

DE SEXTET-GRONDTOESTAND VAN HET
IJZER-ION IN VERDUND IJZER-ALUIN



P. H. E. MEIJER

N IX 716
N VIII E 2

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

Universiteit Leiden



1 481 218 9

DE SEXTET- GRONDTOESTAND VAN HET IJZER-ION IN VERDUND IJZER-ALUIN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE
LEIDEN, OP GEZAG VAN DE RECTOR
MAGNIFICUS Dr J. H. BOEKE, HOOG-
LERAAR IN DE FACULTEIT DER RECHTS-
GELEERDHEID, TEGEN DE BEDENKIN-
GEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN
NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP
WOENSDAG 10 OCTOBER 1951 TE 16 UUR

DOOR

PAUL HERMAN ERNST MEIJER

GEBOREN TE 's-GRAVENHAGE IN 1921



kast dissertaties

Promotor: PROF. DR H. A. KRAMERS.





AAN MIJN OUDERS,
MARIANNE EN ONKO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

DE SEXTET-GRONDTOESTAND VAN HET IJZER-ION IN VERDUND IJZER-ALUIN

INLEIDING

Inzicht te vergaren over de vaste stof is een der doelstellingen van de natuurkunde geweest door alle tijden heen. Gegevens hierover werden verkregen uit de uitwendige eigenschappen. Leverden deze aanvankelijk een chaos van gegevens op, de atomistische structuur — die in de natuurkunde voor het eerst in de kinetische gastheorie werd verondersteld — gaf het vooruitzicht dat men in staat zou zijn de uiteenlopende gedragingen van de verschillende vaste stoffen te verklaren. Het theoretisch onderzoek van de vaste stof werd in hoge mate gestimuleerd nadat het, door het werk van Van Laue en Bragg, mogelijk bleek de posities van de atomen in de kristallijne materie experimenteel te bepalen. Naast statische modellen werden pogingen gedaan de eigenschappen van bepaalde grootheden vanuit een dynamische theorie te verklaren. De meest succesvolle hiervan is wel de theorie van de roostergolven van Debye geweest ¹⁾.

Dank zij de ontwikkeling van de quantumtheorie, en in het bijzonder na het ontstaan van de golfmechanica in 1926, slaagt de theorie er in een meer gedetailleerd inzicht te verkrijgen in het gedrag van atomen of ionen in het kristalverband. Vooral boekt men succes bij de verklaring van eigenschappen van kristallen die magnetische ionen bevatten ²⁾. Men verkrijgt informatie over de ligging van de energie niveau's in uitwendige magneetvelden. Een vergelijk met de situatie in het vrije ion laat zien welke invloed uitgaat van de omringende deeltjes. Deze laat zich in de eerste benadering beschrijven als afkomstig van inwendige elektrische velden.

Er zijn twee manieren waarop men bij paramagnetische zouten iets over de ligging van de energieniveau's te weten kan komen. Ten eerste: men begint een veronderstelling te maken over de lig-

ging van de niveau's, berekent de toestandssom, met behulp hiervan de toestandsgrootte als functie van de temperatuur en van de grootte en richting van het magnetische veld en vergelijkt deze afhankelijkheid met het experiment. Deze toestandsgrootte kan b.v. zijn de soortelijke warmte, de magnetische susceptibiliteit of de paramagnetische rotatie. Deze methode heeft het nadeel dat het zeer wel mogelijk is dat een ander uitgangspunt tot hetzelfde resultaat geleid zou hebben. Ten tweede: men meet de onderlinge afstanden direct met behulp van selectieve absorptie. Met behulp van oscillerende electro-magnetische velden induceert men overgangen naar, tengevolge van de Maxwell-verdeling, minder bezette niveau's. (Hiertoe moet, evenals in het vorige geval, de temperatuur natuurlijk voldoende laag zijn.) Het meest voor de hand liggend is deze overgangen te induceren met behulp van lichtgolven³⁾. Wil men echter de afstand tussen de componenten van een bepaald nauw multiplet bepalen, dan maakt men gebruik van het principe van de Gorter-Rabi-methode⁴⁾. In verband met de in dit geval veel kleinere afstand tussen de niveau's maakt men dan gebruik van een oscillerend veld van veel lagere frequentie dan die van het zichtbare licht. Bovendien is het tengevolge van de pariteitsregel noodzakelijk de magnetische component van het oscillerende veld te benutten; hiertoe plaatst men het kristal op een speciale wijze in een trilholte⁵⁾. Daar de frequentie van de hiertoe gebruikte systemen in het algemeen moeilijk te regelen is, wordt ook nog een constant magneetveld aangelegd, dat de niveau's zover uiteendrijft, dat hun afstand equivalent is met de constant gehouden frequentie van het oscillerende magneetveld. Een beschrijving van de mogelijkheden en de begrenzingen van deze methode geven B a g g e l e y e.a.⁶⁾.

Om de aldus verkregen gegevens te begrijpen is het nodig een veronderstelling te maken over de oorzaak van een dergelijke splitsing. Hiervoor komen in aanmerking: inwendige elektrische velden, plaatsruil-wisselwerking, magnetische dipool-wisselwerking en elektrische quadropool-wisselwerking, alsmede wisselwerking met het rooster. Hiervan zijn splitsingen t.g.v. elektrische velden niet alleen het grootst maar ook het meest karakteristiek omdat de symmetrie eigenschappen van deze velden aanleiding geven tot zeer bepaalde splitsingspatronen. Soms worden de dipool-dipool-koppeling en, eigenlijk ten onrechte, de plaatsruilwisselwerking tezamen als

inwendige magneetvelden aangemerkt; in het geval waar het magnetisme van een ion in hoofdzaak van de electronspin afkomstig is — het baanmagnetisme is vaak „ingevroren” t.g.v. het inwendige elektrische veld — vat men deze twee invloeden vaak samen als spin-spin-wisselwerking. Deze geeft aanleiding tot „verbreiding” van de niveau's en dientengevolge van de resonantielijnen. Zij kan verkleind worden door het zout met niet-magnetische ionen te verdunnen. Ook de spin-rooster-wisselwerking veroorzaakt een verbreiding van de lijn, die echter temperatuur afhankelijk is en bij voldoende lage temperatuur van ondergeschikt belang wordt. Hoewel in eerste instantie de lijn-verbreiding hinderlijk is, met dien verstande dat hij soms het waarnemen der afzonderlijke lijnen onmogelijk maakt, levert hij, als een adequate theorie gevonden is, een verdere bijdrage tot de kennis van bovengenoemde wisselwerkingen of vormt het verschijnsel de aanleiding tot nadere precisering van een reeds bestaande theorie. Voor de spin-rooster-wisselwerking was dit de theorie van Kronig⁷⁾, voor de spin-spin-wisselwerking die van Van Vleck en Broer⁸⁾. Inzake de plaatsruilwisselwerking zijn nog weinig resultaten geboekt⁹⁾. Dipool koppeling van de ionen-spin met de kernspin alsmede de koppeling van het quadropoolmoment van de kern met de gradient van de ladingswolk geven aanleiding tot zeer fijne effecten.

Berekeningen over de splitsing van de grondniveau's t.g.v. kristalvelden werden het eerst uitgevoerd door Kramers¹⁰⁾ in 1929 naar aanleiding van het werk van Becquerel (die op grond van zijn experimenten het belang van deze velden het eerst opperde) over paramagnetische rotatie. De algemene methode werd onafhankelijk daarvan ontwikkeld door Bethe¹¹⁾ in hetzelfde jaar. Vele analoge berekeningen zijn uitgevoerd in de jaren daarna om het verloop van een der genoemde toestandsgrootheden te verklaren. Toen, te beginnen met Zavoisky's publicatie, de paramagnetische resonantiemethode in kristallen nieuwe en directe gegevens verschafte over de splitsing van het grondniveau in een uitwendig magneetveld, verschenen een aantal publicaties over dit onderwerp. O.m. werden theoretische bijdragen geleverd door: Pryce¹²⁾, Abragam en Pryce¹³⁾ en Bleaney¹⁴⁾ uit Oxford, door Kittel en Luttinger¹⁵⁾ uit Cambridge (U.S.A.) en Weiss¹⁶⁾ uit Rutgers University.

Op grond van de kristalstructuur komt bij de aluinen een inwen-

dig elektrisch veld van trigonale symmetrie in aanmerking, dat opgebouwd is uit een veld van cubische symmetrie waarop een zwakker veld van trigonale symmetrie langs de lichaamsdiagonaal van de kubus is gesuperponeerd. (In eerste benadering betekend dit een veld waarvan de potentiaal quadratisch in de coördinaten is, m.a.w. een veld van cilindrische symmetrie.) Inderdaad hebben vele onderzoekers een door Siegert¹⁷⁾ aangegeven potentiaal van deze vorm gebruikt. Van Vleck voor Ti, V en Cr-aluin¹⁸⁾, Weiss¹⁶⁾, Kittel en Luttinger¹⁵⁾ voor Cr-aluin en Bleaney¹³⁾ voor Ti-aluin. In chroom-aluin, dat het uitvoerigst onderzocht is, blijkt, zoals reeds voorspeld was door Van Vleck¹⁸⁾, de invloed van het trigonale veld ong. 10% van die van het cubische te zijn. In het algemeen zou men verwachten, op grond van de ligging van de water-dipolen, dat de invloed van het cubische veld domineert. De mate waarin kan echter verschillend zijn en wel om twee redenen. Ten eerste bleek dat de aluinen, die men aanvankelijk isomorf had gedacht, merkbaar verschillende structuren vertoonden¹⁹⁾. Ten tweede kan het voorkomen dat tengevolge van bijzondere omstandigheden de sterkten van de verschillende veldbestanddelen nog lang geen maat zijn voor hun respectieve invloed op de splitsing.

Zulk een geval schijnen wij nu juist in het ijzer-aluin te ontmoeten. Hier doet zich de bijzondere omstandigheid voor dat de grondtoestand van het vrije ion geen baanmoment heeft. De d-schil is juist half gevuld en de laagste toestand is dan een ⁶S-toestand. Een veld grijpt derhalve niet direct op deze toestand aan; een kleine splitsing komt wel tot stand maar, om in de taal van de storings-theorie te spreken, slechts indirect, nl. door tussenkomst van hogere energieniveau's van het vrije ion. Hoewel het enerzijds plausibel lijkt aan te nemen dat het zwakkere trigonale veld nu nog steeds van ondergeschikte invloed zal zijn, is het anderzijds niet onmogelijk dat de effectiviteit van het cubische veld wel eens veel minder zou zijn dan die van het trigonale veld. Hoewel men volledigheidshalve de mogelijkheid van een trigonaal veld in ijzer-aluin heeft gememo-reerd²⁰⁾, waren de berekeningen tot nu toe steeds van de veronder-stelling van een cubisch veld alléén uitgegaan.

De interpretatie van de proeven op deze grondslag had nu tot een ernstige discrepantie aanleiding gegeven. Het cubische veld veroorzaakt een splitsing in twee-niveau's, waarvan de grootte

uit soortelijke-warmte metingen ²¹⁾ op 0.13 cm^{-1} vastgesteld werd. De metingen van Bijl en van Amerikaanse onderzoekers ²²⁾ met de paramagnetische resonantiemethode schenen echter op een splitsing van ongeveer 0.036 cm^{-1} te wijzen. Deze situatie werd nog verscherpt toen Ubbink, Poulis en Gorter ²³⁾ uitgebreidere proeven over de paramagnetische resonantie in ijzer-aluïn publiceerden, die in het geheel niet in het theoretische schema van cubische splitsing alléén pasten.

Naar aanleiding hiervan stelde Prof. Gorter mij voor te onderzoeken of de metingen verklaard konden worden door de splitsing toe te schrijven aan de gezamenlijke invloed van een elektrisch veld met cubische symmetrie en een elektrisch veld met trigonale symmetrie. De resultaten van mijn berekeningen zijn in dit proefschrift neergelegd. Het bleek mogelijk op deze grondslag de door deze onderzoekers gevonden absorptiecurven zeer behoorlijk te verklaren (zie fig. 2 en 3) al zijn er ook sommige moeilijkheden met betrekking tot de intensiteiten overgebleven. Een van de voornaamste uitkomsten is wel dat de invloed van het cilindrische bestanddeel van het elektrische veld op de splitsing van dezelfde orde van grootte is als die van het cubische bestanddeel alleen. Een gedetailleerde theoretische discussie van deze uitkomst is gewenst.

Met de ter beschikking staande gegevens was het niet mogelijk tussen de vier volgende gevallen te onderscheiden, nl. de constante van het cubische veld positief of negatief en de constante van het trigonale veld positief of negatief (vgl blz. 21). Daardoor kon de ligging van de drie tweevoudig ontaarde niveau's, bij afwezigheid van een uitwendig magneetveld, niet op ondubbelzinnige wijze aangegeven worden. In al deze gevallen is de afstand tussen het hoogste en het laagste niveau 0.15 cm^{-1} .

Ten slotte valt op te merken dat nieuwe experimenten onder andere omstandigheden, speciaal bij lagere frequentie, wellicht de gelegenheid geven de constanten van het trigonale en cubische veld nauwkeuriger en misschien ondubbelzinnig te bepalen.

LITERATUURLIJST

- 1) Voor een overzicht zie: Born, M., *Dynamik der Kristallgitter*, Leipzig, 1915.
- 2) Van Vleck, J. H., *The theory of electric and magnetic susceptibilities*, Oxford, 1932.
- 3) Freed, S., *Rev. mod. Phys.* **14** (1942) 105. Een kritische discussie vindt men bij Penney, W. G. en Kynch, C. J., *Proc. roy. Soc.* **170** (1939) 112.
- 4) Gorter, C. J., *Proc. phys. Soc.* **61** (1948) 541.
- 5) Zavoisky, E., *J. Phys. U.S.S.R.* **10** (1946) 197.
- 6) Baggeley, D. M. S., e.a., *Proc. phys. Soc.* **61** (1948) 542.
- 7) Kronig, R., *Physica* **6** (1939) 33. Toepassing op concrete situaties: Van Vleck, J. H., *Phys. Rev.* **57** (1940) 426.
- 8) Van Vleck, J. H., *J. chem. Phys.* **5** (1937) 320; Broer, L. J. F., *Physica* **10** (1943) 801.
- 9) o.a. Yosida, K., *Progr. theor. Phys.* **5** (1950) 1047. Over de lijnverbreding bij paramagnetische resonantie in het algemeen, zie: Van Vleck, J. H., *Phys. Rev.* **74** (1948) 1168; Pryce, M. H. L. en Stevens, K. W. H., *Proc. roy. Soc.* **63** (1949) 36.
- 10) Kramers, H. A., *Proc. Kon. Akad. Amst.* **32** (1929) 1176.
- 11) Bethe, H., *Ann. Physik* **3** (1929) 133.
- 12) Pryce, M. H. L., *Nature* **162** (1948) 538 en **164** (1949) 116.
- 13) Abragam, A. en Pryce, M. H. L., *Nature* **163** (1949) 992 en *Proc. phys. Soc.* **A 63** (1950) 409.
- 14) Bleaney, B., *Proc. phys. Soc.* **A 63** (1950) 407. Idem met anderen: *Proc. roy. Soc.* **198** (1949) 406.
- 15) Kittel, C. en Luttinger, J. M., *Phys. Rev.* **73** (1948) 162.
- 16) Weiss, P. R., *Phys. Rev.* **73** (1948) 470. Idem met anderen: *Phys. Rev.* **72** (1947) 975 en **74** (1948) 1478.
- 17) Siegert, A., *Physica* **3** (1936) 85.
- 18) Van Vleck, J. H., *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 61 en 73.
- 19) Lipson, H., *Proc. roy. Soc.* **151** (1935) 347.
- 20) Casimir, H. B. G., *Magnetism and very low temperatures*. Cambridge, 1940; Baggeley, zie onder 6).
- 21), 22) en 23) zie referenties 4), 5) en 6) van het volgende deel.

THE SEXTET GROUND-LEVEL IN DILUTED IRON-ALUM

Synopsis

The assumption that the splitting of the 6S ground-level in iron-alum is due to a crystal field of cubic symmetry is unable to bring the specific heat measurements and the paramagnetic resonance data into agreement with each other. This discrepancy can be removed in a natural way by introducing an additional field of trigonal symmetry. In particular the resonance pattern observed in two sets of experiments recently performed in Leiden for two different directions of the constant magnetic field can be explained in a rather satisfactory way. In the absence of a magnetic field the ground-level has an overall splitting of 0.15 cm^{-1} , which is about the same as was supposed before, but we deal now with three doubly degenerated levels instead of two coincident and one separate level. One has still the choice between four possibilities.

1. *Introduction.* Modern experiments on paramagnetic resonance have yielded useful information about the fine structure of the magnetic ions in crystals, which can be compared with the informations obtained from older experiments on paramagnetic relaxation and adiabatic demagnetisation.

In the present paper we shall deal with the fine structure of the Fe^{+++} -ion in iron ammonium alum. As is well known the ground state of the free ion is a 6-fold degenerated ${}^6S(3d^5)$ -state which will be split in the electric field of the crystal.

The X-ray analysis of alums has shown that each Fe^{+++} -ion is surrounded by an approximately regular octahedron of water-molecules¹⁾. For this reason Van Vleck and Penney²⁾ had already assumed that the field possesses cubic symmetry and the same assumption was made by several other investigators³⁾. With this symmetry the 6S -state splits into a two-fold and a four-fold de-

generated state. Calling their distance $3a$, the specific heat per ion will be $2a^2/kT^2$ irrespective of which of the two levels is the lowest. On this basis the older experiments yielded the value $3a = 0.13 \text{ cm}^{-1}$ ⁴). Bijl on the other hand arrives at the value $3a = 0.036 \text{ cm}^{-1}$ from his experiments on paramagnetic resonance in diluted iron-alum ⁵). In the diluted salt (dilution 1 : 80) the influence of the spin-spin interaction is suppressed, so that the absorption peaks appear very sharp.

We are thus confronted with a serious discrepancy. In Bijl's experiment the external magnetic field H has the 1, 0, 0 direction. A more extensive investigation was performed by Ubbink, Poulis and Gorter ⁶). For the 1, 0, 0 direction they corroborate Bijl's result, whereas measurements with H in the 1, 1, 0 direction revealed a more complicated pattern of resonance peaks, which could not be interpreted on the basis of a cubic field.

An interesting feature of these experiments was also the appearance of weak resonance peaks corresponding to jumps of the magnetic quantum number bigger than one ⁷). (It should be noted that the magnetic splitting in all these experiments was large compared to the fine structure of the ground level).

In these papers it was proposed that the experiments might be explained by assuming that the field has only approximately cubic symmetry and that the actual field possesses only the trigonal symmetry which follows from the crystal structure. In fact there are four Fe-ions in the cubical unit cell and each is connected with one of the different body diagonals of the cube about which the crystal can be turned through 120 and 240 degrees without changing the positions of the atoms.

The three axes of the water octahedron around each Fe^{+++} -ion almost coincide with the edges of the unit cell. The deviation between these directions is about 10° ¹). If this octahedron were strictly regular the field produced by the water dipoles would be very nearly cubic. A slight deformation of the octahedron would cause an additional field of trigonal symmetry to be superposed on the cubical field.

On Prof. Gorter's instigation we have theoretically investigated the consequences of an additional trigonal field and compared them with the experiments. The results of which a preliminary account has appeared in a letter to the editor ⁸), were rather

satisfying and in the present paper we shall present them in more detail. Some still remaining difficulties will be discussed below.

2. *General principles of the calculations.* If the ground level of the free ion were a pure 6S -state, that is if the angular momentum were exclusively due to the spins, no splitting would occur. There will however be small admixtures of the wave functions from other $J = 5/2$ states of which L is different from zero. Such states may partly belong to the $3d^5$ configuration, partly even to other configurations like $3d^44s$. As a consequence of this the matrix elements of the potential of the external field corresponding to the various M, M' transitions ($M = 5/2, 3/2, \dots, -5/2$) may be different from zero and one may expect a small splitting.

In the most general treatment one will find a splitting in three level-pairs, the wave functions of which may be written as:

Level energy:	Wave functions:	
E_1	$\psi_{3/2}$	$\psi_{-3/2}$
E_2	$p\psi_{5/2} + q\psi_{-1/2}$	$-p^*\psi_{-5/2} + q^*\psi_{1/2}$
	$(p^*p_1 + q^*q_1 = 0)$	
E_3	$p_1\psi_{5/2} + q_1\psi_{-1/2}$	$-p_1^*\psi_{-5/2} + q_1^*\psi_{1/2}$

Here ψ_M denotes the unperturbed states of the 6S -level. The wave functions in the third column are the spinconjugated of those in the second column, with which they form Kramers-pairs. The significant constants which describe the situation are the differences $E_1 - E_2$ and $E_2 - E_3$ and the ratio p/q .

We have clearly chosen the trigonal axis as principal axis of quantisation. For rotation through 120° $\psi_{\pm 3/2}$ multiplies by -1 , while the functions corresponding to E_2 and E_3 in the second column both multiply by $e^{-i\pi/3}$ and those of the third column by $e^{i\pi/3}$. By choosing the two other axes of quantisation in a suitable way, the ratio p/q will take on a real value.

In order to take the action of the external magnetic field into account, it will be sufficient to consider the ψ_M as referring to a pure spin sextet. Thus the matrix elements of the magnetic energy corresponding to transitions between these 6 states can immediately be written down. The complete secular matrix governing the problem will be obtained by placing E_1, E_2 and E_3 each two times in the diagonal.

In our calculations we have not chosen this general procedure, but have introduced simplifications which, as we shall see, practically amounts to fixing the ratio p/q , once $E_1 - E_2$, and $E_2 - E_3$ are given.

The first simplification consists in writing the electric field as the sum of the well-known fourth order polynomial which describes the lowest order field which is essentially cubic and a second order polynomial which describes the deviation from the cubic symmetry. The latter field will clearly be a field of cylindrical symmetry round the trigonal axis.

The second simplification will be the assumption that the significant effect of the field will simply be the result of a first order perturbation. The terms due to the field which enter in the secular determinant will thus partly be terms proportional to the intensity of the cubic field, partly terms proportional to the intensity of the cylindrical field of degree two.

Let us represent the potential of the electrical field by:

$$U = A \sum_i u_{cub}^{(i)} + C \sum_i u_{cyl}^{(i)} \quad (2)$$

The matrix elements of this potential will be given by:

$$U_{M,M'} = \int \psi_M^* U \psi_{M'} d\tau = A \langle M | u_{cub} | M' \rangle + C \langle M | u_{cyl} | M' \rangle \quad (3)$$

where the integrations extend over the coordinates of the five electrons and where the ψ_M 's are the normalised wave functions of the 6S -state, with the admixtures included. Since the trigonal axis is chosen as principal axis of quantisation, we can write for a given electron with polar coordinates $r, \omega(\vartheta, \varphi)$:

$$\begin{aligned} u_{cub} &= \frac{1}{9} r^4 [-Y_4^0 \sqrt{21} + (Y_4^3 - Y_4^{-3}) \sqrt{30}] \\ u_{cyl} &= r^2 \cdot Y_2^0 \end{aligned} \quad (4)$$

where the Y 's are normalised tesseral spherical functions of Laplace. A rotation round an axis perpendicular to the principal axis of quantisation which brings the latter to coincidence with the 1, 0, 0 direction, will make the two other axes coincide with 0, 1, 0 and 0, 0, 1. (The deviations of the axes of the water octahedron from the edges of the unit cell have thus been disregarded). $\langle M | u_{cub} | M' \rangle$ and $\langle M | u_{cyl} | M' \rangle$ are different from zero only because of the admixtures, but for both their ratios for different M, M' values are completely determined by the irreducible transformations which the

ψ and the Y undergo under rotation. The ratios of the matrix elements $\langle M | Y_{\lambda}^{M-M'} | M' \rangle$ can for instance be found by applying a formula given by Kramers⁹). In accordance with what has been said above the magnetic energy can simply be represented by $e/mc(\mathbf{H} \cdot \mathbf{S})$. \mathbf{S} is the operator of the total spin of a pure 6S -state. The matrix elements $(e/mc)\langle M | \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} | M' \rangle$ are well known and can also be obtained by Kramers' formula cited above. As a result the secular determinant of our problem will be given by:

$$\begin{array}{cccccc}
 -a/3+5c+ & \frac{1}{2}\mu H^- \sqrt{5} & 0 & -\frac{1}{2}a\sqrt{20} & 0 & 0 \\
 +5\mu H_z - E & & & & & \\
 \frac{1}{2}\mu H^+ \sqrt{5} & a-c+3\mu H_z - E & \frac{1}{2}\mu H^- \sqrt{8} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & \frac{1}{2}\mu H^+ \sqrt{8} & -2a/3-4c+ & \frac{1}{2}\mu H^- \sqrt{9} & 0 & \frac{1}{2}a\sqrt{20} \\
 & & +\mu H_z - E & & & \\
 -\frac{1}{2}a\sqrt{20} & 0 & \frac{1}{2}\mu H^+ \sqrt{9} & -2a/3-4c- & \frac{1}{2}\mu H^- \sqrt{8} & 0 \\
 & & & -\mu H_z - E & & \\
 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\mu H^+ \sqrt{8} & a-c-3\mu H_z - E & \frac{1}{2}\mu H^- \sqrt{5} \\
 0 & 0 & \frac{1}{2}a\sqrt{20} & 0 & \frac{1}{2}\mu H^+ \sqrt{5} & -a/3+5c- \\
 & & & & & -5\mu H_z - E
 \end{array} \quad (5)$$

where $H^{\pm} = H_x \pm iH_y$, and $\mu = he/2mc$.

In this formula a and c are constants proportional to A and C respectively.

3. *Formulae for energy levels and wave functions.* In order to apply the secular determinant (5) to the experiments we shall calculate the zero magnetic field splitting. For $H = 0$ the secular determinant factorizes and the eigenvalues are

$$\begin{aligned}
 E_1 &= a - c \\
 E_{2,3} &= \frac{1}{2}[-a + c \pm \sqrt{9a^2 + 6ac + 81c^2}]
 \end{aligned} \quad (6)$$

From (6) we find for the specific heat pro mol¹⁰):

$$\frac{1}{9}R(kT)^{-2} \sum_{cycl} (E_i - E_j)^2 = R(kT)^{-2} 2(a^2 + 7c^2) \quad (7)$$

Hence the result found from the specific heat experiment is not the value of $3a$ but of $3a\sqrt{1 + 7c^2/a^2}$. Comparing with de Klerk⁴):

$$3a(1 + 7c^2/a^2)^{\frac{1}{2}} = 0.133 \pm 0.004 \text{ cm}^{-1} \quad (8)$$

if a and c are expressed in cm^{-1} .

In the experiments with paramagnetic resonance the case where the magnetic field is parallel to the 1, 0, 0 direction is simplest be-

cause the field will form the same angle with the trigonal axis of all the ions. Since we are interested in the case when the magnetic splitting is large compared to the fine structure we have preferred to transform the secular determinant so as to correspond to the edges of the unit cube as axes of quantisation. The result is:

$$\begin{array}{cccccc}
 a/2+5\mu H_z & -(1-i)c\sqrt{5} & -\frac{1}{2}ic\sqrt{10} & 0 & \frac{1}{2}a\sqrt{5} & 0 \\
 -(1+i)c\sqrt{5} & -3a/2+3\mu H_z & -(1-i)c\sqrt{2} & -\frac{1}{2}ic\sqrt{18} & 0 & \frac{1}{2}a\sqrt{5} \\
 \frac{1}{2}ic\sqrt{10} & -(1+i)c\sqrt{2} & a+\mu H_z & 0 & -\frac{1}{2}ic\sqrt{18} & 0 \\
 0 & \frac{1}{2}ic\sqrt{18} & 0 & a-\mu H_z & (1-i)c\sqrt{2} & -\frac{1}{2}ic\sqrt{10} \\
 \frac{1}{2}a\sqrt{5} & 0 & \frac{1}{2}ic\sqrt{18} & (1+i)c\sqrt{2} & -3a/2-3\mu H_z & (1-i)c\sqrt{5} \\
 0 & \frac{1}{2}a\sqrt{5} & 0 & \frac{1}{2}ic\sqrt{10} & (1+i)c\sqrt{5} & a/2-5\mu H_z
 \end{array} \quad (9)$$

The roots of the equation developed in decreasing powers of H are:

$$\begin{aligned}
 E_{+5/2} &= +5\mu H + \frac{1}{2}a + (90c^2/8 + 5a^2/16)/2\mu H. \\
 E_{+3/2} &= +3\mu H - 3a/2 - (15c^2/4 - 5a^2/16)/2\mu H. \\
 E_{+1/2} &= +\mu H + a - 3c^2/2\mu H. \\
 E_{-1/2} &= -\mu H + a + 3c^2/2\mu H. \\
 E_{-3/2} &= -3\mu H - 3a/2 + (15c^2/4 - 5a^2/16)/2\mu H. \\
 E_{-5/2} &= -5\mu H + \frac{1}{2}a - (90c^2/8 + 5a^2/16)/2\mu H.
 \end{aligned} \quad (10)$$

The corresponding wave functions which we denote by ψ'_M , developed in the same way, are:

$$\begin{aligned}
 \psi'_{+5/2} &= \psi_{+5/2} + \frac{1}{2\mu H} \left[-(1+i)c\sqrt{5} \cdot \psi_{3/2} + \frac{i}{4}c\sqrt{10} \cdot \psi_{1/2} + \frac{\sqrt{5}}{8}a \cdot \psi_{-3/2} \right] \\
 \psi'_{+3/2} &= \psi_{+3/2} + \frac{1}{2\mu H} \left[(1-i)c\sqrt{5} \cdot \psi_{5/2} - (1+i)c\sqrt{2} \cdot \psi_{1/2} + \frac{3}{4}ic\sqrt{2} \cdot \psi_{-1/2} + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{a}{8}\sqrt{5} \cdot \psi_{-5/2} \right] \\
 \psi'_{+1/2} &= \psi_{+1/2} + \frac{1}{2\mu H} \left[\frac{i}{4}c\sqrt{10} \cdot \psi_{5/2} + (1-i)c\sqrt{2} \cdot \psi_{3/2} + \frac{3}{4}ic\sqrt{2} \cdot \psi_{-3/2} \right] \\
 \psi'_{-1/2} &= \psi_{-1/2} + \frac{1}{2\mu H} \left[\frac{3}{4}ic\sqrt{2} \cdot \psi_{3/2} + (1+i)c\sqrt{2} \cdot \psi_{-3/2} + \frac{i}{4}c\sqrt{10} \cdot \psi_{-5/2} \right] \\
 \psi'_{-3/2} &= \psi_{-3/2} + \frac{1}{2\mu H} \left[-\frac{a}{8}\sqrt{5} \cdot \psi_{5/2} + \frac{3}{4}ic\sqrt{2} \cdot \psi_{1/2} - (1-i)c\sqrt{2} \cdot \psi_{-1/2} + \right. \\
 &\quad \left. + (1+i)c\sqrt{5} \cdot \psi_{-5/2} \right] \\
 \psi'_{-5/2} &= \psi_{-5/2} + \frac{1}{2\mu H} \left[-\frac{a}{8}\sqrt{5} \cdot \psi_{3/2} + \frac{i}{4}c\sqrt{10} \cdot \psi_{-1/2} - (1-i)c\sqrt{5} \cdot \psi_{-3/2} \right]
 \end{aligned} \quad (11)$$

From (10) one finds simply that the field for single jump absorption for which resonance occurs is:

$$\begin{aligned} H/H_0 &= 1 \pm 2a/2\mu H_0 + 15c^2/(2\mu H_0)^2 \\ H/H_0 &= 1 \pm \frac{5}{2}a/2\mu H_0 + (5a^2/16 - 3c^2/4)/(2\mu H_0)^2 \\ H/H_0 &= 1 - 6c^2/(2\mu H_0)^2 \end{aligned} \quad (12)$$

where $2\mu H_0/h$ is the frequency of the oscillating magnetic field. Similarly for the double jump resonance field:

$$\begin{aligned} H/H_0 &= \frac{1}{2} \pm \frac{1}{4}a/2\mu H_0 + (57c^2/4 + 5a^2/16)/(2\mu H_0)^2 \\ H/H_0 &= \frac{1}{2} \pm \frac{5}{4}a/2\mu H_0 + (5a^2/16 - 27c^2/4)/(2\mu H_0)^2. \end{aligned} \quad (13)$$

When the magnetic field is parallel to the 1, 1, 0 direction, we deal with two different positions of the trigonal axis relative to the magnetic field direction (Fig. 1). The angle between these two directions is 90° and $35^\circ (= \arctg \frac{1}{2}\sqrt{2})$. For both positions of the magnetic field the secular matrix was computed; each corresponds to half of the number of ions. In easily understandable notation the matrix-elements of the electric field are given in the following table:

$\langle 5 \parallel 5 \rangle = -a/8 - 5c/2$	$\langle 5 \parallel 5 \rangle = -a/8 + 5c/2$
$\langle 3 \parallel 3 \rangle = 3a/8 + c/2$	$\langle 3 \parallel 3 \rangle = 3a/8 - c/2$
$\langle 1 \parallel 1 \rangle = -a/4 + 2c$	$\langle 1 \parallel 1 \rangle = -a/4 - 2c$
$\langle 5 \parallel 3 \rangle = -\langle -3 \parallel -5 \rangle = 0$	$\langle 5 \parallel 3 \rangle = -\langle -3 \parallel -5 \rangle = (1-i)c\sqrt{5}$
$\langle 3 \parallel 1 \rangle = -\langle -1 \parallel -3 \rangle = 0$	$\langle 3 \parallel 1 \rangle = -\langle -1 \parallel -3 \rangle = (1-i)c\sqrt{2}$
$\langle 5 \parallel 1 \rangle = \langle -1 \parallel -5 \rangle =$ $= c\sqrt{5} + \frac{1}{2}i(3a - 2c)\sqrt{10}$	$\langle 5 \parallel 1 \rangle = \langle -1 \parallel -5 \rangle =$ $= \frac{1}{2}i(3a - 2c)\sqrt{10}$
$\langle 3 \parallel -1 \rangle = \langle 1 \parallel -3 \rangle =$ $= 3c - \frac{1}{2}i(5a + 6c)\sqrt{2}$	$\langle 3 \parallel -1 \rangle = \langle 1 \parallel -3 \rangle = -\frac{1}{2}i(5a + 6c)\sqrt{2}$
$\langle 5 \parallel -1 \rangle = -\langle 1 \parallel -5 \rangle = 0$	$\langle 5 \parallel -1 \rangle = -\langle 1 \parallel -5 \rangle = 0$
$\langle 5 \parallel -3 \rangle = \langle 3 \parallel -5 \rangle = -\frac{3}{2}a\sqrt{5}$ (90°)	$\langle 5 \parallel -3 \rangle = \langle 3 \parallel -5 \rangle = -\frac{3}{2}a\sqrt{5}$ (35°)

(14)

Formulae for the 1, 1, 0 case similar to (12) and (13) can be deduced from (14).

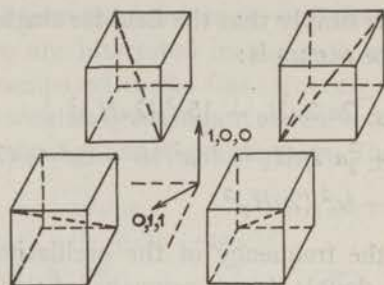


Fig. 1. Indication of the different orientations. The cubes represent the water octahedra, their body diagonals the trigonal axes and the arrows the constant magnetic field.

4. *Comparison with experiments.* From the measurements where H was parallel to the $1, 0, 0$ direction it is possible to make a rather good estimate of the constant a , introduced in the last section. For, due to the fact that the other unknown c does not occur in the diagonal elements of the secular matrix, the positions of the peaks show in first approximation a symmetrical pattern which is determined only by a . This first approximation is denoted by dotted lines in figure 2, the $|a|$ being chosen equal to 0.012 cm^{-1} (compare ⁵) in order to get good agreement with the experiment both for the single jumps and the double jumps. Adopting this value for $|a|$ we find from the observed specific heat the ratio $|c/a|$.

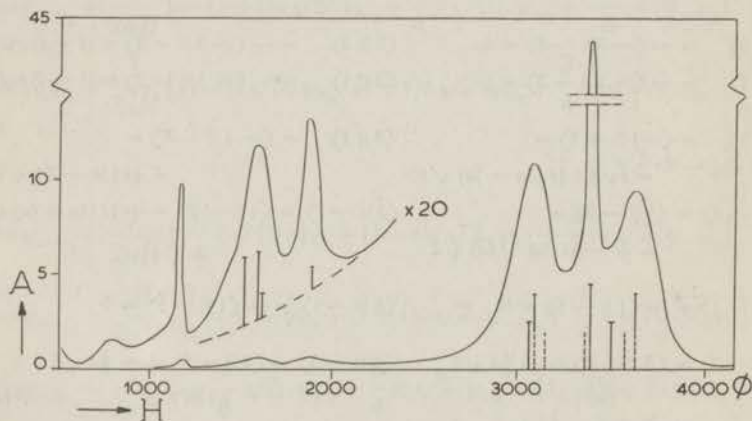


Fig. 2. The absorption A , in arbitrary units, vs. magnetic field $H // 1, 0, 0$ (dilution 1 : 80; $T = 4,2^\circ \text{K}$). The expected positions and areas of the resonance peaks are indicated by full-drawn lines of corresponding length.

In order to get a better understanding of the observed curve, especially its undeniably asymmetric form, we have also taken account of the second order terms on the right hand from (12). This makes the central peak shift to higher values of H and the two inner peaks in the opposite direction. In fig. 2 the corrected positions are indicated by full-drawn lines and it appears that the position of the peaks are now even better accounted for. By trial and error we find for the two unknown constants:

$$\begin{aligned} |a| &= 0.0128 \pm 0.0004 \text{ cm}^{-1} \\ |c/a| &= 1.27 \pm 0.08 \\ |c| &= 0.016 \pm 0.001 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \quad (15)$$

In the foregoing we have succeeded by the introduction of the additional cylindrical field to give a satisfactory numerical interpretation of the discrepancy to which the attention was drawn by Bijl. The experiments of Ubbink, Poulis and Gorter with H in the 1, 1, 0 direction will give us a check on the values found for a and c .

Consider first the single jumps in fig. 3. We have indicated by dotted lines the 9 positions of the resonance peaks following from the first order terms. If c had been zero only five peaks could occur. The fact that certainly more than five have been found shows the insufficiency of a cubic field alone. We see that the experimental absorption pattern adapts itself in a satisfactory way to the theoretical results based on the values (15) for a and c . It is of interest to note that the sign of the ratio is still undetermined. Adopting the positive sign we have, by using (14), calculated the position of the absorption peaks in second approximation and the agreement is improved (Full-drawn lines in fig. 3). The negative sign gives practically the same result.

Of particular interest in this connection is the splitting of the central peak. This splitting is neatly defined experimentally and should be a direct consequence of the difference of the second order shift for the two possible positions of the trigonal axis. Theoretically the splitting should amount to $14c^2/2\mu H_0$. Since the actual splitting from the original measurements can be estimated at $73 \pm 10 \text{ } \emptyset$ we find for the constant of the trigonal field $c = 0.014 \pm 0.001 \text{ cm}^{-1}$. This result lies well within the range of our first determination and seems to justify the simplifications made in section 3.

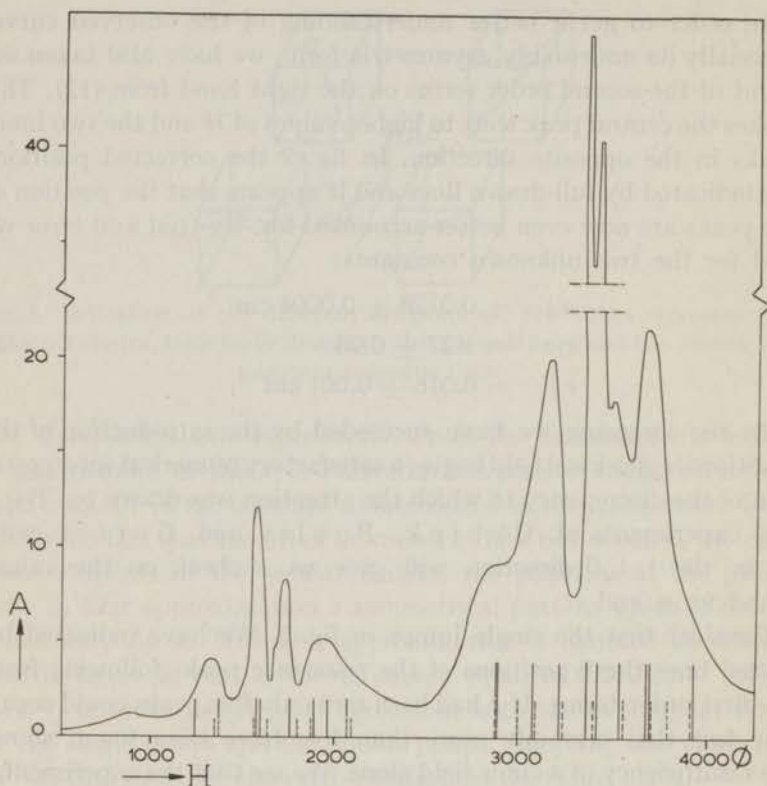


Fig. 3. The absorption A , in arbitrary units, vs. magnetic field $H // 1, 1, 0$ (dilution 1 : 80; $T = 4,2^\circ\text{K}$). The expected positions of the resonance peaks are indicated by full-drawn lines.

In this connection it is of interest to repeat Prof. Gorter's opinion that the good resolution of the central peak as compared with the less good resolution of the side peaks may be ascribed well to slightly fluctuating values of the electric field from ion to ion. In fact, if Δ represents the fluctuation of the electric field, the broadening of the central peak is proportional to $\Delta^2/2\mu H$ instead of to Δ , as is the case with the other peaks.

In fig. 3 we have also indicated the position of the 2-jumps as predicted by the theory.

From (6) and (15) we find, in the absence of a magnetic field, the following positions for the three double degenerated levels, supposing c and a both positive:

$$E_1 = -0.003 \pm 0.002 \text{ cm}^{-1} \quad E_2 = 0.077 \pm 0.008 \text{ cm}^{-1} \\ E_3 = -0.074 \pm 0.008 \text{ cm}^{-1} \quad (16)$$

(For $c < 0$, $a > 0$ the result would be 0.029 ± 0.002 ; -0.087 ± 0.008 and $+0.058 \pm 0.008 \text{ cm}^{-1}$). For $a < 0$ the two patterns are inverted. At present it is hard to decide which of the four possibilities is realised. The overall splitting is about the same as was supposed before (compare (8)), but the positions of the levels are, at least in two of the cases mentioned, about equidistant instead of two coincident and one separate level. Taking all together our values of a and c may be considered as trustworthy within 6%, a being somewhat better defined than c .

5. *Intensities.* In order to calculate the intensities it is well known that the integral of the absorption coefficient over a peak is given by

$$\alpha = C | \langle \psi^* | \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_{osc} | \psi' \rangle |^2 \quad (17)$$

where \mathbf{M} is the magnetic moment and \mathbf{H}_{osc} the amplitude of the oscillating magnetic field. The factor C depends only on the frequency of the radiation used. As the experiments were performed at constant frequency the only interesting quantity is the absolute square of the matrix elements of the magnetic moment. In the experiment the direction of the oscillating magnetic field was approximately the 1, 1, 0 and therefore formed with the constant field in the two sets of experiments an angle of approximately 45° and 0° respectively.

Consider first the 1, 0, 0 experiment. By using formula (11) one obtains a principal term and a correction term for each of the matrix elements appearing in (17). As a result one finds for the intensities of the five lines of the principal band, expressed in arbitrary units:

$$\begin{aligned} (\pm 5/2, \pm 3/2) & \quad I = 5/4 + \mathcal{O}(c/2\mu H)^2 \\ (\pm 3/2, \pm 1/2) & \quad I = 8/4 + \mathcal{O}(c/2\mu H)^2 \\ (+ 1/2, - 1/2) & \quad I = 9/4 + \mathcal{O}(c/2\mu H)^2. \end{aligned} \quad (18)$$

The theoretical values are indicated by the length of the full-drawn lines. If one compares the areas of the experimental absorption curve they agree satisfactorily. As regards the double jumps their

appearance is a second order effect only. Applying (11) we find:

$$\begin{aligned} (\pm 5/2, \pm 1/2) \quad I &= 20c^2[40(H_x^2 + H_y^2) + 9H_z^2] \cdot (8\mu H)^{-2} \\ (\pm 3/2, \mp 1/2) \quad I &= 18c^2[4(H_x^2 + H_y^2) + \frac{1}{2}H_z^2] \cdot (4\mu H)^{-2}. \end{aligned} \quad (19)$$

In figure 2 these magnitudes are again indicated by the length of the drawn lines and seem to describe the predicted relative intensities not very well. As regards the $(3/2, -1/2)$ transitions their intensities are some 10% stronger than expected from the calculated values, while for the $(5/2, 1/2)$ transitions the experiment gives nearly half the predicted value. (These values were obtained by subtracting the dotted curve indicated in fig. 2 as a background). It is not impossible that for this case the simplification, in which we assumed the effect of the electrical field to be linear, is too crude.

Considering now the case of H in the 1, 1, 0-direction, the situation with respect to the intensities predicted and found is definitely unsatisfactory. First of all if H and H_{osc} coincide exactly the intensities, even in the single jump band, would all be second order effects and closer investigation shows that the five peaks corresponding to a right angle between the trigonal axis and the magnetic field would even disappear.

Now there seems no doubt that both sets of peaks are present. This discrepancy can perhaps be ascribed to the circumstance that the direction of the oscillating field in the cavity could not be ascertained so well, so that the angle between H and H_{osc} may have been markedly different from zero. Also the disorientation of the water octahedra mentioned in section 1 may play a part. The assumption that the angle is small is of course in general agreement with the experimental fact that the intensities of the double jumps as compared with the single jumps are markedly bigger in the present case than with H in the 1, 0, 0 direction.

Because of this somewhat unsatisfactory situation we have refrained from making definite intensity predictions. Thus in fig. 3 the lines all have the same height.

Taking all together we see that the introduction of an additional trigonal field to the cubic field has led to satisfactory results both in qualitative and quantitative respects. Perhaps some minor discrepancies between the theory and experiments still remain.

At first sight it might look promising to take as a basis the some-

what more general theory outlined in section 2 (p/q , $E_1 - E_2$ and $E_2 - E_3$ as three arbitrary constants). The same generality would have appeared if we still had added in the cylindrical field a term in the fourth degree. Quite apart from the fact that there are (strong) theoretical reasons for describing the effect of the electric field only by two constants, calculations which we have performed have shown that the particular discrepancies mentioned in the last section can hardly be removed in this way.

7. *Final Remarks.* In order to understand how the splitting of the 6S -level is actually accomplished, it is necessary to examine the admixtures from the wave functions of other $J = 5/2$ states. The wave function has the form

$$\psi_{total} = \psi_0 + a \psi_{adm}. \quad (20)$$

where ψ_0 means the pure 6S -state and a is a product of $\langle H_{ls} \rangle$ matrix elements divided by the well-known energy denominators.

In the same configuration $3d^5$ we find 4P , D , F , G and 2S , P , D , F , G , H , I . The matrix element $\langle H_{ls} \rangle$ is non-zero only between 6S and 4P . Perhaps the admixture of the 4P -state effects the splitting of the ground state with the aid of the cylindrical field. This is certainly not the case with the cubic field, since the triangle condition for two states with $L = 1$ and a potential field which transforms like $L = 4$ is not fulfilled. In order to explain why a cubic field also effects a splitting of the ground state, it is therefore necessary to assume at least the admixture of 4D and 2D -states. There is indeed an H_{ls} -element between 4P and 2D which is non-zero.

Some years ago de Boer¹¹⁾ calculated the matrix element $\langle {}^4D | U_{electr} | {}^4D \rangle$ and $\langle {}^4P | U_{electr} | {}^4P \rangle$ with the aid of zero-order wave functions and found that they were both zero. Kynch¹²⁾ arrived at the same conclusion. If we can trust these results and if we still want to maintain the second simplification of section 2, it would thus be necessary to look for the admixture of higher configurations.

REFERENCES

- 1) Lipson, H. and Beevers, C. A., Proc. roy. Soc. **148** (1935) 664.
- 2) Van Vleck, J. H. and Penney, W. G., Phil. Mag. [7] **17** (1934) 961.
- 3) Debye, P. J. W., Ann. Physik [5] **32** (1938) 85; Kronig, R. and Bouwkamp, C. J., Physica **6** (1939) 290; Kittel, C. and Luttinger, J. M., Phys. Rev. **73** (1948) 162.
- 4) Klerk, D. de, Thesis, Leiden, 1948 (A summary is given on p. 51).
- 5) Bijl, D., Thesis, Leiden, 1950 (In particular p. 144). The value 0.032 cm^{-1} had previously been obtained by: Weidner, R. T., Weiss, P. R., Whitmer, C. A. and Blosser, D. R., Phys. Rev. **76** (1949) 1727.
- 6) Ubbink, J., Poulis, J. A. and Gorter, C. J., Physica **17** (1951) 213.
- 7) Ubbink, J., Poulis, J. A. and Gorter, C. J., Physica **16** (1950) 570.
- 8) Meijer, P. H. E., Physica **16** (1950) 812.
- 9) Kramers, H. A., Proc. kon. Akad. Amst. **34** (1931) 965.
- 10) See e.g. Casimir, H. B. G., Magnetism and very low Temperatures. Cambridge, 1940. (p. 55).
- 11) Boer, J. de, private communication.
- 12) Kynch, C. J., Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 1402.



STELLINGEN

I.

Het groepentheoretisch criterium van Schreier en van der Waerden voor parabolische resp. elliptische en hyperbolische automorphismen in lichamen is zoals Loo-Keng Hua opmerkte onvolledig. Het kan echter gemakkelijk gecorrigeerd worden.

- 1) Loo-Keng Hua, *Ann. of Math.* **49**, 739, 1948
- 2) O. Schreier en B. van der Waerden, *Univ. Math. Semin., Abh.*, Bd 6, 303, 1928.

II.

De soms gebruikte methoden om de eigenwaarden van operatoren te vinden zonder van de golf functies gebruik te maken, hebben ten hoogste heuristische waarde. Het is gemakkelijk voorbeelden aan te geven waar zij niet van toepassing zijn.

- 1) L. de Broglie, *Théorie générale des particules à Spin*. Paris, 1943. Chap. II par. 6.
- 2) P. A. M. Dirac, *The principles of Quantum Mechanics*. Oxford, 1947. Par. 34.
- 3) A. Pais en G. E. Uhlenbeck. *Phys. Rev.* **79**, 145, 1950.

III.

Het bewijs van Giesekus, waarin hij wil aantonen dat de matrix elementen van de elektrische potentiaal binnen een half-volle schil, welker magnetische quantumgetallen M en M' een oneven verschil hebben, nul zijn, is onjuist. Zijn fout moet gezocht worden in een verschil inzake de conventies der tekens van bol-functies bij andere auteurs.

H. Giesekus, *Ann. Physik.* (6) **8**, 350, 1951.

IV.

Ten aanzien van de vraag naar de matrix elementen van het elektrische veld binnen de configuraties van een half-volle schil ¹⁾ schijnt de regel te gelden dat deze elementen steeds nul zijn wanneer het verschil tussen de quantumgetallen L van de betrokken configuraties even is.

¹⁾ dit proefschrift p. 23.

V.

Het is te verwachten dat, indien men in eenwaardige metalen paramagnetische ionen substitueert, de zo verkregen stoffen soms anti-ferromagnetisch (of ferromagnetisch) zullen zijn bij voldoende lage temperaturen.

VI.

De methode van Saxon en Hutner voor het berekenen van een bloch golf in een één-dimensionaal model van een metaal was reeds eerder voor het drie-dimensionale rooster ontwikkeld.

- 1) D. S. Saxon en R. A. Hutner, Phil. Res. Rep. **4**, 81, 1949.
- 2) J. Korrynga, Physica **13**, 392, 1947.

VII.

Het verdient aanbeveling de methode van Korrynga voor het berekenen van een bloch golf in een metaal uit te breiden tot bloch golven in een rooster met verontreinigingen.

J. Korrynga, Physica **13**, 392, 1947.

VIII.

De onderzoekingen van Bleaney e.a., naar de verandering van de splitsing van het grondniveau in verschillende chroom-aluinen met de temperatuur, duiden erop dat bij een bepaalde temperatuur in sommige een kristallografische overgang plaats grijpt. Het zou interessant zijn een soortgelijk onderzoek in te stellen naar het gedrag van de splitsing in ijzer-aluinen.

- 1) B. Bleaney en R. P. Penrose, Proc. phys. Soc. **60**, 393, 1948.
- 2) B. Bleaney, Phys. Rev. **75**, 1962, 1949.
- 3) B. Bleaney, Proc. Roy. Soc. **204**, 203, 1950.

IX.

De door Dresden gegeven verklaring van het omkappen van het „tovertolletje” (tippe top; topie magique) kan moeilijk geaccepteerd worden.

D. Dresden, De Ingenieur **63**, A 389, 1951.

X.

Voor het bereiken van een redelijke voordrachts-techniek ten aanzien van wetenschappelijke onderwerpen is de discipline, die het lesgeven aan middelbare en soortgelijke scholen van de leraar eist, van grote waarde.

XI.

Veel van de argumenten ingebracht tegen Polak's brochure zijn sterk politiek en emotioneel getint. Er wordt meestal geen rekening mee gehouden hoe bepaalde zaken van cultureel belang tot stand komen.

F. L. Polak, Cultuur en defensie. Leiden, 1951.

P.H.E. Meijer

