{r_1^5}$	$\sum q_1 \mu_o \frac{3(x-X_1)(y-Y_1)}{r_1^5}$	$\sum q_1 \mu_o \frac{3(x-X_1)(z-Z_1)}{r_1^5}$
b	$\sum q_1 \mu_o \frac{3(x-X_1)(y-Y_1)}{r_1^5}$	$\sum q_1 \mu_o \frac{3(y-Y_1)^2 - r_1^2}{r_1^5}$	$\sum q_1 \mu_o \frac{3(y-Y_1)(z-Z_1)}{r_1^5}$
c	$\sum q_1 \mu_o \frac{3(x-X_1)(z-Z_1)}{r_1^5}$	$\sum q_1 \mu_o \frac{3(y-Y_1)(z-Z_1)}{r_1^5}$	$\sum q_1 \mu_o \frac{3(z-Z_1)^2 - r_1^2}{r_1^5}$

(3.4)

(xyz) is de positie van het proton, $(X_1 Y_1 Z_1)$ de positie van het i^{de} Cu-ion, r_1 is de afstand tussen het proton en het i^{de} Cu-ion, terwijl $q_1 = +1$ of -1 naar gelang het i^{de} Cu-ion langs de a-, b-, c-as of de +a, +b-, +c-as is gericht.

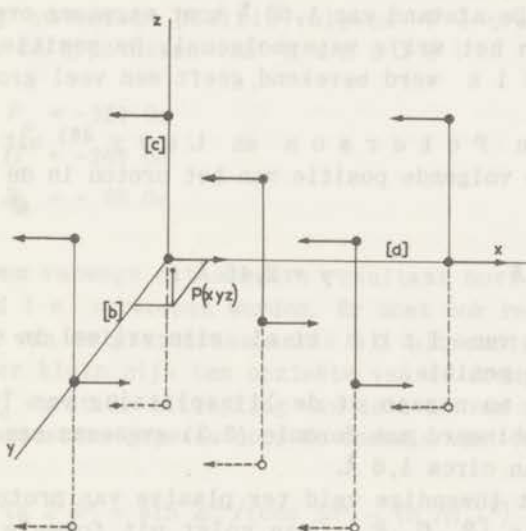
Zoals in I, par. 3 werd vermeld, vond P o u l i s ¹⁾ voor de positie (xyz) van een proton in de elementair cel: $x = 0,98 \text{ \AA}$, $y = 3,05 \text{ \AA}$ en $z = 0,92 \text{ \AA}$. Voor het inwendige veld op deze positie, bij $T = 0$, vinden wij door berekening van het dipoolveld tengevolge van 14 omliggende Cu-ionen de volgende componenten:

$$P_o = + 513 \text{ Oe}$$

$$Q_o = + 344 \text{ Oe}$$

$$R_o = - 237 \text{ Oe}$$

Hierbij werd μ_o gelijkgesteld aan $1,02 \cdot 10^{-20}$ erg Oe⁻¹. De berekende waarden gelden voor een antiferromagnetische configuratie, waarbij alle Cu-ionen in het vlak $z = 0$ langs de $+a$ -as en in de buurvlakken langs de $-a$ -as zijn gericht (zie fig. 17). De positie volgens P o u l i s geeft dus bij benadering wel de juiste grootte van de componenten. Bovendien kunnen met deze positie en de veronderstelde antiferromagnetische configuratie, de resonantie-diagrammen bij hogere uitwendige veldsterkten worden verklaard.



De rangschikking van de antiparallelle magnetische momenten der Cu-ionen in het kristalrooster volgens P o u l i s. De positie van het proton 1 wordt aangegeven door het punt P (xyz)

FIG. 17

Latere experimenten toonden echter aan, dat deze positie niet juist is. I t o h et al. ²⁵⁾ bestudeerden de protonresonantie

van het kristal bij kamertemperatuur. Bij deze temperatuur is de wisselwerking van de protonen met het gemiddelde moment der paramagnetische Cu-ionen te verwaarlozen ten opzichte van de proton-proton wisselwerking. Volgens P a k e wordt de splitsing van de resonantielijnen door de wisselwerking van twee protonen bepaald door:

$$\Delta \nu = \pm \frac{3}{2\pi} \gamma \mu_p r^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

waarin r de afstand tussen de protonen en θ de hoek tussen het uitwendige veld en de verbindingslijn p-p tussen de protonen is. De grootte van $\Delta \nu$ werd bepaald als functie van de richting van een constant uitwendig veld in het ac-vlak. Als resultaat vonden I t o h et al. voor r een waarde van 1,60 Å en voor de p-p lijn een hoek van $\pm (37,5^\circ \pm 1,5^\circ)$ met het ab-vlak, evenwijdig met het ac-vlak. De afstand van 1,60 Å komt nagenoeg overeen met de structuur van het vrije watermolecuul. De positie zoals deze door P o u l i s werd berekend, geeft een veel grotere waarde voor r .

Later vonden P e t e r s o n en L e v y ²⁶⁾ uit de neutron-diffractie de volgende positie van het proton in de elementaire cel:

$$x = 0,61 \text{ \AA}$$

$$y = 2,46 \text{ \AA}$$

$$z = 0,48 \text{ \AA}$$

De resultaten van I t o h et al. zijn vrijwel in overeenstemming met deze positie.

Wij zullen nu nagaan of de lijnsplitsing van 79,5 KHz bij $H_0 = 0$, gecombineerd met formule (3.3) eveneens een waarde voor r oplevert van circa 1,6 Å.

Wanneer het inwendige veld ter plaatse van proton 1 (x, y, z) gelijk is aan $[P_0, Q_0, R_0]$, dan volgt uit formule (3.4), dat het veld ter plaatse van proton 2 ($-x, y, -z$) gelijk is aan $[P_0, -Q_0, R_0]$. Wat betreft formule (3.3) blijken er nu twee mogelijkheden te zijn:

1. P_0 en R_0 zijn gelijk van teken.
2. P_0 en R_0 zijn ongelijk van teken.

In geval 1 is in formule (3.3):

$$\langle H_{11} \rangle_r = \langle H_{12} \rangle_r = 666 \text{ Oe. Met } \Delta \nu = 79,5 \text{ KHz levert dit op: } r = 1,62 \text{ \AA.}$$

In geval 2 wordt:

$$\langle H_{11} \rangle_r = \langle H_{12} \rangle_r = 186 \text{ Oe, waaruit volgt: } r = 0,84 \text{ \AA.}$$

Kennelijk is het eerste geval gerealiseerd, hetgeen weer niet

in overeenstemming is met $H_{110}^{(a)}$, berekend uit de positie van het proton volgens P o u l i s .

Indien wij nu $H_{110}^{(a)}$ trachten te berekenen, uitgaande van de positie volgens P e t e r s o n en L e v y, dan blijkt echter dat geen enkele rangschikking van de antiparallel gerichte Cu-ionen overeenstemming geeft met de experimenteel bepaalde P_o , Q_o en R_o . Op grond van de gegevens van P e t e r s o n en L e v y en die van P o u l i s concludeerde R u n d l e ²⁷⁾, dat het magnetisch moment van het Cu-ion niet alleen gelocaliseerd is op het Cu-ion zelf, maar ook op de twee naburige Cl-ionen. 48% van het magnetisch moment zou zich op het Cu-ion bevinden en de rest op de Cl-ionen (26% per Cl-ion). Daarbij veronderstelde hij de volgende rangschikking van de antiparallele Cu-ionen: Cu^{++} in ($\frac{1}{2}$ 0) antiparallel aan die in (000), (100), (010) en (110), Cu^{++} in (000) antiparallel aan die in (001) en (00-1) enz. Uit de bijdragen van 21 Cu-ionen en 20 Cl-ionen berekenen wij nu met de positie volgens P e t e r s o n en L e v y en de hypothesen van R u n d l e :

$$P_o = -361 \text{ Oe}$$

$$Q_o = -269 \text{ Oe}$$

$$R_o = -60 \text{ Oe}$$

Niet alleen vanwege dit slechte resultaat moet de conclusie van R u n d l e verworpen worden. Er moet ook rekenschap worden gegeven van de protonresonantie bij uitwendige velden H_o , die niet meer klein zijn ten opzichte van de drempelwaarde H_c . Voor $H_o < H_c$ wordt de uitwijking van de a-as van de magnetisaties der subroosters gegeven door de formule van N é e l ²⁾:

$$\text{tg } 2\psi^* = \sin 2\beta^* / \{ \cos 2\beta^* - (H_o/H_c)^2 \}$$

waarin β^* de hoek is tussen H_o en de a-as (fig. 18). De kleine hoek ϵ waarover de magnetische momenten naar H_o zijn afgebogen wordt buiten beschouwing gelaten.

Draait H_o nu van de positieve a-as naar de positieve b-as, dan wijken de Cu-magnetische momenten $\langle \mu \rangle$, die langs de +a-as zijn gericht, af naar de -b-as over de hoek δ , de $\langle \mu \rangle$ langs de -a-as over de hoek δ naar de +b-as. Het inwendige veld wordt nu in het algemeen:

$$\langle H_1 \rangle = \langle H_1 \rangle^{(a)} \cos \delta - \langle H_1 \rangle^{(b)} \sin \delta \quad (3.5)$$

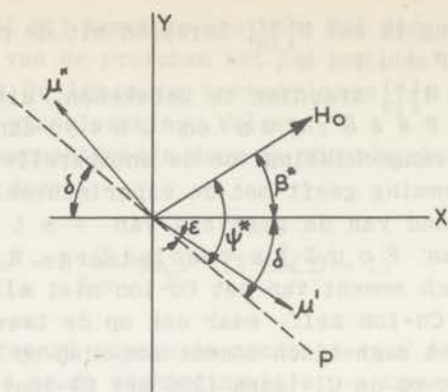


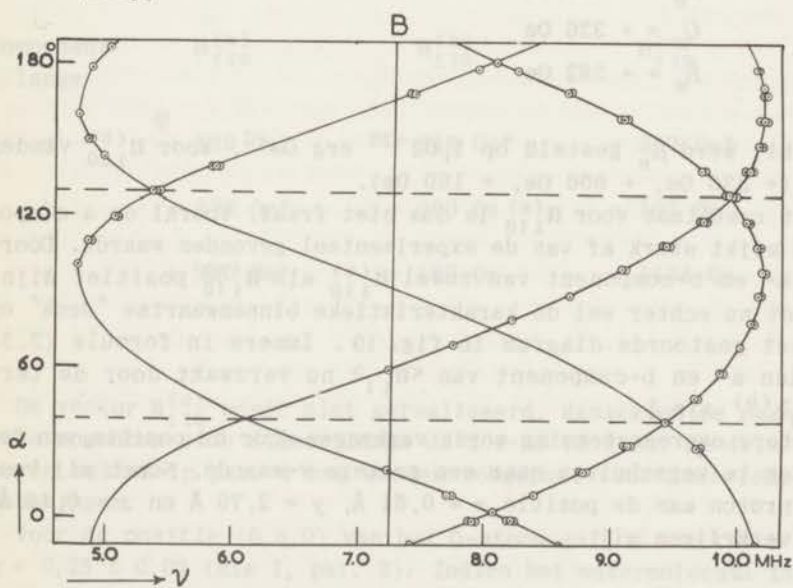
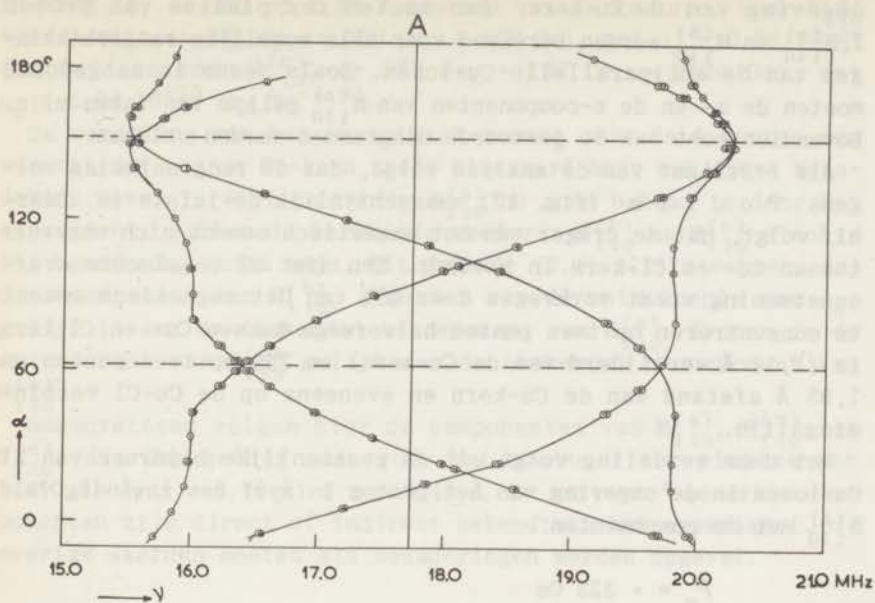
FIG. 18

Gesommeerd bij H_0 levert dit de gestoorde resonantie-diagrammen op, die P o u l i s bepaalde bij $H_0 = 4170$ Oe, $H_0 = 5970$ Oe en bij verschillende temperaturen. Fig. 19 toont een gestoord diagram voor $H_0 = 4170$ Oe en $T = 1,21^\circ$ K tezamen met een ongestoord diagram ($H_0 = 1705$ Oe en $T = 1,19^\circ$ K).

Berekenen wij nu het gestoorde diagram, uitgaande van de positie van het proton volgens P e t e r s o n en L e v y en de veronderstellingen van R u n d l e, dan verkrijgen wij een resultaat, dat volledig afwijkt van het experimentele diagram. Wij vinden n.l. voor $H_{110}^{(b)}$: (-269 Oe, + 405 Oe, + 2 Oe). De curven zijn nu buitenwaarts "gedeukt" in plaats van binnenwaarts, wegens het positieve teken van de b-component van $H_{110}^{(b)}$.

De suggestie van R u n d l e moet dus verworpen worden. Het feit, dat met geen enkele antiferromagnetische configuratie der Cu-ionen de positie volgens P e t e r s o n en L e v y een juiste H_{110} oplevert, moet geweten worden aan een ongeoorloofde benadering bij de berekening van H_{110} . Bij de berekening van de bijdragen van de Cu-ionen, die het dichtst in de buurt van het proton zijn, is het onjuist om het magnetisch moment op de Cu-kern te denken. De benadering zou nog wel op kunnen gaan, indien het magnetisch moment van een 1s electron afkomstig zou zijn. Voor een vrij Cu-ion wordt het magnetisch moment geacht afkomstig te zijn van een 3d electron. Volgens P a u l i n g ²⁸⁾ is in $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ een 4p electron verantwoordelijk voor het magnetisch moment.

Om een analyse van dit probleem te maken, moeten wij dus het magnetisch moment verdeeld denken over een aantal punten in de



De resonantiefrequenties als functie van de richting van een constant uitwendig veld in het ab-vlak.

A : $H_0 = 4170$ Oe, $T = 1,21^\circ$ K

$H_0 = 1705$ Oe $T = 1,19^\circ$ K

FIG. 19

omgeving van de Cu-kern. Dan moeten ter plaatse van proton 1, $H_{110}^{(a)}$ en $H_{110}^{(b)}$ worden berekend voor alle mogelijke rangschikkingen van de antiparallelle Cu-ionen. Zoals reeds is aangetoond moeten de a- en de c-componenten van $H_{110}^{(a)}$ gelijk van teken zijn. Bovendien moet aan de gestoorde diagrammen worden voldaan.

Als resultaat van de analyse volgt, dat de rangschikking volgens P o u l i s (fig. 17) waarschijnlijk de juiste is. Daarbij volgt, dat de drager van het magnetisch moment zich ongeveer tussen Cu- en Cl-kern in bevindt. Een niet al te slechte overeenstemming wordt verkregen door 65% van het magnetisch moment te concentreren op twee punten halverwege tussen Cu- en Cl-kern in (1,14 Å verwijderd van de Cu-kern) en 35% op twee punten op 1,93 Å afstand van de Cu-kern en eveneens op de Cu-Cl verbindinglijn.

Met deze verdeling volgt uit de gezamenlijke bijdrage van 21 Cu-ionen in de omgeving van het proton 1 (xyz) een inwendig veld $H_{110}^{(a)}$ met de componenten:

$$P_o = + 323 \text{ Oe}$$

$$Q_o = + 336 \text{ Oe}$$

$$R_o = + 382 \text{ Oe}$$

Hierbij werd μ_o gesteld op $1,02 \cdot 10^{-20}$ erg Oe⁻¹. Voor $H_{110}^{(b)}$ vinden wij (+ 336 Oe, + 806 Oe, + 160 Oe).

Het resultaat voor $H_{110}^{(a)}$ is dus niet fraai. Vooral de a-component wijkt sterk af van de experimenteel gevonden waarde. Omdat a- en b-component van zowel $H_{110}^{(a)}$ als $H_{110}^{(b)}$ positief zijn, treedt nu echter wel de karakteristieke binnenwaartse "deuk" op in het gestoorde diagram in fig. 19. Immers in formule (3.5) worden a- en b-component van $\langle H_{11} \rangle$ nu verzwakt door de term $\langle H_{11} \rangle^{(b)} \sin \delta$.

Betere overeenstemming wordt verkregen door de positie van het proton te verschuiven naar een grotere y-waarde. Nemen wij voor het proton aan de positie $x = 0,61$ Å, $y = 2,70$ Å en $z = 0,48$ Å, dan verkrijgen wij:

$$P_o = + 466 \text{ Oe}$$

$$Q_o = + 403 \text{ Oe}$$

$$R_o = + 360 \text{ Oe}$$

Hierbij werd μ_o gesteld op $1,02 \cdot 10^{-20}$ erg Oe⁻¹, terwijl 75% van μ_o geconcentreerd werd op de twee punten halverwege Cu- en

Cl-kern in, en 25% op 1,93 Å afstand van de Cu-kern. Voor $H_{110}^{(b)}$ vinden wij: (+ 371 Oe, + 590 Oe, + 169 Oe), met $\mu_0 = 0,94 \cdot 10^{-20}$ erg Oe⁻¹ en voor $H_{110}^{(c)}$: (+ 367 Oe, + 187 Oe, - 1124 Oe), met $\mu_0 = 1,04 \cdot 10^{-20}$ erg Oe⁻¹ 9).

De verdeling van het magnetisch moment over de 4 punten aan weerszijden van de Cu-kern geeft uiteraard maar een grove benadering weer. Terwijl de vector $H_{110}^{(a)}$ nu goed bekend is door het experiment, zullen de berekende vectoren $H_{110}^{(b)}$ en $H_{110}^{(c)}$ slechts bij benadering juist zijn. Uit formule (3.4) blijkt echter, dat de a-component van $H_{110}^{(b)}$, afgezien van de anisotropie van μ_0 , gelijk is aan de (bekende) b-component van $H_{110}^{(a)}$. Evenzo is de a-component van $H_{110}^{(c)}$ gelijk aan de (bekende) c-component van $H_{110}^{(a)}$.

Samenvattend volgen hier de componenten van $H_{110}^{(a)}$, $H_{110}^{(b)}$, en $H_{110}^{(c)}$, die dus geldig zijn voor het proton 1 ter plaatse van $x = 0,61$ Å, $y = 2,70$ Å en $z = 0,48$ Å. De met een * gemerkte componenten zijn direct of indirect bekend uit het experiment, de overige waarden moeten als benaderingen worden opgevat.

Component langs	$H_{110}^{(a)}$	$H_{110}^{(b)}$	$H_{110}^{(c)}$
a	+ 539 Oe*	+ 348 Oe*	+ 387 Oe*
b	+ 378 Oe*	+ 590 Oe	+ 187 Oe
c	+ 380 Oe*	+ 169 Oe	- 1124 Oe

De vector $H_{110}^{(c)}$ wordt niet gerealiseerd, aangezien de magnetische momenten zich nimmer langs de ± c-as richten. De drie vectoren zullen in par. 4 nog worden toegepast voor numerieke berekeningen.

Voor de positie (0, q, 0) van het O-atoom gaf H a r k e r op: $q = 0,25 \pm 0,02$ (zie I, par. 3). Indien het watermolecuul in het kristal dezelfde structuur heeft als het vrije watermolecuul, dan behoort bij de y-component van 2,70 Å van het proton een waarde voor q van 0,27. De gewijzigde positie van het proton is dus nog niet in strijd met de gegevens van H a r k e r, die verkregen werden met behulp van de röntgendiffractie. De y-component van 2,70 Å is evenwel niet in overeenstemming met de resultaten van de neutrodiffactie.

3. De temperatuurafhankelijkheid van t_1

A. Inleiding

Zoals beschreven werd in I, par. 2, wordt de relaxatie veroorzaakt door de thermische fluctuaties van het inwendige veld ter plaatse van de kernen. Volgens de theorie zijn slechts die fluctuaties werkzaam, die loodrecht op de richting van quantisatie der kernen plaatsvinden. In ons geval wordt deze richting bepaald door de totale veldvector H_t .

Door onder verschillende omstandigheden, n.l. temperatuur, grootte en richting van H_0 , de relaxatietijd t_1 van de protonen in het antiferromagnetische koperchloridekristal te bepalen, kan men gegevens verkrijgen over de aard van de thermische fluctuaties in het kristalrooster. In deze paragraaf zal de temperatuurafhankelijkheid van t_1 behandeld worden.

B. Experiment

Bij een constante richting van H_0 in het ab-vlak, werd t_1 bepaald als functie van de temperatuur voor één der vier resonantielijnen. De bepaling geschiedde voor H_0 22° van de a-as en bij de grootste resonantieveldsterkte. Voor de resonantiecirkel in fig. 15 komt dit overeen met $\psi = 158^\circ$.

Bij iedere temperatuur moest de sterkte van H_0 bijgeregeld worden, wegens de temperatuurafhankelijkheid van $\langle H \rangle_1$.

Voor het grootste deel van het temperatuurgebied, namelijk $1,2^\circ \text{ K} < T < 4,3^\circ \text{ K}$, werd t_1 bepaald met behulp van de verzadigingsmethode. De specifieke richting van H_0 werd gekozen aangezien de resonantielijn daar enkelvoudig voorkwam en de lijnvorm weinig van de temperatuur afhing.

De verzadigingsmetingen werden uitgevoerd, zowel met de oscillator gecombineerd met de calibrator, als met de meetbrug.

De resultaten, verkregen met de oscillatormethode bleken in dezelfde orde van grootte te zijn als die, verkregen met de brugmethode, doch zij waren minder reproduceerbaar. Daarom werd de voorkeur gegeven aan de brugmethode.

De meetbrug werd toegepast in combinatie met de in III, par. 2 genoemde door een kristal gestuurde zender. Bij iedere temperatuur werd $\Delta V_m^*/V$ bepaald als functie van V .

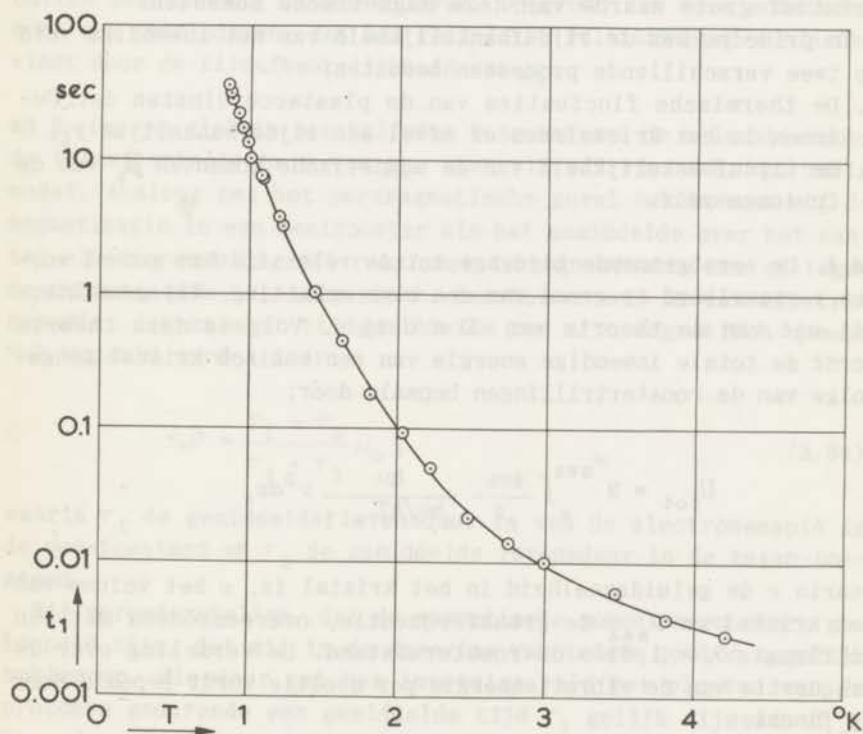
Uit de verkregen curve werd V_s afgeleid. Tevens werd de lijnbreedte bepaald als functie van de temperatuur.

Voor $T < 1,3^\circ \text{K}$ deed zich de gunstige omstandigheid voor, dat t_1 lang genoeg werd voor directe bepaling (zie II, par. 5). Hierdoor konden door toepassing van formule (2.5) alle relaxatietijden worden berekend uit de waarden van V_s en t_2 , bepaald als functie van de temperatuur.

Voor $0,85^\circ \text{K} < T < 1,2^\circ \text{K}$ werd t_1 uitsluitend op directe wijze bepaald. Daarbij werd de dubbele cryostaat, beschreven in II, par. 6, toegepast.

C. Resultaat

Fig. 20 toont $\log t_1$ als functie van T . In fig. 21 is $\log t_1$ uitgezet als functie van $7 \log T$. Uit het resultaat blijkt, dat voor $0,86^\circ \text{K} < T < 2,5^\circ \text{K}$: $t_1 \div T^{-7}$



De protonspinrelaxatietijd t_1 als functie van T ($\psi = 158^\circ$)

FIG. 20

De theoretische benadering van dit relaxatieprobleem, komt neer op het berekenen van de spectraaldichtheidsverdeling van de fluctuaties van het inwendige veld, die loodrecht op H_t plaatsvinden.

Het tijdafhankelijke inwendige veld $H_i(t)$ wordt bepaald door het dipoolveld ter plaatse van een proton, veroorzaakt door de omliggende magnetische momenten:

$$H_i(t) = \sum \left(\frac{\mu_k}{r_k^3} - \frac{3r_k(r_k \mu_k)}{r_k^5} \right) \quad (3.7)$$

waarin μ_k het magnetische moment van het k^{de} deeltje, r_k de positievector van het k^{de} deeltje is t.o.v. het beschouwde proton.

In goede benadering mogen wij deze sommatie beperken tot de magnetische momenten van de omliggende Cu-ionen, wegens de relatief grote waarde van deze magnetische momenten.

In principe kan de tijdafhankelijkheid van het inwendige veld op twee verschillende processen berusten:

1. De thermische fluctuaties van de plaatscoördinaten der Cu-ionen in het kristalrooster ofwel een tijdafhankelijke r_k .
2. De tijdafhankelijkheid van de magnetische momenten μ_k van de Cu-ionen zelf.

ad 1. De eerstgenoemde bijdrage tot de relaxatie kan geheel worden verwaarloosd op grond van een ruwe schatting. Wij gaan hierbij uit van de theorie van Debye. Volgens deze theorie wordt de totale inwendige energie van een kubisch kristal tengevolge van de roostertrillingen bepaald door:

$$U_{\text{tot}} = 3 \int_0^{\nu_{\text{max}}} \frac{4\pi v}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \nu^2 dv,$$

waarin c de geluidssnelheid in het kristal is, v het volume van het kristal en ν_{max} de grensfrequentie, overeenkomend met een golflengte $\lambda = 1,61 \times$ de roosterafstand. De verdeling over de frequentie van de vibratieënergie per deeltje wordt bepaald door de functie:

$$U(\nu) = \frac{12\pi v}{N c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \nu^2.$$

Ofschoon het betreffende kristal niet kubisch is, passen wij bovenstaande uitdrukking toe, daar het hier gaat om de bepaling van de orde van grootte van t_1 . Met behulp van deze uitdrukking kan de middelbare uitwijking van de deeltjes tussen de frequenties ν en $\nu + d\nu$ worden geschat.

Wij stellen $c = 10^5$ cm/sec, $\nu/N = 10^{-22}$ cm³, $\nu_t = 6,740,10^6$ Hz $T = 1^\circ$ K en de roosterafstand 4 \AA . Bij de frequentie ν_t behoort een golflengte, die overeenkomt met ca. $4 \cdot 10^5$ roosterafstanden. De middelbare uitwijking van de deeltjes t.o.v. hun naaste burens is dus $2\pi/4 \cdot 10^5 \times$ de absolute middelbare uitwijking. Hieruit kan de middelbare variatie van het inwendige veld geschat worden, en daarmee ook de grootte van t_1 . Wij vinden:

$$t_1 \approx 10^{10} \text{ sec.}$$

Hieruit volgt dat de roostertrillingen, wat betreft de relaxatie, buiten beschouwing kunnen blijven. Op grond van deze schatting moet men concluderen, dat het feitelijke relaxatieproces plaatsvindt door de tijdafhankelijkheid van μ_k .

ad 2. Om een globale beschrijving te geven van de relaxatie door de tijdafhankelijkheid van μ_k , gaan wij uit van een eenvoudig model. Analoog met het paramagnetische geval beschouwen wij de magnetisatie in een deelrooster als het gemiddelde over het aantal electronenspins, dat resp. met de magnetisatie mee en tegen de magnetisatie in, is gericht. Beschouwen wij nu één electronenspin, dan zal het tijdgemiddelde van zijn magnetisch moment $\langle \mu \rangle$ bepaald worden door:

$$\langle \mu \rangle = \frac{\tau_1 - \tau_2}{\tau_1 + \tau_2} \mu_0, \quad (3.8a)$$

waarin τ_1 de gemiddelde levensduur is van de electronenspin in de mee-toestand en τ_2 de gemiddelde levensduur in de tegen-toestand.

Wij veronderstellen, dat de magnetische momenten zo sterk gekoppeld zijn, dat zij in de omgeving van iedere proton tegelijk omklappen. Hierdoor zal het inwendige veld ter plaatse van de protonen gedurende een gemiddelde tijd τ_1 gelijk zijn aan H_{10} , en gedurende een gemiddelde tijd τ_2 gelijk zijn aan $-H_{10}$.

Wij vinden voor het tijdgemiddelde van het inwendige veld:

$$\langle H_1 \rangle = \frac{\tau_1 - \tau_2}{\tau_1 + \tau_2} H_{10}. \quad (3.8b)$$

De verhouding $\tau_1 - \tau_2 / \tau_1 + \tau_2$ is bekend als functie van T uit de gemeten spontane magnetisatie (zie III, par. 1). Uit het feit, dat de splitsing van de protonresonantielijnen veroorzaakt wordt door de tijdgemiddelde magnetische momenten der naburige Cu-ionen, volgt dat:

$$\tau_1 + \tau_2 \ll 1/\nu_t, \quad (3.9)$$

waarbij

$$\nu_t = \gamma/2\pi \cdot |\mathbf{H}_0 + \langle \mathbf{H}_1 \rangle|.$$

De spectraalverdeling van de fluctuaties van het inwendige veld, die bijdragen tot de relaxatie, wordt bepaald door:

$$J(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} k(\sigma) e^{2\pi i \nu \sigma} d\sigma \quad (3.10)$$

$$k(\sigma) = \langle H_1'(t) H_1'^*(t + \sigma) \rangle,$$

waarin $H_1'(t)$ de grootte van de component van $\mathbf{H}_1(t)$ loodrecht op \mathbf{H}_t is.

Om de correlatiefunctie $k(\sigma)$ te bepalen, moet de waarschijnlijkheid worden berekend, dat $H_1(t + \sigma) = +H_{10}$ of $-H_{10}$, wanneer gegeven is, dat $H_1(t) = +H_{10}$ enz.

Voor dit doel nemen wij een systeem van N electronenspinnen aan. Wanneer wij het aantal spins in de mee-richting (parallel aan $\langle \mu \rangle$) aanduiden met N^+ , en het aantal in de tegen-richting met N^- , dan vinden wij de differentiaalvergelijking:

$$\frac{dN^+}{dt} = -\frac{N^+}{\tau_1} + \frac{N^-}{\tau_2}.$$

Onder de voorwaarde dat $N^+ = N$ voor $t = 0$, wordt de oplossing:

$$N^+ = N \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2} + N \frac{\tau_2}{\tau_1 + \tau_2} e^{-t/\tau},$$

waarbij $1/\tau = 1/\tau_1 + 1/\tau_2$.

Wanneer wij de oplossing betrekken op een deeltje, dat ten tijde t in de + toestand verkeert, dan vinden wij voor de waarschijnlijkheid C^{++} dat het deeltje ten tijde $t + \sigma$ zich ook in de + toestand bevindt:

$$C^{++} = \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2} + \frac{\tau_2}{\tau_1 + \tau_2} \cdot e^{-\sigma/\tau}. \quad (3.11a)$$

Dit is tevens de waarschijnlijkheid dat $H_1(t + \sigma) = +H_{10}$ wanneer $H_1(t) = +H_{10}$.

De waarschijnlijkheid C^{+-} dat $H_1(t + \sigma) = -H_{10}$ wanneer $H_1(t) = +H_{10}$ wordt:

$$C^{+-} = \frac{\tau_2}{\tau_1 + \tau_2} - \frac{\tau_2}{\tau_1 + \tau_2} e^{-\sigma/\tau}. \quad (3.11b)$$

Op analoge wijze definiëren wij C^{-+} en C^{--} en verkrijgen:

$$C^{--} = \frac{\tau_2}{\tau_1 + \tau_2} + \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2} e^{-\sigma/\tau} \quad (3.11c)$$

$$C^{-+} = \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2} - \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2} e^{-\sigma/\tau}. \quad (3.11d)$$

De correlatiefunctie $k(\sigma)$ kan nu worden uitgedrukt met behulp van deze waarschijnlijkheidstermen:

$$\begin{aligned} k(\sigma) &= \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2} \{ (+H'_{10})(+H'_{10}) C^{++} + (+H'_{10})(-H'_{10}) C^{+-} \} + \\ &+ \frac{\tau_2}{\tau_1 + \tau_2} \{ (-H'_{10})(+H'_{10}) C^{-+} + (-H'_{10})(-H'_{10}) C^{--} \} = \\ &= \langle H'_1 \rangle^2 + H'_{10}{}^2 \frac{4 \tau_1 \tau_2}{(\tau_1 + \tau_2)^2} e^{-\sigma/\tau}, \end{aligned}$$

waarin H'_{10} de grootte van de component van H_{10} loodrecht op H_t is. Door substitutie in formule (3.10) vinden wij voor $J(\nu)$:

$$J(\nu) = H'_{10}{}^2 \frac{8 \tau_1 \tau_2}{(\tau_1 + \tau_2)^2} \cdot \frac{\tau}{1 + 4\pi^2 \nu^2 \tau^2}.$$

Uit de ongelijkheid (3.9) volgt:

$$4 \pi^2 \nu^2 \tau^2 \ll 1, \text{ zodat}$$

$$J(\nu_t) = H'_{10}{}^2 \frac{8\tau_1^2 \tau_2^2}{(\tau_1 + \tau_2)^3}.$$

Dit resultaat kan ook worden uitgedrukt in het magnetisch moment van de Cu-ionen:

$$J(\nu_t) = \frac{1}{2} H'_{10}{}^2 \frac{(\mu_0^2 - \langle \mu \rangle^2)}{\mu_0^2} (\tau_1 + \tau_2).$$

Voor de relaxatietijd verkrijgen wij nu: (zie formule (1.17))

$$t_1 = \frac{4}{\gamma^2 H'_{10}{}^2} \left(\frac{\mu_0^2}{\mu_0^2 - \langle \mu \rangle^2} \right)^2 \cdot \frac{1}{\tau_1 + \tau_2}. \quad (3.12)$$

Uit de gegevens van III, par. 1 en par. 2, kan H'_{10} bij iedere temperatuur bepaald worden, evenals de uitdrukking tussen de haken. De grootte van $\tau_1 + \tau_2$ is echter niet bekend, zodat formule (3.12) de grootte van t_1 niet kan voorspellen. Bovendien kan formule (3.12) nimmer geheel juist zijn, aangezien werd uitgegaan van het beeld, dat de magnetische momenten gedurende korte tijden bepaalde scherp gedefinieerde toestanden innemen. Dit is in strijd met het onzekerheidsprincipe.

Aangezien experimenteel gevonden werd, dat in het laagste temperatuurgebied $t_1 \div T^{-7}$ en $\mu_0 - \langle \mu \rangle \div T^4$ zou men verwachten dat $\tau_1 + \tau_2$ slechts weinig afhangt van T . Voor het laagste temperatuurgebied ($T < 2^\circ \text{K}$), waarbij $\mu_0 - \langle \mu \rangle \ll \mu_0$ geldt:

$$\left(\frac{\mu_0^2}{\mu_0^2 - \langle \mu \rangle^2} \right)^2 \div T^{-8},$$

zodat: $\tau_1 + \tau_2 \div T^{-1}$.

Volgens formule (3.8) en de experimenteel bepaalde temperatuurafhankelijkheid van $\langle \mu \rangle$ zal voor $T < 2^\circ \text{K}$, $\tau_2 \ll \tau_1$ zijn, zodat τ_1 dan van de temperatuur afhangt volgens $\tau_1 \approx \text{const. } T^{-1}$.

Mogelijk bestaat er een verband tussen τ_1 en de breedte van de antiferromagnetische resonantielij. Als τ_1 bepalend is voor de tijd gedurende welke de Larmorprecessies van de electronen onderling uit phase lopen, dan vinden wij voor de lijnbreedte $\Delta\nu_e$ van de electronen (antiferromagnetische) resonantie:

$$2\pi\Delta\nu_e = 1/\tau_1. \quad (3.13)$$

De waarde van τ_1 kan worden berekend met behulp van formule (3.12) en de experimenteel bekende waarden van t_1 , $\mu_0 - \langle \mu \rangle$ en H_{10} . Voor $T = 1,5^\circ \text{ K}$ vinden wij bijv. $\tau_1 = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ sec}$, corresponderend met $\Delta\nu_e = 1000 \text{ MHz}$. De sterkte van H_0 waarbij t_1 werd bepaald, bedraagt in dit temperatuurgebied ca. 2000 Oe.

Voor dezelfde temperatuur, maar bij een uitwendig veld H_0 van 5000 Oe langs de a-as, vond G e r r i t s e n ²⁹⁾ een lijnbreedte van 150 MHz. Deze bepaling vond plaats bij een antiferromagnetische resonantiefrequentie van 9400 MHz. Overigens blijkt in het laagste temperatuurgebied $\Delta\nu_e$ wel omgekeerd evenredig te zijn met τ_1 .

Uitgaande van de spingolftheorie werd het relaxatieprobleem op meer fundamentele wijze behandeld.

Evenals de roostertrillingen kunnen de spingolven thermisch aangeslagen worden, zodat deze een tweede vorm van "warmtebeweging" in het kristal vertegenwoordigen. Analoog met de theorie van D e b i j e kan de bijdrage van de spingolven tot de inwendige energie van het kristal opgevat worden als een sommatie over een groot aantal staande golven.

In het antiferromagnetische geval worden de spingolven verdeeld over de twee subroosters. Bij ieder subrooster behoren $\frac{1}{2} N$ mogelijke golfgetallen k van de spingolven. De frequentie van de $k = 0$ spingolven komt overeen met de antiferromagnetische resonantiefrequentie ν_e . Voor $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is $\nu_e \approx 2 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$, bij uitwendige velden, die klein zijn t.o.v. het drempelveld. Dit is tevens de laagste spingolffrequentie. Aangezien in ons geval de protonresonantiefrequentie ν_t ca. $7 \cdot 10^6 \text{ Hz}$ bedraagt, kan een protonspin nimmer een spingolf aanslaan en omgekeerd. De bijdrage van de spingolven tot de overgangswaarschijnlijkheid van de protonspins bestaat daarom uitsluitend uit een quasi-Ramanproces. Bij dit proces gaat een spingolf met golfgetal k over in een spingolf met golfgetal l . Het energieverval tussen de beide golven komt daarbij overeen met $h\nu_t$.

Door formele toepassing van de spingolftheorie berekenden van K r a n e n d o n k en B l o o m ³⁰⁾ dit quasi-Raman-effect voor antiferromagnetische kristallen in het algemeen en voor $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in het bijzonder.

Als resultaat vonden zij:

$$t_1 = \text{const. } T^{-3} \cdot \{F(T/T_A)\}^{-1}, \quad (3.14)$$

waarin:

$$F(T/T_A) = 6\pi^2 \int_{T_A/T}^{\infty} x(e^x - 1)^{-1} dx,$$

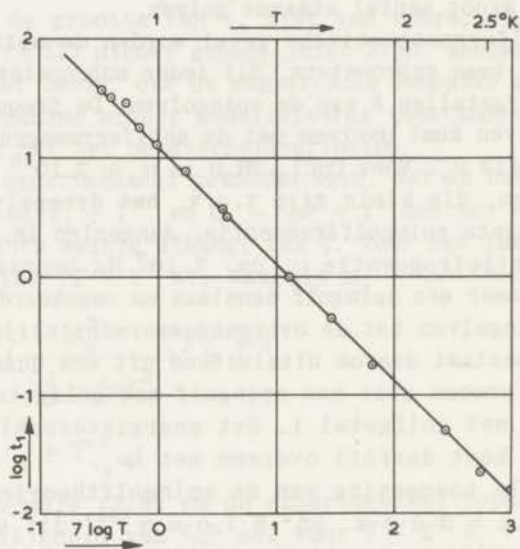
waarbij T_A gedefinieerd is in III, par. 1.
 Voor $T \gg T_A$ gaat deze betrekking over in:

$$t_1 = \text{const. } T^{-3}$$

en voor $T \ll T_A$:

$$t_1 = \text{const. } T^{-2} \cdot e^{T_A/T}$$

De laagste experimenteel gerealiseerde temperaturen voldoen nog niet aan $T \ll T_A$ (zie III, par. 1). De exponentiele factor, zoals deze in formule (3.14) voorkomt, blijkt dan ook geheel afwezig te zijn bij het experimentele resultaat (zie fig. 21). De gevonden T^{-7} afhankelijkheid is echter aanzienlijk sterker dan formule (3.14) aangeeft.



Log t_1 als functie van $7 \log T$

FIG. 21

Uit deze theorie volgt, dat de anisotropie een grote invloed heeft op de temperatuurafhankelijkheid van t_1 . Dit is niet te

verwonderen, daar de grootte van de anisotropieënergie bepalend is voor de laagste spingolffrequentie, behorende bij de $k = 0$ golven. Voor $T < T_A$ nemen zelfs de spingolven met de laagste frequentie snel af, waardoor de waarschijnlijkheid van een quasi-Ramanverstrooiing snel afneemt met afnemende temperatuur.

Eveneens met behulp van de spingolftheorie verkreeg M o r r i y a ³¹⁾ een theoretische t_1 -curve, die vrijwel samenvalt met de experimentele. Hij bereikte dit resultaat door de verdelingsfunctie van de spingolffrequenties ad hoc te wijzigen. Zoals vermeld in III, par. 1, geeft de spingolftheorie voor het anti-ferromagnetisme een temperatuurafhankelijkheid van de spontane magnetisatie, die sterk afwijkt van het experimentele resultaat. De door M o r r i y a aangepaste verdelingsfunctie levert nu wel de gewenste T^4 afhankelijkheid van $\mu_0 - \langle \mu \rangle$ voor $T < 2,5^\circ$ K.

De discrepantie tussen de resultaten van de spingolftheorie en de experimenteel gevonden t_1 en $\mu_0 - \langle \mu \rangle$ zou volgens van K r a n e n d o n k en B l o o m het gevolg kunnen zijn van de verwaarlozing van de wisselwerking tussen de spingolven onderling.

Het model, waarop formule (3.12) berust, is niet in overeenstemming met het spingolfmodel. Indien het eerstgenoemde model enige realiteit heeft, dan volgt, dat behalve het spingolf-Ramanproces nog een direct relaxatieproces aanwezig is, dat in het experimenteel gerealiseerde temperatuurgebied nog overheerst. Dit directe proces kan het gevolg zijn van de wisselwerking tussen de spingolven.

In 1950 hadden B l o e m b e r g e n en P o u l i s ³²⁾ een negatief resultaat bij hun poging om de resonantie van de F^{19} kernen in het éénkristal van MnF_2 te vinden. Het kristal wordt antiferromagnetisch bij $T = 68^\circ$ K. Het signaal werd gezocht bij een constante frequentie van 30,5 MHz en bij $T = 300^\circ$ K, 77° K, 14° K, $4,2^\circ$ K en $1,5^\circ$ K. Het uitwendige veld werd geregeld van 0 - 10000 Oe. Het negatieve resultaat werd geweten aan een uitzonderlijk korte t_1 van ca. 10^{-6} sec. met als gevolg een grote lijnbreedte, waardoor het signaal te zwak werd voor waarneming.

In 1956 vonden echter S h u l m a n en J a c c a r i n o ³³⁾ de F^{19} -resonantie in het bewuste kristal, en wel bij $T = 310^\circ$ K, 195° K en 77° K. De resonantiefrequentie bedroeg 15,33 MHz.

Twee resonantielijnen werden gevonden, behorende bij twee verschillende Fluor-groepen. Inderdaad was de lijnbreedte zeer groot (28,5 Oe), hetgeen ook toegeschreven werd aan een zeer korte t_1 . De inwendige velden ter plaatse van de F^{19} -kernen, veroorzaakt door de paramagnetische Mn^{++} -ionen, bleken ca. 30

keer zo groot dan men had verwacht. Dit verschijnsel werd door Moriya reeds voorspeld. De binding tussen de F^- en de Mn^{++} is n.l. niet zuiver heteropolair. Een electron van een F^- -ion kan gedurende korte tijd bij de Mn-kern vertoeven, waardoor een netto magnetisch moment overblijft in de schil van dit F^- -ion. Wegens de geringe afstand tot de F^{19} -kern ontstaat een groot tijdgemiddeld magnetisch veld ter plaatse van de kern.

In de antiferromagnetische toestand konden Shulman en Jaccarino weer geen signaal vinden.

Bleaney³⁴⁾ voorspelt, dat de F^{19} -resonantie in de antiferromagnetische toestand bij ca. 180 MHz gezocht moet worden. Het is dus niet te verwonderen, dat bij de frequenties van 30,5 MHz en 15,33 MHz de F^{19} -resonantie in dit geval uitbleef.

Het verloop van de protonspin-relaxatietijd in antiferromagnetisch $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ geeft een sterke aanwijzing, dat voor $T < 20^\circ K$, de relaxatietijd van de F^{19} in MnF_2 zeer lang kan worden. Zowel van Kranendonk en Bloom als Moriya schatten voor MnF_2 : $t_1 \approx 10^3$ sec. bij $T = 4^\circ K$. Formule (3.12) geeft ook een aanwijzing in deze richting. De factor $\{\mu_0^2 / (\mu_0^2 - \langle \mu \rangle^2)\}^2$ zal immers zeer groot worden voor $T \ll T_N$.

4. De veldafhankelijkheid van t_1

A. Inleiding

Zowel in I, par. 4, als in III, par. 3, is reeds aangeduid, dat slechts de fluctuaties van het inwendige veld loodrecht op H_t , bijdragen tot het relaxatieproces. Aangezien $H_t = \langle H_1 \rangle + H_0$, kan men verwachten dat de relaxatietijd t_1 behalve van de temperatuur, ook afhangt van de richting en grootte van het uitwendige veld H_0 . In formule (3.12) voor t_1 wordt deze afhankelijkheid uitgedrukt in de factor $(H'_{10})^{-2}$.

Door bij een constante temperatuur de relaxatietijd t_1 te meten bij verschillende vectoren H_0 , kan men enig inzicht verkrijgen over de richting van de inwendige veldfluctuaties. Tevens kunnen de resultaten vergeleken worden met hetgeen formule (3.12) voorspelt wat betreft de afhankelijkheid van t_1 van H_0 .

B. Experiment

Door de proton-proton wisselwerking zijn lijnvorm en lijnbreedte afhankelijk van H_0 . De toepassing van de verzadigingsmethode voor de bepaling van t_1 als functie van H_0 zou dus tot grote correcties leiden, volgens formule (2.5). Wegens de grotere nauwkeurigheid werd daarom de voorkeur gegeven aan de directe methode om de relatief geringe veldafhankelijkheid van t_1 te bepalen (zie II, par. 5). Om de directe methode te kunnen toepassen moest de temperatuur zo laag gekozen worden, dat t_1 langer dan 1 sec. werd.

Bij een constante richting van H_0 in het ab-vlak en bij een constante temperatuur $T = 1,03^\circ \text{ K}$ werd t_1 gemeten als functie van H_0 . De richting van H_0 wordt bepaald door het lijnstuk MP in fig. 15 en komt overeen met $\psi = 325^\circ$ of 145° . De bepaling geschiedde voor de resonantielij, behorende bij de twee inwendige veldvectoren, waarvan MP de orthogonale projectie op het ab-vlak is. Bij iedere waarde van H_0 behoort een resonantiefrequentie ν_t . In feite werd het experiment uitgevoerd door bij een aantal voorafgekozen frequenties ν_t , de grootte van H_0 in te stellen op de gewenste resonantielij en vervolgens t_1 te meten. Bij de bepaling werd gebruik gemaakt van de fasegevoelige versterker, gecombineerd met de registrerende milliampèremeter. Voor het verkrijgen van het absorptiesignaal werden zowel brug- als oscillatormethode toegepast. Bij $H_0 = 0$ moest de frequentie van het modulatieveld gehalveerd worden (zie III, par. 1).

Voor $T = 1,27^\circ \text{ K}$ en $T = 0,91^\circ \text{ K}$ werd t_1 bepaald als functie van de hoek ψ tussen de a-as en H_0 in het ab-vlak. De metingen werden uitgevoerd bij een constante resonantiefrequentie $\nu_t = 6,740 \text{ MHz}$ en aan de resonantielij, behorende bij de twee inwendige veldvectoren, waarvan MP de gemeenschappelijk orthogonale projectie op het ab-vlak is. Bij iedere waarde van ψ werd H_0 ingesteld op de gewenste resonantielij.

Het experiment bij $T = 1,27^\circ \text{ K}$ werd uitgevoerd door waarneming van de resonantielij op een oscillograaf, bij een grote veldmodulatie. Hierbij werd het signaal verkregen met de oscillatormethode.

Bij $T = 0,91^\circ \text{ K}$ werd de fasegevoelige versterker met de registrerende milliampèremeter toegepast, terwijl het signaal met de brugmethode werd verkregen.

Bij de drie genoemde experimenten werd het protonspinsysteem verzadigd met een hf spanning V van ca. 3 Volt. De meetspanning V_0 varieerde tussen 0,008 en 0,030 Volt, al naar gelang de grootte van t_1 . Bij deze waarde van V_0 was steeds de verzadigingsterm $1/8 \cdot \gamma^2 \phi(\nu_t) H_1^2 t_1 \ll 1$.

C. Resultaat

Fig. 22 en 23 tonen de relaxatietijd t_1 als functie van ψ voor resp. $T = 1,27^\circ \text{ K}$ en $T = 0,91^\circ \text{ K}$. Voor $T < 1,3^\circ \text{ K}$ verschilt $\langle H_1 \rangle$ minder dan 1% van H_{10} (zie III, par. 1). De resonantiecirkel in fig. 15 is daarom van toepassing voor beide figuren om bij iedere ψ de bijbehorende veldsterkte H_0 af te lezen.

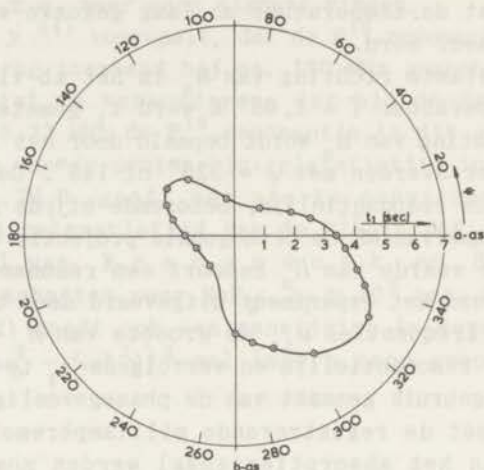


FIG. 22 De hoekafhankelijkheid van t_1 voor $T = 1,27^\circ \text{ K}$

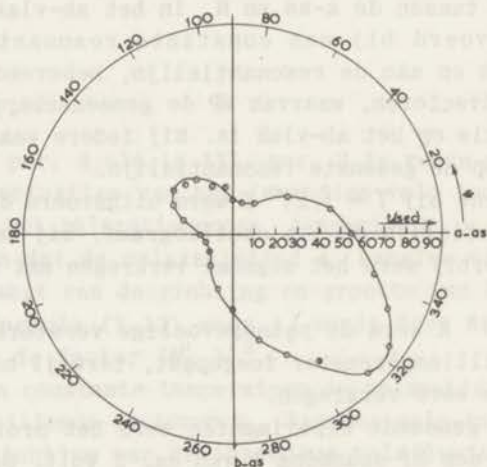
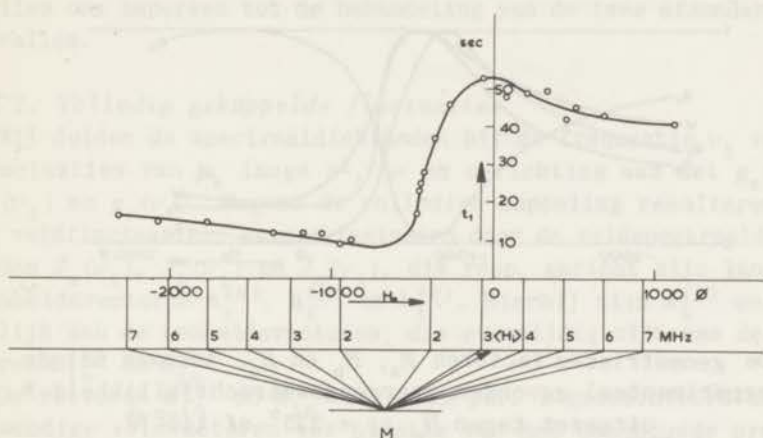


FIG. 23 De hoekafhankelijkheid van t_1 voor $T = 0,91^\circ \text{ K}$

Fig. 24 geeft t_1 als functie van H_0 , voor $H_0 // MP$ en $T = 1,03^\circ \text{ K}$. Bij iedere waarde van H_0 wordt de bijbehorende waarde van ν_t aangegeven op de schaal onder het diagram. De lijnstukken, die het punt M verbinden met ieder punt op de ν_t schaal, komen overeen met de desbetreffende vectoren H_t . Voor $\nu_t < 2\text{MHz}$ is H_t ongeveer evenwijdig aan het hoogfrequente veld, waardoor in dit frequentiegebied de signaal-ruisverhouding te gering werd om t_1 te bepalen.



t_1 als functie van H_0 voor $\psi = 325^\circ$ of 145° , $T = 1,03^\circ \text{ K}$.

FIG. 24

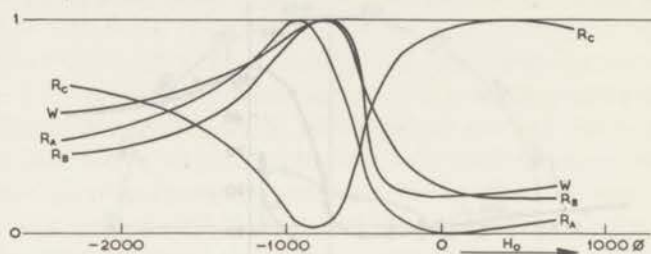
De overgangswaarschijnlijkheid W_a , zoals deze volgt uit de beschouwingen in III, par. 3, is evenredig met $(H'_{10})^2$. Aangezien $\langle H_i \rangle \approx H_{10}$, kan de theoretische veldafhankelijkheid van W_a gemakkelijk worden afgeleid door in fig. 16 voor ieder punt van de abscis de component van $\langle H_i \rangle^{(a)}$ loodrecht op de desbetreffende H_t te construeren en de grootte ervan te kwadrateren.

Men kan W_a echter ook berekenen volgens:

$$W_a = CH_{10}^2 \left\{ \frac{|\mathbf{H}_t \times \mathbf{h}_i^{(a)}|}{H_t} \right\}^2 = CH_{10}^2 R_a, \quad (3.15)$$

waarin $C = 1/8 \cdot \gamma^2 (\mu_0^2 - \langle \mu \rangle^2 / \mu_0^2)^2 (\tau_1 + \tau_2)$ en $\mathbf{h}_i^{(a)}$ een vector is ter grootte van 1 Oe, evenwijdig aan H_{10} .

Fig. 25 toont R_a berekend als functie van H_0 voor $H_0 // MP$. In dezelfde figuur is de experimenteel gevonden overgangswaarschijnlijkheid, bepaald door $W = 1/2 t_1$, uitgezet. De maximale waarde van W is genormeerd op 1, om de experimenteel gevonden veldafhankelijkheid te vergelijken met de theoretische, bepaald door R_a . Aangezien $R_a = 0$ voor $H_0 = 0$, zou men theoretisch moeten verwachten dat $t_1 \rightarrow \infty$ voor $|H_0| \rightarrow 0$.



De geometrische factoren R_a , R_b en R_c , tezamen met de experimenteel gevonden overgangswaarschijnlijkheid W uitgezet tegen H_0 ($\psi = 325^\circ$ of 145°)

FIG. 25

Hieruit blijkt wel, dat het model, waarop formule (3.12) berust, te eenvoudig is om het relaxatieproces van de protonen volledig te beschrijven. Het model impliceert immers, dat de fluctuaties van de magnetische momenten der Cu-ionen μ_k uitsluitend evenwijdig aan hun tijdgemiddelde vector $\langle \mu_k \rangle$ zouden plaatsvinden. Bij de zwakke uitwendige velden, die hier toegepast zijn, is deze fluctuatierichting evenwijdig aan de a-as van het kristal. Verder werd aangenomen, dat alle magnetische momenten der Cu-ionen in de omgeving van ieder proton tegelijk omklappen. Dit betekent, dat er uitsluitend fluctuaties van het inwendige veld evenwijdig aan $\langle H_1 \rangle^{(a)}$ zouden zijn, die niet bijdragen tot het relaxatieproces wanneer $H_0 = 0$. In feite is bij $H_0 = 0$ nog een relaxatiemechanisme werkzaam, dat blijkbaar bestaat uit inwendige veldfluctuaties loodrecht op $\langle H_1 \rangle^{(a)}$.

Er zijn twee mogelijke oorzaken van deze extra fluctuaties te bedenken:

1. De fluctuaties van de μ_k in de omgeving van ieder proton zijn onderling volledig gekoppeld en hebben dus het karakter van

een lange golf. In dat geval moeten de veldfluctuaties loodrecht op $\langle \mathbf{H}_i \rangle^{(a)}$, veroorzaakt worden door fluctuaties van μ_k loodrecht op $\langle \mu_k \rangle$. Bij het model, waarop formule (3.12) berust, werden deze extra fluctuaties uitgesloten.

2. De fluctuaties van de μ_k in de omgeving van ieder proton zijn niet of onvolledig gekoppeld. Wel vinden zij uitsluitend plaats langs $\langle \mu_k \rangle$.

Uiteraard kunnen ook beide effecten een rol spelen, maar wij zullen ons beperken tot de behandeling van de twee afzonderlijke gevallen.

ad 1. Volledig gekoppelde fluctuaties

Wij duiden de spectraaldichtheden bij de frequentie ν_t van de fluctuaties van μ_k langs a-, b- en c-richting aan met $g_a(\nu_t)$, $g_b(\nu_t)$ en $g_c(\nu_t)$. Wegens de volledige koppeling resulteren zij in veldfluctuaties, gekarakteriseerd door de veldspectraaldichtheden $J_a(\nu_t)$, $J_b(\nu_t)$ en $J_c(\nu_t)$, die resp. gericht zijn langs de eenheidsvectoren $\mathbf{h}_i^{(a)}$, $\mathbf{h}_i^{(b)}$ en $\mathbf{h}_i^{(c)}$. Hierbij zijn $\mathbf{h}_i^{(b)}$ en $\mathbf{h}_i^{(c)}$ gelijk aan de eenheidsvectoren, die evenwijdig zijn aan de vectoren $\mathbf{H}_{io}^{(b)}$ en $\mathbf{H}_{io}^{(c)}$.

De vectoren $\mathbf{H}_{io}^{(b)}$ en $\mathbf{H}_{io}^{(c)}$ waren in par. 2 gedefinieerd als de inwendige veldvectoren ter plaatse van het beschouwde proton, voor het geval dat de μ_k ter grootte van μ_o gericht zouden zijn resp. langs de + en -b-as, en de + en -c-as. Immers, de fluctuaties van de μ_k langs de b-as zullen dan veldfluctuaties evenwijdig aan het statische veld $\mathbf{H}_{io}^{(b)}$ tengevolge hebben, enz.

Wij vinden nu de volgende bijdragen tot de totale overgangswaarschijnlijkheid:

$$W_a = \frac{1}{4} \gamma^2 J_a(\nu_t) \left\{ \frac{|\mathbf{H}_t \times \mathbf{h}_i^{(a)}|}{H_t} \right\}^2 = \frac{1}{4} \gamma^2 J_a(\nu_t) R_a$$

$$W_b = \frac{1}{4} \gamma^2 J_b(\nu_t) \left\{ \frac{|\mathbf{H}_t \times \mathbf{h}_i^{(b)}|}{H_t} \right\}^2 = \frac{1}{4} \gamma^2 J_b(\nu_t) R_b \quad (3.16)$$

$$W_c = \frac{1}{4} \gamma^2 J_c(\nu_t) \left\{ \frac{|\mathbf{H}_t \times \mathbf{h}_i^{(c)}|}{H_t} \right\}^2 = \frac{1}{4} \gamma^2 J_c(\nu_t) R_c.$$

De totale overgangswaarschijnlijkheid $W_t = 1/2 t_1$ is nu:
 $W_t = W_a + W_b + W_c$.

Wij zullen nu nagaan of er een vaste verhouding bestaat tussen $J_a(\nu_t)$, $J_b(\nu_t)$ en $J_c(\nu_t)$, die zowel voldoet aan de veldafhankelijkheid van t_1 (fig. 24) als aan de hoekafhankelijkheid (fig. 22 en 23).

In fig. 25 zijn R_b en R_c eveneens uitgezet als functie van H_0 . Voor de berekening van R_b en R_c werden de velden $\Pi_{10}^{(b)}$ en $\Pi_{10}^{(c)}$, opgegeven in formule (3.6), toegepast.

De kegelmantel, die de vector Π_t beschrijft bij de bepaling van t_1 als functie van ψ wordt gegeven door:

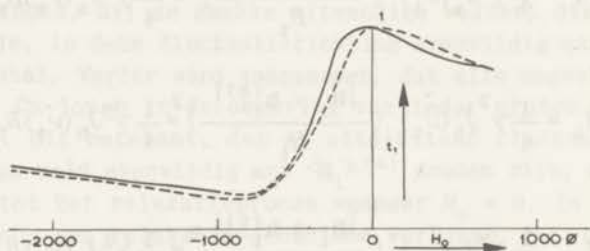
$$\begin{aligned} H_{tx} &= H_t \cos \alpha \cos \phi \\ H_{ty} &= H_t \cos \alpha \sin \phi \\ H_{tz} &= H_t \sin \alpha \end{aligned} \quad (3.17)$$

Met behulp van formule (3.16) kunnen wij dus R_a , R_b en R_c berekenen als functie van ϕ . Vervolgens kan men transformeren van ϕ naar ψ om de resultaten te vergelijken met fig. 22 en 23.

Het blijkt dat de beste beschrijving van het verloop van t_1 als functie van H_0 wordt verkregen met de volgende verhouding:

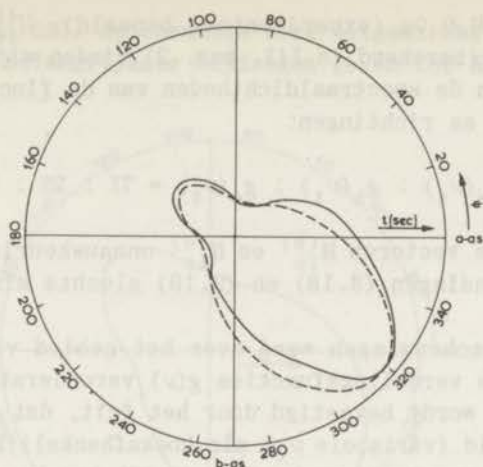
$$J_a(\nu_t) : J_b(\nu_t) : J_c(\nu_t) = 70 : 21 : 9.$$

In fig. 26 en fig. 27 zijn de experimenteel bepaalde veld- en hoekafhankelijkheid van t_1 uitgezet, tezamen met t_1 , berekend uit formule (3.16) en de verhouding (3.18). De verhouding geeft dus wel een redelijke beschrijving van de algemene afhankelijkheid van t_1 van H_0 .



De experimenteel bepaalde veldafhankelijkheid van t_1 (getrokken curve) tezamen met de berekende (gestreepte curve)

FIG. 26



De experimenteel bepaalde hoekafhankelijkheid van t_1 (getrokken curve, $T = 0,91^\circ \text{ K}$) tezamen met de berekende (gestreepte curve)

FIG. 27

Tussen de spectraaldichtheden van het inwendige veld enerzijds en die van de magnetische momenten der Cu-ionen anderszijds, bestaan de volgende betrekkingen:

$$J_a(\nu_t) = F_a^2 g_a(\nu_t)$$

$$J_b(\nu_t) = F_b^2 g_b(\nu_t)$$

$$J_c(\nu_t) = F_c^2 g_c(\nu_t),$$

waarin F_a , F_b en F_c geometrische constanten zijn, bepaald door:

$$F_a = \frac{H_{10}^{(a)}}{\mu_0}$$

$$F_b = \frac{H_{10}^{(b)}}{\mu_0}$$

$$F_c = \frac{H_{10}^{(c)}}{\mu_0}$$

Met $H_{10}^{(a)} = 760,0$ Oe (experimenteel bepaald), $H_{10}^{(b)} = 705$ Oe en $H_{10}^{(c)} = 1204$ Oe (berekend in IIf, par. 2) vinden wij voor de verhouding tussen de spectraaldichtheden van de fluctuaties van de μ_k langs de 3 as richtingen:

$$g_a(\nu_t) : g_b(\nu_t) : g_c(\nu_t) = 71 : 25 : 4. \quad (3.19)$$

Aangezien de vectoren $H_{10}^{(b)}$ en $H_{10}^{(c)}$ onnauwkeurig bekend zijn, zijn de verhoudingen (3.18) en (3.19) slechts als benaderingen op te vatten.

Bij deze beschouwingen werd over het gebied van ν_t een vlak verloop van de verdelingsfuncties $g(\nu)$ verondersteld. Deze veronderstelling wordt bevestigd door het feit, dat zowel de veldafhankelijkheid (variabele ν_t) als hoekafhankelijkheid (constante ν_t) met de constante verhouding (3.18) beschreven kan worden. Om dezelfde redenen blijken de $g(\nu_t)$ weinig van H_0 af te hangen, althans bij de toegepaste veldsterkten.

ad 2. Onvolledig gekoppelde fluctuaties

Wij zullen ons beperken tot het berekenen van de hoekafhankelijkheid van t_1 voor het geval, dat de koppeling geheel afwezig is en de μ_k dus onafhankelijk van elkaar fluctueren. Zonder verder nog een model aan te nemen, definiëren wij $g_a(\nu_t)$ als de spectraaldichtheid van de fluctuaties van μ_k , die uitsluitend evenwijdig aan $\langle \mu_k \rangle$ plaatsvinden. Ter plaatse van het beschouwde proton geeft het k^{de} Cu-ion veldfluctuaties met spectraaldichtheid $J_{ak}(\nu_t)$, bepaald door:

$$J_{ak}(\nu_t) = F_k^2 g_a(\nu_t),$$

$$F_k = \frac{H_{10k}}{\mu_0},$$

waarin H_{10k} de inwendige veldvector is, veroorzaakt door het k^{de} Cu-ion bij $T = 0$. $J_{ak}(\nu_t)$ is gericht langs H_{10k} .

Wij vinden nu voor de overgangswaarschijnlijkheid:

$$W = \frac{1}{4} \gamma^2 g_a(\nu_t) \mu_0^{-2} \sum_k \left\{ \frac{|H_t \times H_{10k}|}{H_t} \right\}^2.$$

Na toepassing van deze betrekking op formule (3.17) en na transformatie van ϕ naar ψ is de berekende t_1 uitgezet als func-

tie van ψ (fig. 28). De sommatie werd uitgestrekt over de 4 Cu-ionen, die de belangrijkste bijdragen geven tot W .

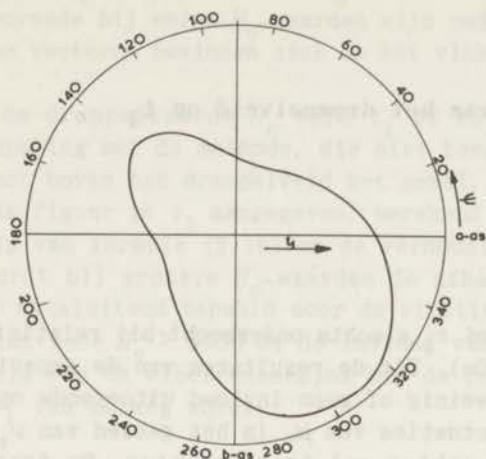


FIG. 28

De hoekafhankelijkheid van t_1 , berekend op grond van de veronderstelling, dat de magnetische momenten der Cu-ionen onafhankelijk van elkaar fluctueren langs de a-as.

Vergeleken met de experimentele resultaten vertoont fig. 28 een aanzienlijk geringere hoekafhankelijkheid. Hieruit blijkt duidelijk, dat de fluctuaties van de μ_k volledig of in hoge mate gekoppeld zijn. Dit is overigens niet te verwonderen, gezien de sterke wisselwerking tussen de μ_k , waaraan het kristal immers zijn antiferromagnetische structuur te danken heeft.

Samenvattend kunnen wij uit de experimentele resultaten de volgende conclusies trekken:

1. De fluctuaties van de μ_k zijn onderling volledig of bijna volledig gekoppeld.
2. De fluctuaties van de μ_k vinden overwegend of uitsluitend langs $\langle \mu_k \rangle$ plaats.
3. De spectraaldichtheid-verdelingsfuncties $g(\nu)$ van de fluctuerende μ_k hebben een vlak verloop in het gebied van ν_t (in de orde van 10^7 Hz).
4. Bij de toegepaste uitwendige veldsterkten (< 2000 Oe) is de invloed van H_0 op $g(\nu_t)$ te verwaarlozen.

5. De verhouding tussen de inwendige veldfluctuaties langs $\langle H_1 \rangle$ en loodrecht daarop, hangt weinig van T af.

5. De invloed van het drempelveld op t_1

A. Inleiding

Tot dusver werd t_1 slechts onderzocht bij relatief zwakke velden ($H_0 \leq 2000$ Oe). Uit de resultaten van de experimenten bleek dat H_0 slechts weinig of geen invloed uitoefende op de intensiteit van de fluctuaties van μ , in het gebied van ν_t . Een dergelijk effect is echter wel te verwachten. De frequenties ν_e , waarbij de antiferromagnetische resonantie optreedt, zijn namelijk afhankelijk van H_0 . Voor $T = 0$ werden de voorwaarden van de antiferromagnetische resonantie berekend door Ubbink⁶⁾. De theorie werd uitgebreid tot $T \geq 0$ door Yoshida⁷⁾. De theorie voorspelt o.a. op het drempelveld voor $T = 0$ resonantie bij $\nu_e = 0$, en voor $T > 0$ resonantie over een frequentiegebied vanaf $\nu_e = 0$. Deze z.g. oriëntatieresonantie werd waargenomen bij een frequentie van 3 MHz, die wel als nul kan worden beschouwd wegens de grote gyromagnetische constante van het electron en wegens de grote lijnbreedte⁸⁾.

In de veldruimte wordt bij $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de meetkundige plaats van de drempelveldvector gegeven door een hyperbool in het ac-vlak. Bij het drempelveld zullen dus de resonantiefrequentie ν_e van de electronen en de resonantiefrequentie ν_t van de protonen samenvallen. Het valt dus te voorzien, dat de protonspin-relaxatietijd dan bijzonder kort is.

B. Experiment

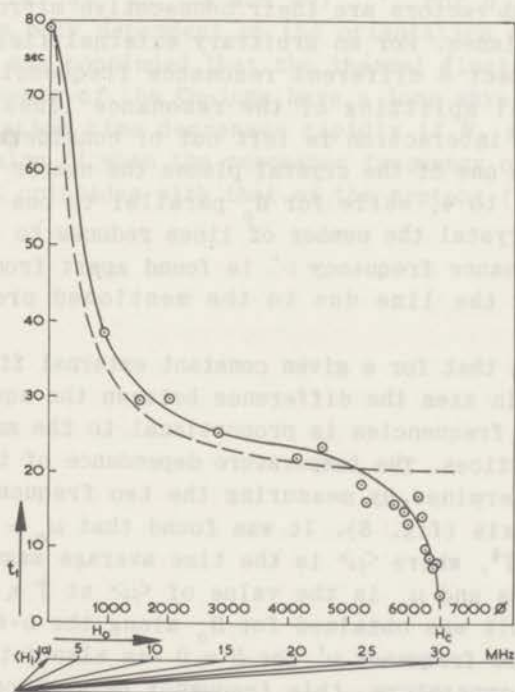
Bij een constante temperatuur werd t_1 bepaald als functie van de sterkte van H_0 evenwijdig aan de a-as van het kristal. Wegens het grote frequentiegebied werd uitsluitend de methode van de autodyne oscillator toegepast. De directe methode werd aangevend, waarbij het signaal geregistreerd werd.

C. Resultaat

Fig. 29 toont t_1 als functie van H_0 voor $T = 0,99^\circ$ K. De vectoren \mathbf{H}_t behorende bij enige H_0 -waarden zijn onder de curve aangegeven. Deze vectoren bevinden zich in het vlak door $\langle \mathbf{H}_1 \rangle^{(a)}$ en de a-as.

Vlak bij de drempelwaarde H_c werd t_1 te kort voor een betrouwbare bepaling met de methode, die hier toegepast werd. Dit was ook direct boven het drempelveld het geval.

In dezelfde figuur is t_1 aangegeven, berekend als functie van H_0 met behulp van formule (3.16) en de verhouding (3.18). Blijkbaar wordt bij grotere H_0 -waarden de afhankelijkheid van t_1 niet meer uitsluitend bepaald door de richting van \mathbf{H}_t . Hieruit volgt, dat voor $H_0 > 5000$ Oe de invloed van H_0 op de spectraaldichtheid van de electronenspins bij de protonresonantiefrequentie ν_t van belang wordt.



t_1 als functie van H_0 voor $\psi = 0$, $T = 0,99^\circ$ K (getrokken curve). De berekende curve (gestreept) werd aangepast op het punt $H_0 = 0$, $t_1 = 79$ sec.

FIG. 29

SUMMARY

Below 4.3° K the crystal of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ becomes antiferromagnetic. In the antiferromagnetic state the proton spin-lattice relaxation in the single crystal of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ has been studied. In order to analyse the experimental results some measurements on the proton resonance phenomenon itself were also carried out.

The resonance frequency ν_t is determined by: $\nu_t = \gamma/2\pi \cdot H_t$ where $H_t = H_0 + \langle H_i \rangle$ is the total field vector acting on the proton under consideration, H_0 is the external magnetic field and $\langle H_i \rangle$ the time average internal field at the position of the proton due to the magnetic moments of the Cu-ions.

In the lattice of the antiferromagnetic crystal we can distinguish 8 groups of protons, each group having an internal field vector in common. Due to the symmetry of the crystal the internal field vectors are their consecutive mirror images to the crystal planes. For an arbitrary external field H_0 we can therefore expect 8 different resonance frequencies. The relatively small splitting of the resonance lines due to the proton-proton interaction is left out of consideration. If H_0 is parallel to one of the crystal planes the number of resonance lines reduces to 4, while for H_0 parallel to one of the main axes of the crystal the number of lines reduces to 2. If $H_0 = 0$ only one resonance frequency ν' is found apart from the double character of the line due to the mentioned proton-proton interaction.

It was shown that for a given constant external field H_0 along one of the main axes the difference between the squares of the two resonance frequencies is proportional to the magnetization of the sub-lattices. The temperature dependence of the magnetization was determined by measuring the two frequencies for H_0 along the a-axis (fig. 8). It was found that $\mu_0 - \langle \mu \rangle$ is proportional to T^4 , where $\langle \mu \rangle$ is the time average magnetic moment of the Cu-ions and μ_0 is the value of $\langle \mu \rangle$ at $T = 0$ (fig. 9). The same result was obtained for H_0 along the b-axis.

The resonance frequency ν' for $H = 0$ was also determined as a function of temperature, this frequency being proportional to the spontaneous magnetization of the sub-lattices (fig. 10). Again the relation $\mu_0 - \langle \mu \rangle \div T^4$ was found (fig. 12).

For a constant resonance frequency ν_t and a constant temperature the resonance field strength of H_0 was determined as a function of its orientation in the ab-plane (fig. 15). The

resonance field vector H_0 describes a predicted circle in the field space (fig. 13). From the results the orientation and strength of the internal fields $\langle H_1 \rangle$ acting on the protons could be derived (see page 54).

The relaxation of the protons is determined by the time dependence of the internal field $H_i(t)$ due to the thermal fluctuations of the magnetic moments of the Cu-ions. Because of the low temperatures involved the contribution to the relaxation of the lattice vibrations can be neglected.

For an constant frequency the proton spin-lattice relaxation time t_1 was determined as a function of temperature (fig. 20). For $0.86^\circ < T < 2.5^\circ$ K it was found that t_1 is proportional to T^{-7} (fig. 21). The results were compared with the temperature dependence as predicted with spin wave theory ^{30) 31)} and with a rather crude model ³⁵⁾.

The relaxation time t_1 was also determined for different strengths and directions of H_c , while keeping the temperature constant (fig. 22, 23, 24 and 29) ³⁶⁾. For $H_0 < 5000$ Oe t_1 proved to be only dependent on the orientation of H_t relative to $\langle H_1 \rangle$. It was concluded that the thermal fluctuations of the magnetic moments of the Cu-ions have a long wave character.

The relaxation time decreases rapidly if H_0 approaches the threshold value ⁸⁾ when the resonance frequency of the electron spins almost coincides with that of the protons (fig. 29).

LITTERATUUR

1. Poullis, N.J., Proefschrift Leiden
2. Néel, M.L., Ann. Physique (11) 5 (1936) 232
3. Gorter, C.J. en Haantjes, J., Communications Kamerlingh Onnes Laboratorium, Suppl. No. 104 b; Physica, Amsterdam 18 (1952) 285
4. Nagamiya, T., Progr. Theor. Phys. 11 (1954) 309
5. Ubbink, J., Poullis, J.A., Gerritsen, H.J. en Gorter, C.J., Commun. No. 288 d; Physica 18 (1952) 361
6. Ubbink, J., Proefschrift Leiden
7. Yoshida, K., Progr. Theor. Phys. 7 (1952) 425
8. Hardeman, G.E.G. en Poullis, N.J., Commun. No. 300c; Physica 21 (1955) 728
9. Van den Handel, J., Gijsman, H.M. en Poullis, N.J., Commun. No. 290 c; Physica 18 (1952) 862
10. Van der Marel, L.C., van den Broek, J., Wascher, J.D. en Gorter, C.J., Commun. No. 300 d; Physica 21 (1955) 685
11. Friedberg, S.A., Commun. No. 289 d; Physica 18 (1952) 714
12. Bloembergen, N., Pound, R.V. en Purcell, E.M., Phys. Rev. 71 (1947) 466
13. Kronig, R., Ned. T. Natuurk. 9 (1942) 402
14. Abragam, A. en Pound, R.V., Phys. Rev. 92 (1953) 943
15. Harker, D., Z. Krist. 93 (1936) 136
16. Bloembergen, N., Proefschrift Leiden
17. Watkins, A.D. en Pound, R.V., Phys. Rev. 82 (1951) 343
18. Schuster, N.A., Rev. Sci. Instrum. 22 (1951) 254
19. Hulthén, L., Proc. Kon. Acad. Wet. Amsterdam 39 (1936) 190
20. Bloch, F., Z. Phys. 74 (1932) 295
21. Slater, J.C., Phys. Rev. 35 (1930) 509
22. Heller, G. en Kramers, H.A., Proc. Kon. Acad. Wet. 37, (1934) 378
23. Eisele, J.A. en Keffer, F., Phys. Rev. 96 (1954) 929
24. Pake, G.E., J. Chem. Phys. 16 (1948) 327
25. Itoh, J., Kusaka, R., Yamagata, Y., Kiriyama, R. en Ibamoto, H. Physica 19 (1953) 415
26. Peterson, S.W. en Levy, H.A., J. Chem. Phys. 26 (1957) 220
27. Rundle, R.E., Am. Chem. Soc. Meeting Dalles, Texas (1956)
28. Pauling, L., The nature of the chemical bond, blz. 104, Cornell (1940)

29. Gerritsen, H.J., Proefschrift Leiden
30. Van Kranendonk, J. en Bloom, M., Commun. Suppl. No. 110 d; Physica 22 (1956) 545
31. Moriya, T., Progr. Theor. Phys. 16 (1956) 23
32. Bloembergen, N. en Poulis, N.J., Commun. No. 284 a; Physica 16 (1950) 915
33. Shulman, R.G. en Jaccarino, V., Phys. Rev. 104 (1956) 1126
34. Bleaney, B., Phys. Rev. 104 (1956) 1190
35. Hardeman, G.E.G., Poulis, N.J. en van der Lugt, W., Commun. No. 301 d; Physica 12 (1956) 48
36. Hardeman, G.E.G., Poulis, N.J. en van der Lugt, en Hass, W.P.A., Commun. No. 309b; Physica 23 (1957) 907

STELLINGEN

I

Voor het bepalen van de magnetische soortelijke warmte van normaal paramagnetische stoffen met behulp van de Hartshornbrug is het overbodig en ongewenst om het effect van de ledige spoel te meten en in rekening te brengen.

Bijl, D. Communications Kamerlingh Onnes Laboratorium
No. 262 c (1941)

II

De uitdrukking "zuivere quadrupoolresonantie" is niet van toepassing op het verschijnsel, dat hiermee aangeduid wordt.

III

Het is mogelijk door middel van geluidsgolven kern- en electronresonantie te veroorzaken en aan te tonen. Deze mogelijkheid blijft echter beperkt tot vaste stoffen.

Altshuler, S. A., Sov. Phys., J.E.T.P., 1 (1955) 37
Proctor, W.G. en Robinson, W.A., Phys. Rev. 104
(1956) 1344

IV

De desorptie van geringe hoeveelheden ^3He van geactiveerde kool zou voor het uitvoeren van onderzoek beneden 1°K van belang kunnen worden.

V

De *cis*-decaline-derivaten zullen meer overeenkomst vertonen met cyclohexaan-derivaten dan *trans*-decaline-derivaten.

Kwestroo, W., Meijer, F.A. en Havinga, E.
Rec. trav. chim. 70 (1951) 50

VI

Het is te betwijfelen of de verhoogde straling van de zon op metergolflengtes verband houdt met bepaalde kenmerken van zonnevlekken of van hun omgeving.

Wild, J.P. en Zirin, H., Austr. J. of Phys. 9
(1956) 315

VII

In verband met de beschouwingen van Broer betreffende de invloed van een constant electrisch moment tussen de platen van een condensator, verdient het aanbeveling om een meer beperkte definitie van de capaciteit van een condensator te geven dan gebruikelijk is.

Broer, L.J.F., Proefschrift Amsterdam, blz. 25

VIII

De magnetische resonantie van kernspins bij afwezigheid van een uitwendig magneetveld zal waarneembaar zijn bij verschillende ferromagnetische, ferrimagnetische en antiferromagnetische kristallen in poedervorm en biedt de mogelijkheid om de temperatuurafhankelijkheid van de spontane magnetisatie van de verschillende stoffen nauwkeurig te bepalen.

Hoofdstuk III, par. 1 van dit proefschrift.

IX

Ten onrechte schrijven Griffing en Wheatly de temperatuurstijging van het ^{58}Co -preparaat, dat zij onderzochten, overwegend toe aan de radioactiviteit van het preparaat.

Griffing, D.F. en Wheatley, J.C., Phys. Rev. 104 (1956) 389

X

Bij de loefgierigheid, die optreedt wanneer een zeiljacht sterk overhelt, kan de invloed van de horizontale afstand tussen zeilpunt en lateraalpunt als een effect van de tweede orde worden beschouwd.

v. Kampen, H.C.A., De Zeilsport

XI

Het verdient aanbeveling om de hulp aan onderontwikkelde gebieden overwegend te doen plaatsvinden door middel van investeringen uit de particuliere sector.

