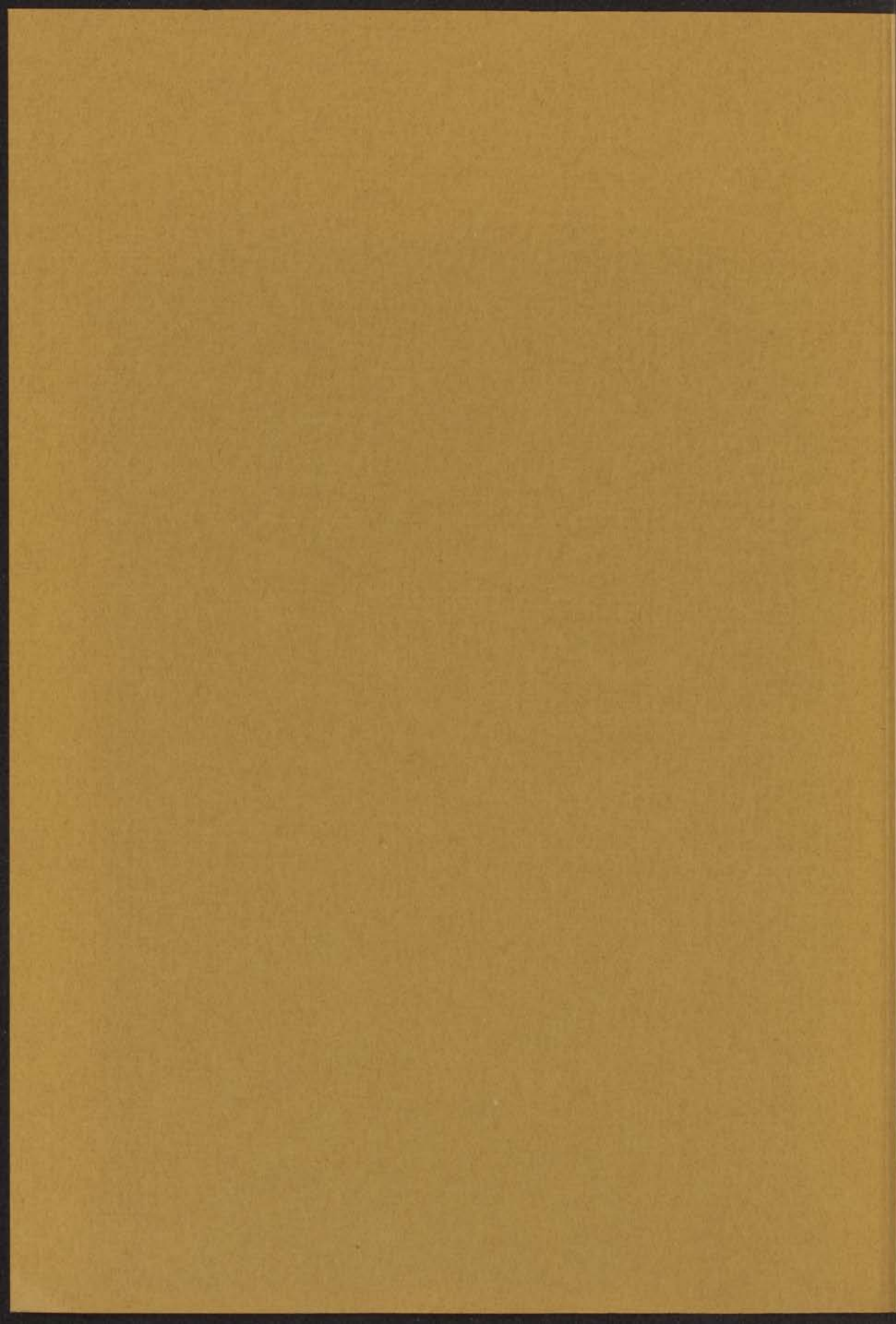


- 2 MEI 1972

spin-roosterrelaxatie
in enige cobaltzouten

INSTITUUT-LIBRARY
voor theoretische natuurkunde
Nieuwsteeg 12-Landbouwk. Universiteit

J. A. Roest



- 2 MEI 1972

spin-roosterrelaxatie in enige cobaltzouten

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN
DE WISKUNDE EN NATUURWETENSCHAPPEN AAN DE
RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN
DE RECTOR MAGNIFICUS DR. W. R. O. GOSLINGS,
HOGLERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE,
VOLGENS BESLUIT VAN HET COLLEGE VAN DEKANEN
TE VERDEDIGEN OP WOENSDAG 3 MEI 1972
TE KLOKKE 15.15 UUR

INSTITUUT-LORENTZ

DOOR

voor theoretische natuurkunde
Nieuwsteeg 18-Leiden-Nederland

JURRIEN ADRIAAN ROEST

geboren te 's-Gravenhage in 1943

kast dissertatie

Pressa Trajectina, Lepelenburg 1, Utrecht.

Promotor: prof. dr. C. J. Gorter

Dit proefschrift is bewerkt onder leiding van
dr. A. J. van Duyneveldt

STELLINGEN

1. Een parameter die aangeeft in welke mate spin-roosterrelaxatieverschijnselen afwijken van een beschrijving met één enkele tijdconstante kan een belangrijke rol spelen bij de analyse van de gemeten relaxatietijden.

Dit proefschrift, hoofdstuk 4

2. De conclusie van Bendt, dat het directe spin-roosterrelaxatieproces domineert in de door hem onderzochte verdunde chromaluminiumkristallen, is niet alleen voorbarig, maar bovendien in strijd met zijn eigen opmerking, dat de temperatuurafhankelijkheid van de rooster-badrelaxatietijd voor deze zouten niet bekend is.

P.J. Bendt, Phys. Rev. B 2 (1970) 4366

3. Het is aan twijfel onderhevig of de spin-roosterrelaxatietijd van het Raman-proces in verdund gadoliniumfluoride inderdaad van het veld afhankelijk is, zoals Huang en Rachford beweren.

C.Y. Huang en F.J. Rachford, Phys. Lett. 33A (1970) 472

4. Metingen van de relaxatietijd aan één preparaat over een groot veld- of temperatuurgebied geven vaak onvoldoende informatie om een conclusie te kunnen trekken over de optredende spin-roosterrelaxatieprocessen.

Dit proefschrift, hoofdstuk 3

5. Het is van belang te onderzoeken, of in een relativistische theorie bij de afleiding van het verband tussen matrixelement en werkzame doorsnede de ladingsdichtheidsoperator kan worden gebruikt in plaats van de deeltjesdichtheidsoperator.

6. Williams maakt bij zijn berekening van de temperatuurafhankelijkheid van de uittreepotentiaal van een metaal onvoldoende aannemelijk, dat de compressibiliteit van het electronengas mag worden vervangen door die van het metaal.

D.E.G. Williams, J. Phys. A 4 (1971) 105

7. In vele gevallen is het warmtetransport door zogenaamde superlekken, die gebruikt worden bij stromingsmetingen aan vloeibaar helium, niet verwaarloosbaar.
8. De signaal-stoorverhouding van gevoelige elektronische apparatuur wordt vaak onnodig op nadelige wijze beïnvloed, doordat de behuizing deel uitmaakt van de schakeling.
9. De bewering, dat de doorns van cactussen dienen ter bescherming tegen vraat, is een sprekend voorbeeld van de wijd verbreide, hardnekkig voortlevende misvattingen omtrent deze planten.

Grote Winkler Prins, 7e druk, 1971, Elsevier, Amsterdam.

10. Het is gebruikelijk om van nieuw ontdekte succulenten een beschrijving te publiceren in potjeslatijn. Het is hoog tijd om met deze onpraktische gewoonte te breken.

J.A. Roest

3 mei 1972

4. William werkt bij zijn berekening van de temperatuur-
verschillen van de uitgangstemperatuur van een aantal
verschillen aanname, dat de compressibiliteit van het
electrolytisch mengsel worden verwaarloosd door die van het water.

W. G. Williams, J. Phys. A 2 (1971) 102

7. In vele gevallen is het vervoer van stoffen door
superkritische vloeistoffen worden bij uitgangstemperaturen aan
vloeistof gelijk, niet verwachten.

8. De signaal-energieverandering van gevoelige elektrische op-
gave voor zeer kleine veranderingen op nabijgelegen vloeistof,
door de behouding heel uitwendig van de schakeling.

9. De besparing, dat de booms van contacten dienen ter be-
scherming tegen vrees, is een specifiek voorbeeld van de
vrij vloeistof, hydrologisch voortvloeiende misvattingen ont-
rent deze planten.

Grote Nieuwe Toren, te den Haag, 1911, Nieuwe, Amster-
dam.

10. Het is gebruikelijk om van nieuw ontdekte vloeistoffen een
beschrijving te publiceren in gespecialiseerde tijdschriften. Het is hoog-
tijds om met deze experimentele gegevens te werken.

J. A. Kost 1972

INHOUD

HOOFDSTUK 1. THEORIE		1
1.1	Inleiding	1
1.2	De statische eeuwigheidsaard	4
1.3	De thermodynamische theorie van de elektrolyse	9
1.4	Microscopische theorie	12
1.4.1	Dele-voortgangsgeschiedenis	12
1.4.2	Thomson's theorie	15
1.4.3	Overvoersnelheid	18
HOOFDSTUK 2. DE METINGEN		17
2.1	Inleiding	17
2.2	Principes van de methode	17
2.3	De cellen	18
2.4	De elektrische opstelling	20
2.5	De meetprocedures	24
2.6	De meetresultaten	26
HOOFDSTUK 3. DE VERBODING VAN DE METINGEN		27
3.1	Deelafsluitingen	27
3.1.1	Triebstroom en grondtoestand	27
3.1.2	Procedures	29
3.1.3	Experimentele resultaten	30
	a. Inleiding	30
	b. Deelafsluitingsgebied	31
	c. Relatie bij halve temperatuur	32
	d. 1,02 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	33
	e. 1,02 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	34
	f. 1/2-vuurdik	35
3.2	Schakeltoestellen	35
3.2.1	Triebstroom en grondtoestand	35
3.2.2	Procedures	36
3.2.3	Experimentele resultaten	37
	a. Inleiding	37
	b. Deelafsluitingsgebied	38
	c. Relatie in het halfvoortganggebied	39
	d. 1,72 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40
	e. 1,72 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	41
	f. 1/2-vuurdik	42

aan Bea



INHOUD

HOOFDSTUK 1. THEORIE	7
1.1 Inleiding	7
1.2 De statische susceptibiliteit	8
1.3 Thermodynamische theorie van de spin-roosterrelaxatie	9
1.4 Microscopische theorie	12
1.4.1 Spin-roosterrelaxatieprocessen	12
1.4.2 Phonon bottleneck	15
1.4.3 Cross-relaxaties	16
HOOFDSTUK 2. DE MEETOPSTELLING	17
2.1 Inleiding	17
2.2 Principe van de meetmethode	17
2.3 De meetbrug	18
2.4 De elektronische apparatuur	20
2.5 De meetprocedure	24
2.6 De magneetstroomregeling	26
HOOFDSTUK 3. DE RESULTATEN VAN DE METINGEN	28
3.1 Cobaltfluosilicaat	28
3.1.1 Kristalstructuur en grondtoestand	28
3.1.2 Preparaten	29
3.1.3 Experimentele resultaten	30
a. Inleiding	30
b. Raman-relaxatiegebied	31
c. Relaxatie bij heliumtemperaturen	32
d. 18% $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	38
e. 5,0% $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	39
f. b/C-waarden	40
3.2 Cobalttutton-zouten	40
3.2.1 Kristalstructuur en grondtoestand	40
3.2.2 Preparaten	41
3.2.3 Experimentele resultaten	41
a. Inleiding	41
b. Raman-relaxatiegebied	43
c. Relaxatie in het heliumtemperatuurgebied	44
d. 7,7% $\text{CoK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45
e. 1,7% $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	47
f. b/C-waarden	48

3.3	Cobalt-lanthaannittraat	48
3.3.1	Kristalstructuur en grondtoestand	48
3.3.2	Preparaten	49
3.3.3	Experimentele resultaten	49
	a. Raman-relaxatiegebied	49
	b. Relaxatie in het heliumtemperatuurgebied	50
	c. b/C-waarden	52
3.4	Cobalt-caesiumchloride	52
3.4.1	Kristalstructuur en grondtoestand	52
3.4.2	Preparaten	53
3.4.3	Experimentele resultaten	53
	a. Inleiding	53
	b. Spin-roosterrelaxatie	53
	c. Cross-relaxaties	56
HOOFDSTUK 4. DISCUSSIE VAN DE MEETRESULTATEN		58
4.1	Cobaltfluosilicaat, cobalttutton-zout en cobalt-lanthaannittraat	58
4.1.1	Het directe proces	58
	a. Inleiding	58
	b. De relaxatie in lage velden	59
	c. De relaxatie in hoge velden	60
	d. De experimenteel gevonden veldafhankelijkheid van de relaxatietijd	62
	e. De afwijkingsparameter	63
	f. Bepaling van de spin-roosterrelaxatietijd uit metingen van de spin-badrelaxatietijd	65
	g. Conclusie	68
4.1.2	De Raman-relaxatieprocessen	69
4.1.3	De b/C-waarden	70
4.2	Cobalt-caesiumchloride	72
4.2.1	De spin-roosterrelaxatietijden	73
	a. De temperatuurafhankelijkheid van de relaxatietijd in een veld van 1 kOe	73
	b. De afwijkingsparameters	74
	c. De veldafhankelijkheid van de relaxatietijd	74
4.2.2	De cross-relaxaties	75
LITTERATUURVERWIJZINGEN		78
SUMMARY		81

HOOFDSTUK 1

THEORIE

1.1 INLEIDING

Onder paramagnetische relaxatie verstaat men het geheel van verschijnselen die optreden in een paramagnetische stof, nadat het uitwendige magnetische veld waarin deze stof zich bevindt, is veranderd. Deze omschrijving geeft direct al aan, hoe men paramagnetische relaxatieverschijnselen kan onderzoeken, namelijk door het verloop van de magnetisatie te bestuderen bij een verandering in het uitwendige magnetische veld. Als deze veldverandering voldoende snel plaatsvindt, blijkt dat de magnetisatie niet terstond het veld volgt, maar naloopt en eerst na enige tijd de evenwichtswaarde bereikt.

Het eenvoudigste geval doet zich voor, wanneer men als veldverandering een veldstap kiest. Als de magnetisatie M daarna van de oude evenwichtswaarde M_0 tot de nieuwe M_∞ nadert volgens

$$M = M_0 + (M_\infty - M_0) (1 - e^{-t/\tau}) \quad (1-1)$$

noemt men τ de relaxatietijd.

In plaats van de responsie van de magnetisatie op een veldstap kan men ook de differentiële susceptibiliteit meten, die daarmee verbonden is door een Fourier-transformatie. Men brengt daartoe de stof in een magnetisch veld \vec{H} dat bestaat uit een statisch veld \vec{H}_c en een daarmee evenwijdig wisselveld $\vec{h} = \vec{h}_0 \exp(i\omega t)$. De magnetisatie \vec{M} zal dan ook bestaan uit een statisch deel \vec{M}_c en een oscillerend deel \vec{m} . We discuten in het vervolg slechts de component van de magnetisatie \vec{M} die evenwijdig met \vec{H} is. Het oscillerende deel m varieert met dezelfde frequentie als h , maar loopt bij hoge frequenties in fase daarbij achter, dus $m = m_0 \exp\{i(\omega t - \phi(\omega))\}$. De complexe differentiële susceptibiliteit is nu gedefinieerd als $\chi = m/h$. Als we χ , zoals gebruikelijk, splitsen in een reëel en imaginair deel volgens $\chi = \chi' - i\chi''$, volgt hieruit:

$$\chi' = \frac{m_0}{h_0} \cos \phi(\omega) \quad \text{en} \quad \chi'' = \frac{m_0}{h_0} \sin \phi(\omega). \quad (1-2)$$

De twee componenten χ' en χ'' kunnen rechtstreeks en tegelijkertijd worden gemeten (zie hoofdstuk 2).

Men kan twee groepen van paramagnetische relaxatieverschijnselen onderscheiden, namelijk (7):

- 1) Spin-roosterrelaxatie, die het gevolg is van wisselwerking tussen de magnetische momenten en de warmtebeweging in de stof. Deze groep komt in de paragrafen 1.3 en 1.4 ter sprake.
- 2) Spin-spinrelaxatie, die wordt veroorzaakt door wisselwerking tussen de magnetische momenten onderling. Van deze groep relaxatieverschijnselen wordt in 1.4.3 de cross-relaxatie besproken.

1.2 DE STATISCHE SUSCEPTIBILITEIT

Brengt men een verzameling van N magnetische ionen zonder wisselwerking in een statisch magnetisch veld H_c , dan geldt voor de magnetisatie M_c :

$$M_c = NgJ\mu_B B_J \left(\frac{gJ\mu_B H_c}{kT} \right), \quad (1-3)$$

waarin

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{2J+1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{1}{2J} x \right)$$

en g de Landé-factor, J het quantumgetal van het totale impuls-moment en μ_B het Bohr-magneton voorstelt.

Bij de afleiding van (1-3) is verondersteld, dat het energiespectrum van de beschouwde ionen bestaat uit een aantal niveaus waarvan de onderlinge afstanden veel kleiner zijn dan kT en uit hoger gelegen niveaus die geen bijdrage leveren tot de magnetisatie.

Als $gJ\mu_B H_c / kT \ll 1$, kan men (1-3) vereenvoudigen tot:

$$M_c = \frac{Ng^2 J(J+1) \mu_B^2}{3kT} H_c. \quad (1-4)$$

M_c is dan evenredig met H_c en voor de statische susceptibiliteit $\chi = M_c / H_c$ geldt de wet van Curie:

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (1-5)$$

waarin de Curie-constante C gegeven wordt door $C = Ng^2 J(J+1) \mu_B^2 / 3k$.

Voor sommige paramagnetische stoffen geeft de Curie-wet een goede beschrijving van het experimenteel gevonden verband tussen χ en T . In vele andere stoffen, met name die waarin zich ionen van de ijzergroep bevinden, wordt de susceptibiliteit vaak nauwkeuriger beschreven met de wet van Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}. \quad (1-6)$$

In deze formule is de grootheid θ afkomstig van het in rekening brengen van a) interacties tussen de ionen en b) het verschil tussen het gemiddelde magnetische veld ter plaatse van een ion en het uitwendige veld.

Ook als men de restrictie laat vervallen dat de hogere energieniveaus geen bijdrage leveren tot de magnetisatie, kan men de susceptibiliteit berekenen (2). Als het energieverschil tussen de hogere en de laaggelegen niveaus veel groter is dan kT , blijken de eerste een temperatuurafhankelijke bijdrage te leveren. Wordt aan deze eis niet voldaan, dan kan geen eenvoudige uitdrukking voor de susceptibiliteit worden gegeven.

Als niet wordt voldaan aan de veronderstelling dat $g\mu_B H_C / kT \ll 1$, is de helling van de M_C vs H_C grafiek niet langer constant, maar daalt monotoon naar nul; dit verschijnsel wordt verzadiging genoemd. Van den Broek (3) geeft een berekening van de susceptibiliteit in geval van verzadiging.

Het bovenstaande heeft uitsluitend betrekking op het paramagnetische deel van de susceptibiliteit. In alle gevallen bestaat er bovendien nog een kleine temperatuurafhankelijke diamagnetische bijdrage; deze is negatief en kan veelal worden verwaarloosd.

1.3 THERMODYNAMISCHE THEORIE VAN DE SPIN-ROOSTERRELAXATIE

Om het verloop van de susceptibiliteit als functie van de frequentie te kunnen berekenen, kan men zich de beschouwde stof gesplitst denken in twee deelsystemen, namelijk het spinsysteem en het rooster. De magnetische eigenschappen van de stof worden toegeschreven aan het spinsysteem, terwijl het rooster de drager is van de warmtebeweging. Beide systemen verkeren, naar wordt verondersteld, inwendig in thermisch evenwicht, zodat er een spintemperatuur T_S bestaat en ook een roostertemperatuur T_R , die verder als constant wordt beschouwd. Als de energieoverdracht tussen de beide systemen evenredig is met hun temperatuurverschil, dus als

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha(T_R - T_S), \quad (1-7)$$

vindt men voor het reële en het imaginaire deel van de susceptibiliteit de formules van Casimir en Du Pré (4):

$$\frac{\chi'}{\chi_0} = \frac{c_M}{c_H} + \frac{c_H - c_M}{c_H} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{en} \quad (1-8a)$$

$$\frac{\chi''}{\chi_0} = \frac{c_H - c_M}{c_H} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (1-8b)$$

waarin $\chi_0 = (\partial M / \partial H)_T$ de isotherme susceptibiliteit is, τ de relaxatietijd en c_M resp. c_H de soortelijke warmte bij constante magnetisatie resp. constant veld voorstellen. Zolang er geen verzadiging optreedt zijn de statische en isotherme susceptibiliteit gelijk.

Uit de formules (1-8) volgt, dat χ' van de isotherme waarde χ_0 (als $\omega \ll \tau^{-1}$) monotoon daalt naar de zogenaamde adiabatische waarde $\chi_{ad} = (c_M / c_H) \chi_0$ (voor $\omega \gg \tau^{-1}$) en dat χ'' alleen voor frequenties in de buurt van τ^{-1} belangrijk van nul verschilt.

Door nu χ' / χ_0 en χ'' / χ_0 bij een aantal frequenties te meten kan men met behulp van de bovenstaande relaties τ bepalen. Dit wordt in de regel gedaan door de gemeten waarden van χ / χ_0 uit te zetten in een Arganddiagram (fig. I-1a). Is aan de relaties (1-8) voldaan dan liggen de meetpunten op een halve cirkel waarvan de top bereikt wordt voor $\omega = \tau^{-1}$.

Tot nog toe is verondersteld, dat men te maken heeft met één spinsysteem en dat de energie-uitwisseling met het rooster slechts op één manier kan plaatsvinden. Het is echter ook mogelijk, dat het spinsysteem bestaat uit verschillende delen, die ieder inwendig in evenwicht verkeren en onafhankelijk van elkaar in wisselwerking staan met het rooster (5). De formules van Casimir en Du Pré worden in dit geval:

$$\frac{\chi'}{\chi_0} = 1 - \sum_i F_i + \sum_i \frac{F_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad \text{en} \quad (1-9a)$$

$$\frac{\chi''}{\chi_0} = \sum_i F_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (1-9b)$$

waarin $F_i = (c_{i,H} - c_{i,M}) / c_{i,H}$ is en i de verschillende spinsystemen nummert. De afbeelding van de susceptibiliteit in het complexe vlak is nu geen halve cirkel. De figuren I-1b en c geven twee voorbeelden hoe de figuur in het Argand-diagram eruit ziet, als er twee relaxatieprocessen optreden. Zo'n dubbele relaxatie vindt men bijvoorbeeld in erbiwmethylsulfaat (6).

Veelvuldiger vindt men echter afwijkingen die niet kunnen worden beschreven met het optreden van slechts enkele relaxatieprocessen. In het Argand-diagram ontstaat dan een meer afgeplatte figuur (fig. I-1d). Men kan dit geval beschrijven door een continue verdeling van relaxatietijden aan te nemen (7).

Om aan te geven in welke mate de resultaten afwijken van de beschrijving met de formules van Casimir en Du Pré voeren we naar analogie met Van den Broek (3) een afwijkingsparameter d in, die aan de hand van het Argand-diagram (fig. I-1d) wordt gedefinieerd als (8)

$$d = 1 - \frac{2h}{F} \quad , \quad (1-10)$$

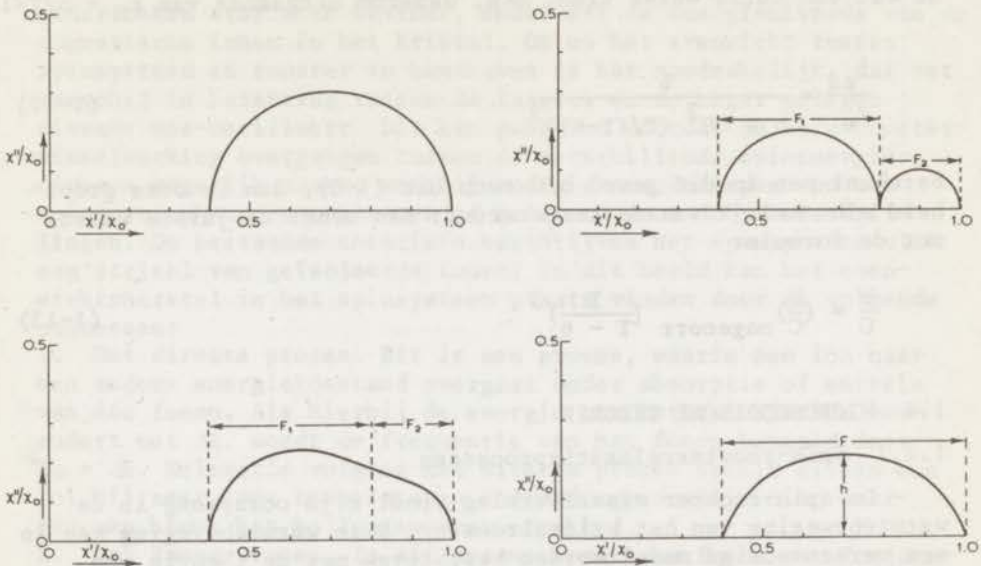


Fig. I-7 Afbeelding van de susceptibiliteit in het complexe vlak.
 a) enkele relaxatie, $F = 0,6$;
 b) dubbele relaxatie, $F_1 = 0,4$; $F_2 = 0,2$; $\tau_1/\tau_2 < 10^{-4}$;
 c) dubbele relaxatie, $F_1 = 0,4$; $F_2 = 0,2$; $\tau_1/\tau_2 = 0,125$;
 d) continue verdeling van relaxatietijden, $d = 1 - 2h/F = 0,3$.

waarin h de grootste hoogte van de verkregen figuur voorstelt en F het van de horizontale as afgesneden stuk. Het is duidelijk, dat voor het eenvoudige geval van één relaxatietijd d gelijk aan nul is. In alle andere gevallen vindt men $0 < d < 1$. In figuur I-1d heeft d de waarde $0,3$.

Voor vele zouten geldt, dat de magnetische soortelijke warmte bij voldoende hoge temperatuur voldoet aan $c_M = b/T^2$. Als de susceptibiliteit beschreven kan worden met de wet van Curie, dan vindt men voor de soortelijke warmte bij constant veld: $c_H = (b + CH^2)/T^2$. Hieruit volgt dat

$$\frac{\chi_{ad}}{\chi_0} = \frac{c_M}{c_H} = \frac{b}{b + CH^2}, \quad (1-11)$$

zodat men door meting van χ_{ad}/χ_0 de verhouding b/C kan bepalen. In de gemaakte benadering is deze verhouding onafhankelijk van de temperatuur. Daar de Curie-constante bekend is, kan door meting van de adiabatische susceptibiliteit de magnetische soortelijke warmte worden bepaald.

Als de statische susceptibiliteit moet worden beschreven met de wet van Curie-Weiss vindt men, wederom uitgaande van $c_M = b/T^2$:

$$\frac{\chi_{ad}}{\chi_0} = \frac{b}{b + CH^2 (T/(T-\theta))^3} \quad (1-12)$$

Berekent men in dit geval b/C toch uit (1-8), dan is deze grootte afhankelijk van de temperatuur; men vindt de juiste waarde met de formule:

$$\frac{b}{C} = \left(\frac{b}{C}\right)_{ongecorr} \left(\frac{T}{T-\theta}\right)^3 \quad (1-13)$$

1.4 MICROSCOPISCHE THEORIE

1.4.1 Spin-roosterrelaxatieprocessen

De spin-rooster wisselwerking vindt zijn oorsprong in de warmtebeweging van het kristalrooster. Deze warmtebeweging kan in een vereenvoudigd model worden beschreven met de theorie van Debije (θ), die veronderstelt dat de eigentrillingen van het rooster gelijk zijn aan die van een isotroop elastisch continuüm; deze eigentrillingen worden fononen genoemd. Men vindt dan, dat de frequentiedichtheid van de toegelaten fononen worden gegeven door

$$\rho(\omega)d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \omega^2 d\omega \quad (1-14)$$

waarin V het volume van het kristal en v de gemiddelde geluidssnelheid in dat kristal voorstelt.

Omdat het totaal aantal toegestane eigentrillingen gelijk moet zijn aan $3N$ (N = aantal atomen in het rooster), bestaat er voor de fononen een maximum frequentie ω_m . De hiermee corresponderende temperatuur $\theta_D = \hbar\omega_m/k$ noemt men de Debije-temperatuur.

Hoeveel van deze fonontoestanden inderdaad zijn bezet, wordt bepaald door het fononbezettingsgetal \bar{N} , dat gegeven wordt door

$$\bar{N} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \quad (1-15)$$

De in het rooster aanwezige fononen zijn dan over de verschillende frequenties verdeeld volgens

$$n(\omega)d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \frac{\omega^2}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} d\omega \quad (1-16)$$

De oscillerende component van het wisselveld waarin de te onderzoeken stof zich bevindt, moduleert de energieniveaus van de magnetische ionen in het kristal. Om nu het evenwicht tussen spinsysteem en rooster te handhaven is het noodzakelijk, dat het verschil in bezetting tussen de laagste en de hoger gelegen niveaus mee-oscilleert. Dit kan gebeuren doordat de spin-rooster-wisselwerking overgangen tussen de verschillende spinenergie-niveaus mogelijk maakt, waarbij energieveranderingen van het spinsysteem worden opgenomen of geleverd door de roostertrillingen. De bestaande theorieën beschrijven het spinsysteem als een stelsel van geïsoleerde ionen; in dit beeld kan het evenwichtsherstel in het spinsysteem plaats vinden door de volgende processen:

1. Het directe proces. Dit is een proces, waarin een ion naar een andere energietoestand overgaat onder absorptie of emissie van één fonon. Als hierbij de energie van het spinsysteem verandert met ΔE , wordt de frequentie van het fonon bepaald door $\hbar\omega = \Delta E$. Relaxatie volgens het directe proces speelt alleen een rol bij zeer lage temperaturen en wordt gewoonlijk niet waargenomen boven het heliumtemperatuurgebied.
2. Het Raman-proces. In dit proces wordt een fonon met frequentie ω_1 geabsorbeerd, waardoor het betreffende ion in een virtuele toestand komt. Het vervalt hieruit terstond door emissie van een nieuw fonon met frequentie ω_2 , waarbij het energieverval $\hbar(\omega_2 - \omega_1)$ gelijk is aan ΔE . Voor relaxatie volgens dit proces, dat neerkomt op inelastische verstrooiing van een fonon, zijn alle fononen beschikbaar, omdat de energie van de aangeslagen toestand vrijwel elke waarde kan hebben. De relaxatie verloopt bij hogere temperaturen meestal volgens het Raman-proces. De overgang van het directe naar het Raman-proces vindt in de regel niet ver boven het heliumtemperatuurgebied plaats.
3. Het Orbach-proces. Als het ion behalve twee laaggelegen niveaus nog een energieniveau heeft waarvan de energie-afstand tot de grondtoestand kleiner is dan $k\theta_D$, bestaat de mogelijkheid dat er een twee-fonon proces optreedt via dit aangeslagen niveau. Omdat de relaxatie nu verloopt via een reële aangeslagen toestand, kan men dit proces beschouwen als een tweetal directe processen in serie. Ook in dit geval geldt, dat $\hbar(\omega_2 - \omega_1) = \Delta E$, waarin ω_1 en ω_2 de frequenties zijn van de twee fononen die in dit proces een rol spelen.

Om de grootte van de relaxatietijden die deze processen karakteriseren alsmede hun veld- en temperatuurafhankelijkheid te kunnen berekenen kan men uitgaan van het door Kronig (10) en Van Vleck (11) aangegeven spin-rooster-wisselwerkingsmechanisme, waarin de thermische modulatie van het kristalveld de baanbeweging van de elektronen beïnvloedt. Via de spinbaankoppeling komt dan de wisselwerking met de spins tot stand.

Berekeningen met behulp van dit koppelingsschema geven redelijke

overeenstemming met de experimentele resultaten (72, 73, 8). Bij de uitwerking van de theorie moet onderscheid worden gemaakt tussen ionen met een even resp. oneven aantal electronen in de voor de magnetische eigenschappen verantwoordelijke electronenschil. Kramers (74) heeft er namelijk op gewezen, dat de energieniveaus van de laatste groep ionen bij afwezigheid van een magnetisch veld altijd tenminste tweevoudig ontaard zijn. Zouten van deze ionen worden gewoonlijk Kramers-zouten genoemd.

Als men uitgaat van een energieschema volgens figuur I-2 met $\delta < kT < \Delta < k\theta_D$, dan vindt men, althans in niet te lage velden, de volgende afhankelijkheden voor het omgekeerde van de spinroosterrelaxatietijd (72):

$$\text{voor niet-Kramers-zouten: } \tau^{-1} = A_1 H^2 T + B_1 T^7 + C e^{-\Delta/kT} \quad (1-17a)$$

$$\text{voor Kramers-zouten: } \tau^{-1} = A_2 H^4 T + B_2 T^9 + C e^{-\Delta/kT} \quad (1-17b)$$

(dir.pr.)(Ram.pr.) (Orb.pr.)

Voor temperaturen die niet veel lager zijn dan de Debije-temperatuur moet de temperatuurafhankelijkheid van het Raman-proces worden beschreven met

$$\tau_R^{-1} = D_1 T^7 J_6(\theta_D/T) \text{ resp. } \tau_R^{-1} = D_2 T^9 J_8(\theta_D/T), \text{ waarin}$$

$$J_n(\theta_D/T) = \left(\frac{\hbar}{kT}\right)^{n+1} \int_0^{k\theta_D/\hbar} \frac{\exp(\hbar\omega/kT)}{\{\exp(\hbar\omega/kT) - 1\}^2} d\omega.$$

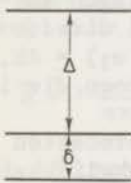
Voor $T \ll \theta_D$ is J_n een constante, voor $T \gg \theta_D$ is $J_n \propto T^{-n+1}$, zodat de temperatuurafhankelijkheid van de relaxatietijd in het Ramangebied geleidelijk verandert van T^{-7} resp. T^{-9} bij lage temperaturen naar T^{-2} bij hoge temperaturen.

De veldafhankelijkheid van een Raman-proces kan vaak worden beschreven met een Brons-Van Vleck-relatie (75):

$$\tau = \tau_0 \frac{b + CH^2}{b + pCH^2}, \quad (1-18)$$

waarin p een constante is. De theorie voorspelt in sommige gevallen $p = \frac{1}{2}$ (76); experimenteel vindt men waarden tussen 0,2 en 0,7.

Fig. I-2



Orbach (72) voorspelt voor Kramers-zouten nog een tweede Raman-proces, waarvan de temperatuur- en veldafhankelijkheid worden gegeven door $\tau^{-1} = B_3 T^7 H^2 J_6(\theta_D/T)$. Het optreden van dit proces is echter experimenteel nog niet bevestigd.

Als men de veronderstelling $kT < \Delta$ laat vervallen, dan vindt men dat voor de relaxatietijd van het Orbach-proces moet gelden:

$$\tau^{-1} = C (e^{\Delta/kT} - 1)^{-1}. \quad (1-19)$$

Ook voor andere wisselwerkingsmechanismes zijn berekeningen uitgevoerd, die slechts in een enkel geval relaxatietijden geven welke dezelfde grootte-orde hebben als de experimenteel gevonden waarden (17).

De onderzoekingen waarvan de resultaten in hoofdstuk 3 zijn vermeld hebben tot doel om na te gaan of, en zo ja wanneer, de bovengenoemde processen optreden in cobaltverbindingen en in hoeverre hun temperatuur- en veldafhankelijkheden in overeenstemming zijn met de theoretische verwachtingen.

1.4.2 Phonon bottleneck

In de thermodynamische theorie die in paragraaf 1.3 is genoemd, wordt verondersteld dat het rooster de temperatuur T_B van het bad heeft. Als echter het warmtecontact tussen rooster en bad niet ideaal is, zijn de temperaturen van beide systemen niet noodzakelijkerwijze gelijk (18). Zodra bijvoorbeeld de spintemperatuur T_S hoger wordt dan de roostertemperatuur T_R , bestaat de mogelijkheid dat de energiestroom van het spinsysteem naar het rooster groter is dan die van het rooster naar het bad. Het gevolg daarvan is, dat het rooster opwarmt totdat de beide energiestromen gelijk zijn geworden. We zullen nu nagaan hoe de relaxatie hierdoor wordt beïnvloed.

Als spinsysteem en rooster met elkaar in evenwicht zijn, ontstaan er per tijdseenheid evenveel fononen door (gestimuleerde) emissie als er van diezelfde frequentie worden geabsorbeerd door de magnetische ionen. Zowel het fononspectrum als de bezetting van de energieniveaus van de ionen blijven dan ongewijzigd. Het evenwicht tussen rooster en bad komt tot stand door transmissie van roostertrillingen door de wanden van het kristal en door inelastische verstrooiing van roostertrillingen aan het kristaloppervlak.

We bepalen ons nu tot het geval dat de spin-roosterrelaxatie verloopt volgens het directe proces. Het rooster bestaat dan uit een relatief smalle band "resonante" fononen, waarvan het aantal bij benadering evenredig is met de temperatuur van het rooster. Als de temperatuur van het spinsysteem wordt verhoogd, staat dit energie af aan het rooster door meer fononen te emitteren dan te absorberen. Hierdoor wordt het evenwicht tussen rooster en bad, waartoe ook de rest van het systeem van roostertrillingen behoort, verstoord. Herstel van het evenwicht kan pas plaatsvinden, als de overvloedige "resonante" fononen de kristalwand bereiken. Dit wordt echter bemoeilijkt, doordat deze fononen een sterke wisselwerking hebben met de magnetische ionen en daardoor weer snel worden geabsorbeerd. Tijdens het relaxatieproces is het fonon-

spectrum daarom afhankelijk van de plaats in het kristal en kan het plaatselijk worden beschreven met een temperatuur die inlicht tussen die van het spinsysteem en die van het bad. Deze temperatuur zal die van het bad dichter benaderen, naarmate de betreffende plaats zich dichter bij het kristaloppervlak bevindt. Het gevolg is, dat de relaxatietijden van de ionen in het kristal afhankelijk zijn van de plaats van deze ionen. Daardoor is de over het gehele kristal gemiddelde relaxatietijd langer dan de spin-roosterrelaxatietijd en moet bovendien het gehele relaxatieproces met een band van relaxatietijden worden beschreven, zoals reeds in 1941 door Van Vleck werd opgemerkt (19).

Deze verschijnselen, die met de naam phonon bottleneck worden aangeduid, worden inderdaad in magnetisch geconcentreerde zouten veelvuldig waargenomen, als de spin-roosterrelaxatie plaats vindt door het directe proces (20). Ook bij relaxatie volgens het Orbach-proces kan phonon bottleneck optreden (21), omdat de frequenties van de hierbij betrokken fononen in twee eveneens relatief smalle frequentiebanden liggen. In het Raman-proces speelt dit effect echter geen rol, omdat dan alle fononen kunnen deelnemen aan het relaxatieproces.

1.4.3 Cross-relaxatie

Men kan soms in een stof meer dan één spinsysteem onderscheiden. Enkele voorbeelden zijn:

1. De stof bevat chemisch verschillende magnetische ionen; dit kan bijvoorbeeld voorkomen als er in de stof onzuiverheden aanwezig zijn (22).
2. De stof bevat magnetische ionen die chemisch weliswaar identiek zijn, doch zich op kristallografisch verschillende roosterplaatsen bevinden, zoals bijvoorbeeld in cobalt-lanthaannitraat het geval is (23).
3. De stof bevat slechts één soort magnetische ionen die zich echter ook zonder uitwendig magnetisch veld in meer dan twee energietoestanden kunnen bevinden (24).

Als er in een paramagnetische stof meer spinsystemen aanwezig zijn en er bovendien tussen de verschillende spinsystemen geen evenwicht bestaat, is de mogelijkheid aanwezig, dat het evenwicht hersteld wordt door rechtstreekse energie-overdracht tussen deze systemen. Deze energie-overdracht voltrekt zich, doordat tot verschillende systemen behorende spins zich hergroeperen over hun energieniveaus waarbij de totale energie constant blijft. Dit relaxatieproces wordt cross-relaxatie genoemd.

Door de wijziging in de bezetting van de energieniveaus kan de magnetisatie een relatief grote verandering ondergaan. Bij meting van de susceptibiliteit als functie van het veld uit deze verandering zich als een gemarkeerde verhoging van χ' en een overeenkomstige anomalie in χ'' bij die velden, waar een eenvoudige verhouding bestaat tussen de energiesplitsingen in verschillende spinsystemen.

HOOFDSTUK 2

DE MEETOPSTELLING

2.1 INLEIDING

Bij de uitvoering van de in hoofdstuk 3 vermelde onderzoeken is gebruik gemaakt van twee meetopstellingen waarmee de differentiële susceptibiliteit van een paramagnetische stof kan worden bepaald als functie van temperatuur, frequentie en uitwendig magnetisch veld. De eerste - de hoogfrequent opstelling - is door De Vries ontwikkeld en uitvoerig beschreven in zijn proefschrift (25). Uit de met deze apparatuur verrichte susceptibiliteitsmetingen kan men relaxatietijden bepalen voorzover ze liggen in het gebied tussen 0,1 μ s en 1 ms. Bovendien laat de apparatuur in lage velden meting van de relaxatietijd volgens de stapveldmethode toe, als deze tijd langer is dan 20 ms.

Om ook in het tussenliggende gebied nauwkeurige metingen te kunnen verrichten is een tweede opstelling ontwikkeld. Deze - de laagfrequent opstelling - maakt het mogelijk de differentiële susceptibiliteit te meten op een in principe identieke manier als in de hoogfrequent opstelling gebeurt.

2.2 PRINCIPE VAN DE MEETMETHODE

Als een stof met differentiële susceptibiliteit χ in de nabijheid van een tweetal spoelen wordt gebracht, verandert hun wederkerige inductie tot de waarde $M_0(1 + 4\pi f\chi)$, waarin M_0 de wederkerige inductie is bij afwezigheid van die stof en f een constante die de vultfactor wordt genoemd. Hiervan wordt op de volgende wijze gebruik gemaakt om de susceptibiliteit te bepalen. Men neemt twee coaxiale spoelen op in een wisselstroommeetbrug en brengt deze ongeveer in evenwicht bij afwezigheid van een preparaat. Als men nu een preparaat in de spoelen brengt, zal door de verandering van de coëfficiënt van wederkerige inductie de uitgangsspanning van de brug een andere waarde aannemen; de grootte van deze verstoring is een maat voor de susceptibiliteit. Door een uitwendige parameter te variëren kan men bovendien bepalen hoe de susceptibiliteit van die parameter afhangt. Dit betekent wel dat men op deze wijze uitsluitend relatieve metingen kan verrichten. Dit is voor paramagnetische relaxatiemetingen echter geen wezenlijke beperking, omdat daarvoor alleen

de grootheden χ'/χ_0 en χ''/χ_0 van belang zijn (zie paragraaf 1.3).

De voordelen die deze meetmethode biedt boven meting met een meer conventionele meetbrug zijn:

- a. De componenten van de brug behoeven niet zuiver ohms of reactief te zijn en evenmin gecalibreerd. De enige eis die aan de brug wordt gesteld is, dat een evenwicht kan worden bereikt dat niet waarneembaar wordt beïnvloed door instabiliteit van de componenten.
- b. Men kan snel en op eenvoudige wijze het verband tussen χ en een uitwendige parameter bepalen. In de gebruikte brugopstellingen wordt om praktische redenen alleen het uitwendige magneetveld gevarieerd en men meet zo direct de absorptie en dispersie als functie van het aangelegde veld bij vaste temperatuur en frequentie.

2.3 DE MEETBRUG

De in de laagfrequent opstelling gebruikte meetbrug is een Hartshorn-brug (26), waarvan het schema in figuur II-1 is getekend.

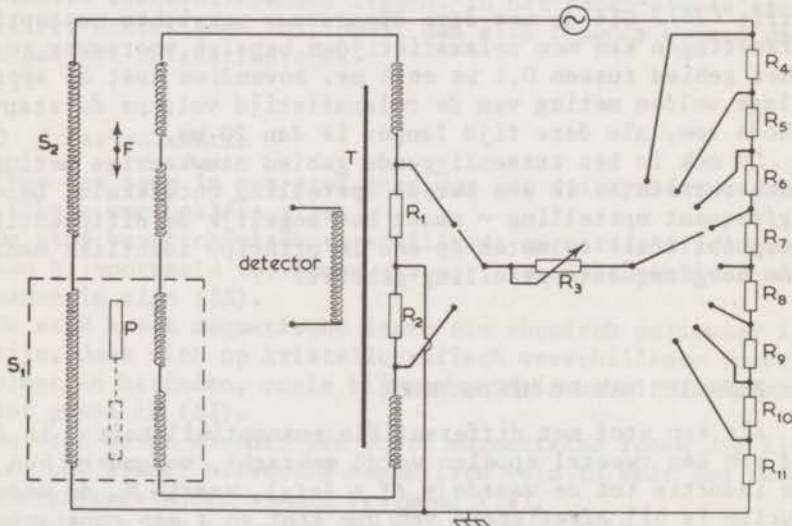


Fig. II-1 Schema Hartshorn-brug.

Het belangrijkste onderdeel is het spoelenstel S_1 (met wederkerige inductie M_1), dat zich in de kryostaat bevindt. De in de secundaire spoel van S_1 geïnduceerde spanning kan worden ontbonden in twee componenten, waarvan de ene in fase is met de inductiespanning in de secundaire van het tweede spoelenstel S_2 en de andere daarmee 90° uit fase is. De eerste component kan worden gecompenseerd door M_2 , de - variabele - wederkerige inductie van S_2 , gelijk te maken aan M_1 , de tweede door een kleine fractie van de door de primaire kring lopende stroom in het secundaire circuit te mengen.

Zowel S_1 als S_2 hebben een secundaire spoel die bestaat uit twee in tegengestelde zin gewikkelde, doch overigens zo goed mogelijk gelijke helften. Door deze constructie wordt de invloed van thermische effecten, lege-spoelbijdragen en magnetische stoorvelden sterk gereduceerd. Het preparaat, dat zich in een van de secundaire helften van S_1 bevindt, geeft een extra bijdrage tot de inductiespanning in de secundaire kring, omdat door het reële deel van de susceptibiliteit de wederkerige inductie wordt vergroot, terwijl het imaginaire deel zich uit als een extra verliesweerstand. Door het preparaat te verplaatsen naar de andere secundaire helft verandert de uitgangsspanning met een bedrag waarvan de grootte gelijk is aan tweemaal de bijdrage van het preparaat tot de inductiespanning in de secundaire kring en dus evenredig is met de susceptibiliteit. Door fasegevoelige detectie van de uitgangsspanning kunnen de beide componenten van χ worden bepaald.

Het spoelenstel S_1 is gewikkeld van 0,25 mm Povin-geïsoleerd koperdraad op een glazen buis van 16 mm diameter, waarbinnen zich het preparaat bevindt. De primaire spoel bestaat uit 1750 windingen, de beide secundaire helften tellen elk 610 windingen. De wederkerige inductie van één helft met de primaire is 3,6 mH.

De overige componenten van de brug bevinden zich in een metalen doos. S_2 heeft een primaire spoel van 1120 windingen en twee secundaire helften van elk 360 windingen van 0,4 mm Povin-geïsoleerd koperdraad, die op een holle pertinax cilinder zijn gewikkeld. De coëfficiënt van wederkerige inductie kan worden gevarieerd door een ferrietkerntje langs de as van de spoelen te verplaatsen.

Uit de primaire kring kan een kleine spanning worden afgetakt van de uit draadgewonden weerstanden bestaande deler R 4 t/m R 11. De grootte van de hierdoor in de secundaire kring geïntroduceerde stroom wordt hoofdzakelijk bepaald door R3, die bestaat uit drie in serie geschakelde draadgewonden potentiometers.

De resulterende brugschakeling is nauwelijks frequentie afhankelijk en kan zeer gemakkelijk gecompenseerd worden in het frequentiegebied beneden 5 kHz.

De uitgangstransformator T (Unitran MC 25) past de brugschakeling aan op de ingang van de voorversterker.

Figuur II-2 toont de opbouw van de kryostaat met het binnenwerk. De glazen buis G, waarop de meetspoelen zijn gewikkeld, is aan de kryostaatkap K bevestigd. Op de kap wordt een motortje M ge-

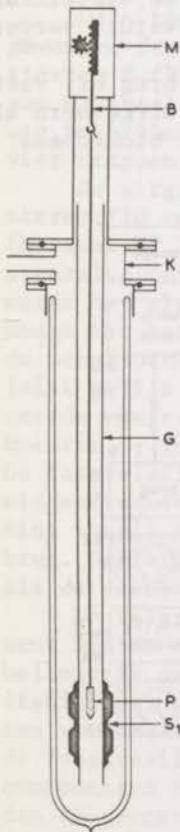


Fig. II-2

plaatst dat de staaf B op en neer kan bewegen. De preparaathouder P, die zich binnen G bevindt, is aan deze staaf opgehangen, zodat het preparaat tussen de beide secundaire helften van S_1 kan worden verplaatst.

De preparaathouder is van delrin vervaardigd; dit materiaal heeft een verwaarloosbaar kleine susceptibiliteit. In de regel worden de metingen uitgevoerd aan een preparaat van ongeveer 1 gram, dat in goed contact staat met de koelvloeistof.

2.4 DE ELECTRONISCHE APPARATUUR

De wisselstroom door het primaire circuit van de brug wordt geleverd door een vermogensversterker. Deze maakt deel uit van de zender, die de meetfrequentie genereert. De gebruikte meetfrequenties liggen tussen 2,5 Hz en 1,8 kHz. Het deel van de opstelling dat de uitgangsspanning van de brug na versterking verder verwerkt wordt de ontvanger genoemd.

Om de detectie van de uitgangsspanning van de brug bij vaste frequentie te kunnen uitvoeren, is het meetsysteem uitgevoerd als een superheterodynesysteem, waarvan figuur II-3 het blokschema toont.

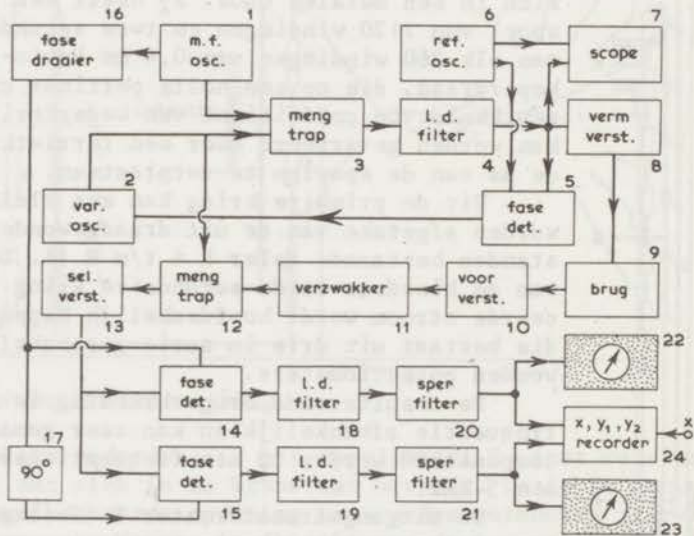


Fig. II-3 Blokschema van de meetopstelling.

De middenfrequentie (2,4 kHz) wordt bepaald door oscillator 1, die dus zeer stabiel moet zijn. Zijn uitgangssignaal wordt gemengd met dat van de variabele oscillator 2 (2,4-4,5 kHz). De mengtrap 3 mengt de uitgangssignalen van de oscillatoren 1 en 2, waarvan we de frequenties met ν_1 resp. ν_2 zullen aanduiden, waardoor mengprodukten ontstaan met de frequenties $n\nu_2 \pm \nu_1$. Met een laagdoorlaatfilter 4 wordt de verschilfrequentie $\nu_2 - \nu_1$ uit het uitgangssignaal van de mengtrap geselecteerd en toegevoerd aan de fasedetector 5. Deze vergelijkt dit signaal met dat van de standaardoscillator 6 (Peekel 053ASP), die op een frequentie ν_s is ingesteld. Als de frequenties van deze beide signalen niet exact gelijk zijn geeft de fasedetector 5 een spanning af, die de variabele oscillator 2 zó bijstuurt, dat $\nu_2 - \nu_1$ wél gelijk wordt aan ν_s . Om de afstemming van oscillator 1 te vergemakkelijken kan de gelijkheid van $\nu_2 - \nu_1$ en ν_s op de oscilloscoop 7 worden gecontroleerd.

De uitgangsspanning van het laagdoorlaatfilter 4 heeft nu de gewenste frequentie ν_s en wordt toegevoerd aan de vermogensversterker 8 (Peekel 40A), die de Hartshornbrug voedt met een spanning van maximaal 10 V_{eff} . Om de grootte van de primaire stroom te kunnen instellen kan de ingangsspanning van de vermogensversterker in vier stappen van elk een factor tien worden verminderd.

De uitgangsspanning van de brug wordt versterkt in de voorversterker 10 en dan toegevoerd aan de variabele verzwakker 11 (Marconi TF 2162), die dient om de aan de ontvanger toegevoerde signaalspanning op een gewenste waarde te kunnen instellen. Hierna wordt het signaal aan een tweede mengtrap 12 toegevoerd, die het mengt met het uitgangssignaal van de variabele oscillator 2. Onder de mengprodukten bevindt zich ook de frequentie $\nu_2 - \nu_s$ en deze is juist gelijk aan ν_1 . De uitgangsspanning van deze dubbelgebalanceerde mengtrap en dus ook de amplitude van de component met frequentie ν_1 is evenredig met de uitgangsspanning van de verzwakker. De faserelatie tussen deze component en de uitgangsspanning van de middenfrequentoscillator is gelijk aan die tussen de ingangsspanning vanuit de verzwakker en de stroom door de primaire van de brug. Het middenfrequentiesignaal bevat nu dus zowel de amplitude- als de faseinformatie over de susceptibiliteit van het preparaat.

De selectieve versterker 13 versterkt voornamelijk die component van de signaalspanning, die de frequentie ν_1 heeft. - Het is belangrijk dat ook de doorlaatfrequentie van deze versterker zeer stabiel is, want eventuele drift hiervan uit zich niet alleen als een variabele versterkingsfactor, maar bovendien als een veranderende fasedraaiing, waardoor bij fasegevoelige detectie de χ' en χ'' componenten door elkaar gemengd worden. De uitgangsspanning wordt dan toegevoerd aan twee fasegevoelige detectoren 14 en 15, die referentiesignalen ontvangen die onderling 90° faseverschil hebben. Deze referentiesignalen worden door de fasedraaier 16 zó ingesteld, dat de gelijkspanningen aan de uitgangen van de fasegevoelige detectoren evenredig zijn met respectievelijk dispersie en absorptie

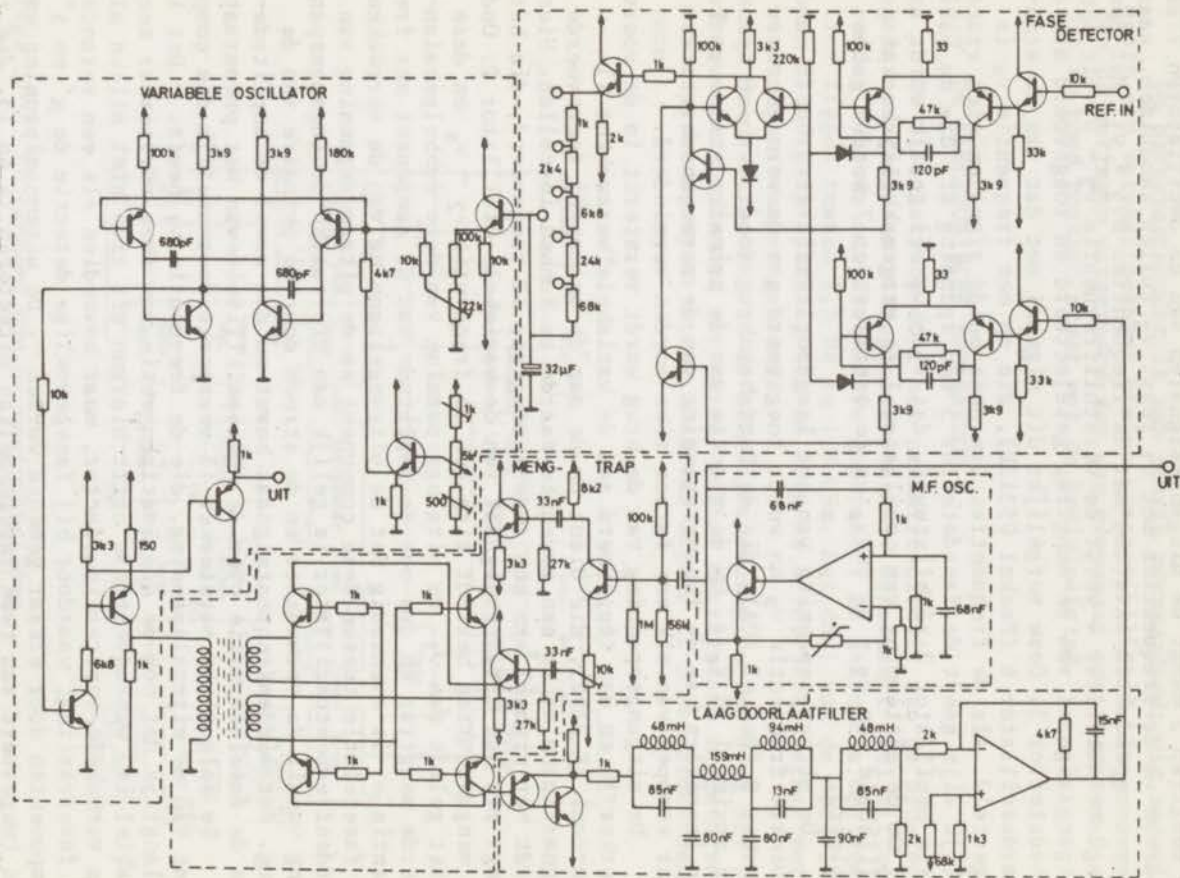


Fig.II-4 De zender

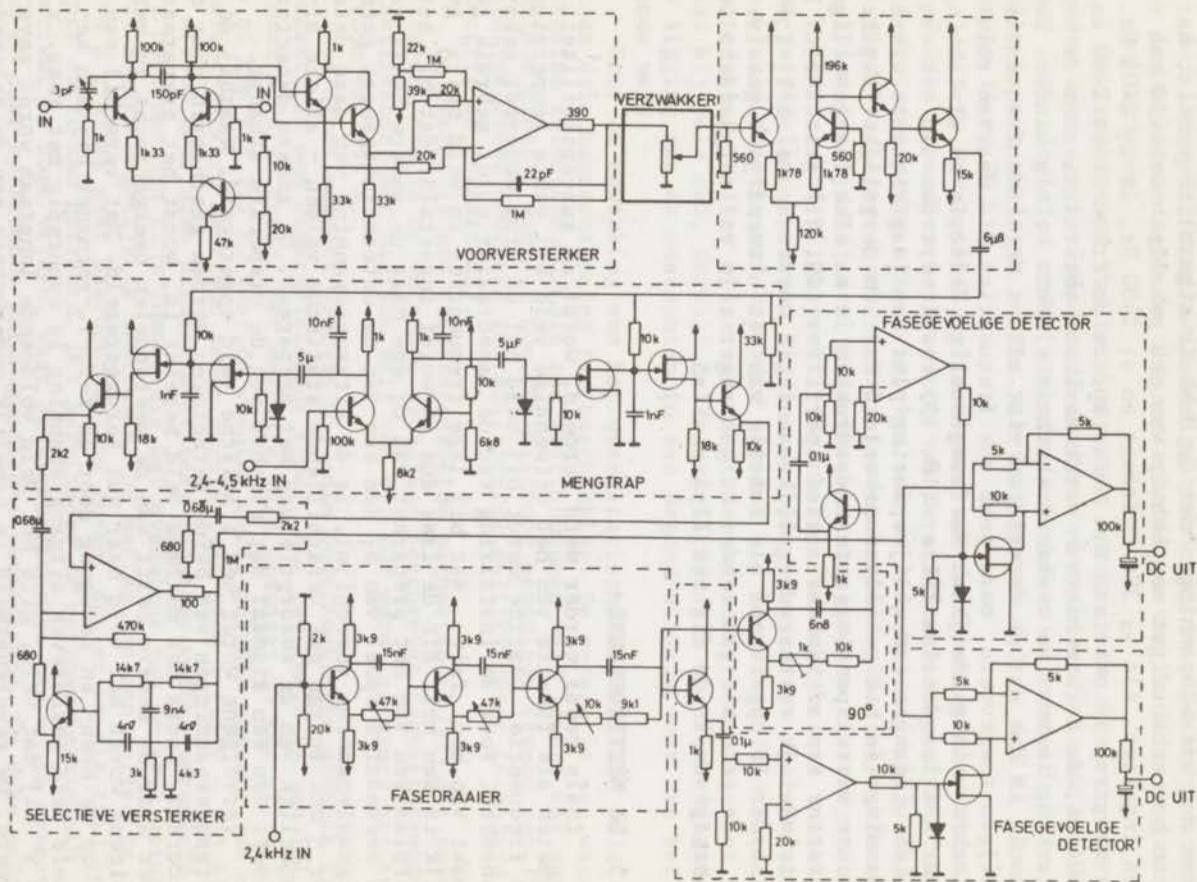


Fig.II-5 De ontvanger

van het preparaat. Behalve deze gelijkspanning zijn in het uitgangssignaal ook wisselspanningscomponenten aanwezig waarvan de frequentie een veelvoud is van de middenfrequentie, maar bovendien soms nog wisselspanningen met de dubbele signaalfrequentie, hetgeen het eenvoudigst met behulp van een getallenvoorbeeld kan worden ingezien. Als v_s 3Hz bedraagt en v_1 2400 Hz, is v_2 2403 Hz. In de mengtrap 12 ontstaan dan onder andere de frequenties 2400 en 2406 Hz; de eerste hiervan wordt maximaal versterkt, maar de versterking is voor de tweede frequentie slechts weinig minder. Het gevolg is dus dat de detectoren niet alleen de middenfrequentie v_1 krijgen toegevoerd, maar soms ook frequenties die daarvan relatief slechts weinig afwijken. Na fasegevoelige detectie en afvlakking door een laagdoorlaatfilter (18, 19) resulteert dan aan elk van beide uitgangen een gelijkspanning plus een laagfrequente wisselspanning (in het getallenvoorbeeld 6 Hz). Om dergelijke laagfrequente wisselspanningen te onderdrukken is na elke fasegevoelige detector een afstembaar actief sperfilter (20, 21) geschakeld. De uiteindelijk resterende gelijkspanningen worden op de X-Y₁-Y₂-recorder 24 opgetekend als functie van het uitwendige magneetveld.

De schema's van zender en ontvanger zijn volledigheidshalve weergegeven in de figuren II-4 en II-5.

2.5 DE MEETPROCEDURE

Zoals reeds eerder werd vermeld, wordt de susceptibiliteit gemeten als functie van het uitwendige veld bij vaste temperatuur en frequentie. Daartoe wordt bij veld nul de brug ongeveer gebalanceerd. Voor de instelling van de fasedraaier wordt gebruik gemaakt van het feit dat bij lage frequenties in veld nul χ'' gelijk is aan nul. Als de fase dus zo wordt ingesteld, dat bij het verplaatsen van het preparaat van de ene naar de andere helft van de secundaire spoel van S_1 aan een van de detectoruitgangen geen signaalspanning verschijnt, is de uitgangsspanning van deze detector - ook in van nul verschillende statische velden - alleen afhankelijk van de absorptie van het preparaat. De andere detector levert dan een signaal dat slechts van de dispersie afhangt.

Vervolgens wordt het statische veld opgeregeld, waarbij de uitgangsspanningen van beide detectoren worden geschreven door de recorder. Zodra het maximum veld bereikt is, wordt het preparaat weer naar de andere helft van de meetspoelen overgebracht en vervolgens wordt het veld naar nul teruggeregeld. Het verschil van de op de heen- en terugweg door de X-Y₁-Y₂-recorder bij een bepaald veld geschreven uitgangsspanning is evenredig met resp. χ' en χ'' bij dat veld, mits het veld voldoende langzaam wordt geverieerd. De regelsnelheid is namelijk onderworpen aan de volgende beperkingen:

- a. De metingen moeten worden uitgevoerd met quasistatisch veld, d.w.z. dat het veld vrijwel constant moet zijn gedurende een

aantal perioden van de meetfrequentie en bovendien langzaam moet worden geregeld ten opzichte van de relaxatietijd.

- b. Voor de afvlakking van lage frequenties is een filter (18, 19) met lange tijdconstante nodig, zodat bij te snel veranderende ingangsspanningen de uitgangsspanningen van de filters gaan achterlopen.

De temperatuur van het preparaat wordt in de regel constant gehouden door een koelvloeistof (helium of waterstof) in de kryostaat. Door deze vloeistof onder atmosferische of verminderde druk te laten koken kunnen metingen worden verricht tussen 1,2 en 4,2 K, alsmede tussen 14 en 20 K.

Als de susceptibiliteit voldoet aan de formules van Casimir en Du Pré en bovendien het verloop van de statische susceptibiliteit met de temperatuur bekend is, kan ook de relaxatietijd bij tussenliggende en hogere temperaturen worden bepaald. Daartoe wordt eerst de relaxatietijd bij een vaste temperatuur gemeten. Vervolgens wordt de koelvloeistof uitgestookt, waarna het in de kryostaat resterende gas geleidelijk opwarmt. Tijdens de opwarming worden voortdurend χ' en χ'' als functie van het veld gemeten bij een vaste frequentie. De temperatuur van het preparaat volgt dan uit de grootte van het signaal bij veld nul, terwijl de relaxatietijd kan worden berekend uit de ligging van de meetpunten in een Argand-diagram voor het betreffende veld.

Voor de opwekking van het quasistatische magnetische veld staan drie magneetspoelen ter beschikking. De eerste is een watergekoelde solenoïde (25), die een zeer homogeen veld levert met een maximum grootte van 4,2 kOe. De hiervoor benodigde stroom van 190 A wordt geleverd door een gestabiliseerde gelijkrichter (Standard Electric en Transforma).

De tweede is een stikstofgekoelde magneetspoel (25), die gevoed wordt uit een in de volgende paragraaf beschreven magneetstroomstabilisator. Het maximum veld van 8,2 kOe wordt geleverd bij een stroom van 105 A.

De derde magneet waarvan bij onze onderzoeken gebruik is gemaakt, is een supergeleidende spoel, die gewikkeld is van IMI Niomax S 25/40 draad. Het maximale veld bedraagt 55 kOe bij 4,2 K en 60 kOe bij 2,1 K. Voor de voeding wordt gebruik gemaakt van een Hewlett-Packard Harrison power supply type 6260 A (10 V - 100 A). De stroom door deze magneet moet zeer langzaam worden veranderd om het optreden van flux jumps, die het evenwicht van de brug beïnvloeden, zoveel mogelijk te voorkomen. De meting van een volledige χ vs H grafiek gaat daardoor zolang duren, dat er in die tijd een grote drift kan optreden. Dit vermindert de meetnauwkeurigheid speciaal in hoge velden, waar de signaalsterkte gering is tengevolge van de daar optredende paramagnetische verzadiging. Om deze reden wordt er bij meting in de supergeleidende magneet een andere meetprocedure gevolgd. Het veld wordt op een vaste waarde ingesteld en nu wordt bij alle frequenties χ'/χ_0 en χ''/χ_0 bepaald, waaruit op de bekende wijze de relaxatietijd wordt berekend.

2.6 DE MAGNEETSTROOMREGELING

De stroom door de stikstofgekoelde magneet wordt geleverd door een stroomstabilisator, waarvan figuur II-6 het schema geeft. Een

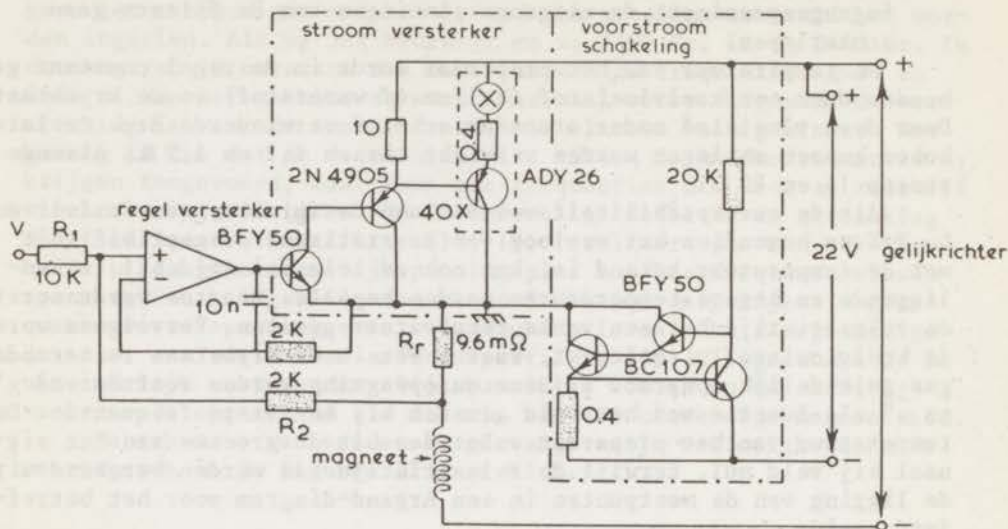


Fig. II-6 Magneetstroomregeling.

positieve spanning V aan de niet-inverterende ingang van de versterker A veroorzaakt een eveneens positieve spanning aan diens uitgang, waardoor de uit drie trappen bestaande stroomversterker een stroom krijgt toegevoerd. De laatste trap van deze versterker bestaat uit ongeveer veertig parallel geschakelde vermogenstransistoren, die met de collectors op een watergekoelde koperen plaat zijn bevestigd. Om verschillen in de individuele stroomversterkingsfactoren en basis-emitterspanningen te nivelleren is elke transistor voorzien van een eigen emitterweerstand, die bestaat uit een stuk constantaandraad van ongeveer $0,4 \Omega$ in serie met een gloeilamp ($6 V - 8 A$). De totale opgewekte gelijkstroom doorloopt een in serie met de magneet geschakelde watergekoelde referentieweerstand R_r van $9,6 m\Omega$ en veroorzaakt daarover een spanningsval. Door tegenkoppeling van deze spanning naar de regelversterker wordt de stroom door de magneet constant gehouden op de waarde $(R_2/R_1) \cdot (V/R_r)$, zodat de stroom door de magneet recht evenredig is met de aangeboden ingangsspanning V . Een relaischakeling bedient de variacmotor van de gelijkrichter en zorgt ervoor, dat de spanning over de regeltransistoren tussen de 8 en $14 V$ blijft.

Een uitbreiding van de regeling wordt gevormd door de voorstroomschakeling. Het blijkt nl. dat ondanks de tegenkoppeling de uitgangsimpedantie van de magneetstroomregeling in het gebied van lage magneetstromen ($< 1 A$) vrij sterk afhankelijk is van de stroom-

sterkte. Omdat de magneetspoel coaxiaal is met de meetspoelen bestaat er een koppeling tussen deze spoelen. Dit is op zichzelf niet ernstig, zolang de verandering van het brugevenwicht ten gevolge van de veranderende impedantie in het magneetcircuit maar klein is ten opzichte van het magnetische signaal van een preparaat. Dit is echter bij lage stromen niet altijd het geval. Om deze reden is er een schakeling toegevoegd die een extra stroom voert van 1,5 A buiten de magneet om, maar wel door de vermogenstransistoren, zodat deze altijd een stroom van tenminste 1,5 A leveren, waardoor de grote variatie in de uitgangsimpedantie niet optreedt.

HOOFDSTUK 3

DE RESULTATEN VAN DE METINGEN

De onderzoeken die tot dusverre zijn verricht naar de spin-roosterrelaxatieverschijnselen in geconcentreerde cobaltzouten hebben merkwaardige resultaten opgeleverd. Met name in het heliumtemperatuurgebied, waar men relaxatie volgens een direct proces zou verwachten ontbrak de overeenstemming tussen theorie en experiment. De metingen, die alle zijn uitgevoerd in lage velden, toonden vaak een onregelmatig verloop van de relaxatietijd met het uitwendige veld, terwijl ook de temperatuurafhankelijkheid niet overeenstemde met de theoretische voorspelling. De experimenten zijn daarom voortgezet met behulp van de in het vorige hoofdstuk genoemde apparatuur, die het mogelijk maakt in een groter veld- en frequentiegebied dan voorheen metingen te verrichten. De onderzoeken zijn uitgevoerd aan cobaltfluosilicaat, cobalt-ammoniumtutton-zout, cobalt-lanthaannitraat en cobalt-caesiumchloride.

Van de twee eerstgenoemde zouten zijn ook verdunningen in de overeenkomstige zinkverbinding onderzocht. De concentratie van de magnetische ionen is bepaald door vergelijking van de Curie-constanten met die van de geconcentreerde zouten.

3.1 COBALTFLUOSILICAAT

3.1.1 Kristalstructuur en grondtoestand

Cobaltfluosilicaat vormt kristallen van de samenstelling $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, waarin de omgeving van de magnetische ionen trigonale symmetrie heeft (27). De eenheidscel bevat één cobaltion, dat omgeven is door een octaëder van watermoleculen. Het op de cobaltionen werkende kristalveld is vrijwel kubisch met een kleine trigonale verstoring.

Bij ongeveer 250 K vindt echter een overgang plaats naar een structuur met lagere symmetrie (28, 29); beneden de overgangstemperatuur bevat de elementaire cel twee cobaltionen op niet-equivalente rooster plaatsen (30). Ook de symmetrie van het kristalveld wijzigt zich bij de overgang. Tevens treedt een relatief belangrijke uitzetting van het kristal op, die zeer vele breuken veroorzaakt, zodat een eenkristalpreparaat reeds vóór het begin van de metingen in stukjes is gebroken. In cobalt-

zinkfluosilicaat mengkristallen met een cobaltconcentratie van 18% of minder treedt deze faseovergang waarschijnlijk niet op (28).

De grondtoestand van het vrije Co^{2+} -ion is een ${}^4\text{F}_{9/2}$ toestand. Een kubisch kristalveld splitst deze toestand zo op, dat er als laagste baanniveau een triplet overblijft. Door de invloed van spin-baankoppeling en de trigonale component van het kristalveld tezamen wordt dit baantriplet verder gesplitst in zes Kramers-doubletten, waarvan het laagste enkele honderden graden onder het volgende ligt (37). Bij temperaturen beneden 20 K zal dus vrijwel uitsluitend het laagstgelegen doublet bezet zijn; deze toestand kan dan worden beschreven met een effectieve spin S' die gelijk is aan $1/2$. Uit electronspinresonantiemetingen (32) blijkt, dat de splitsingsfactoren axiale symmetrie hebben met betrekking tot de kristallografische c -as: $g_{\parallel} = 5,82$ en $g_{\perp} = 3,44$.

In geconcentreerd cobaltfluosilicaat is de symmetrie van het kristalveld beneden de overgangstemperatuur orthorhombisch of misschien rhombisch (28). Waarschijnlijk is ook in dit geval de energieafstand tussen het laagstgelegen Kramers-doublet en het eerste aangeslagen niveau zo groot, dat de grondtoestand met $S'=1/2$ kan worden beschreven. Uit magnetisatiemetingen beneden 1 K (30) volgt voor de g -waarden: $g_{\parallel} = 6,8$ en $g_{\perp} = 2,5$.

3.1.2 Preparaten

Metingen zijn verricht aan enkele eenkristallen en een reeks poeders. Bovendien zijn twee verdunde poederpreparaten onderzocht die bestaan uit mengkristalletjes van de samenstelling $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Hieronder volgt een overzicht van de gebruikte preparaten.

Geconcentreerde eenkristalpreparaten.

1. Een oud kristal bereid uit chemicaliën van onbekende herkomst.
- 2a. Bereid uit CoCO_3 (British Drug House) en H_2SiF_6 (Baker). Volgens de fabrieksopgave bevatte het CoCO_3 maximaal 0,5% Ni en 0,1% Fe. Het totaal van de overige verontreinigingen was minder dan 0,1%.
3. Uit Hopkin en Williams Analar chemicaliën bereid. Deze bevatten maximaal 0,02% aan vreemde kationen.

Geconcentreerde poederpreparaten.

- 2b. Verkregen door preparaat 2a in een mortier fijn te wrijven. De zo ontstane korreltjes hadden een gemiddelde grootte van ongeveer 0,1 mm.
4. Bereid uit H_2SiF_6 (Merck) en spectroscopisch zuiver metallisch cobalt (Johnson and Matthey Chemicals). Ook dit poeder is verkregen door enkele kleine eenkristallen in een mortier fijn te wrijven. Korrelgrootte eveneens ongeveer 0,1 mm.
5. Uitgaande van dezelfde oplossing als voor 4 is gebruikt, hebben we een serie van vier poeders gemaakt met verschillende korrelgrootte. Hun afmetingen en bereiding zijn als volgt:

- a. Verkregen door kleine kristalletjes uit te zoeken met afmetingen van 1 à 3 mm.
 - b. Kristalletjes van 0,2 à 0,6 mm grootte, die zijn geselecteerd door gebruik te maken van de eigenschap dat bij schudden van een poeder de grotere kristalletjes bovenop komen te liggen.
 - c. Vervaardigd door preparaat 5a in een mortier fijn te wrijven. De zo verkregen kristalletjes hebben afmetingen van gemiddeld ongeveer 0,1 mm.
 - d. Verkregen door poeder 5c nog verder te vergruizen tussen een glazen plaat en een glazen rol. De grootte van de overblijvende kristalletjes was van de orde van 0,03 mm.
6. Eveneens bereid uit de voor de preparaten 4 en 5 gebruikte oplossing en wel door een warme, verzadigde oplossing onder snel roeren te laten afkoelen, waardoor kristalletjes ontstonden van circa 0,1 mm grootte.
- Verdunde poederpreparaten.
7. Verkregen door fijnwrijven van kleine kristallen, die zijn uitgekristalliseerd uit een oplossing van zink- en cobaltfluosilicaat (wederom uit cobalt van Johnson and Matthey Chemicals verkregen). Het poeder bleek bij meting 18 at% Co te bevatten. Korrelgrootte ongeveer 0,1 mm.
 8. Op dezelfde wijze gemaakt als preparaat 7. De concentratie van de Co^{2+} -ionen was nu 5,0 at%.

3.1.3 Experimentele resultaten

a. *Inleiding.* Aan cobaltfluosilicaat zijn totnogtoe slechts enkele onderzoeken verricht naar de optredende spin-roosterrelaxatieprocessen. Van den Broek en Van der Marel (33) vonden in geconcentreerde preparaten korte relaxatietijden met een veld- en temperatuurafhankelijkheid die niet in overeenstemming zijn met de verwachting door een direct proces of Raman-proces en die doen vermoeden, dat onzuiverheden de relaxatie belangrijk beïnvloedden. Bovendien namen zij grote afwijkingen van de Casimir-Du Pré formules (1-8) waar. Verder hebben de relaxatietijden die zij vermelden voor een 1 : 10 met zink verdund preparaat in het heliumtemperatuurgebied ongeveer een temperatuurafhankelijkheid volgens T^{-7} , terwijl men een T^{-1} - ofwel een T^{-9} -afhankelijkheid zou verwachten. Ook metingen van Amaya (34), die beneden 2 kOe een minimum in de relaxatietijd vond, wijzen op een sterke invloed van verontreinigingen.

Taylor e.a. (35) hebben met behulp van een resonantiemethode de relaxatietijd gemeten in een preparaat waarin de concentratie van de cobaltionen lager was dan 0,01%. Hun metingen zijn wél in overeenstemming met een temperatuurafhankelijkheid voor het omgekeerde van de relaxatietijd volgens $AT + BT^9$.

b. *Raman-relaxatiegebied*. De relaxatietijd in het gebied van 14 tot 20 K is bepaald uit metingen bij vaste temperaturen aan preparaat 3 (H//c-as). Tussen 4,2 en 14 K zijn eveneens aan preparaat 3 metingen uitgevoerd volgens de in 2.5 besproken opwarmmethode. Het optredende relaxatieproces kan goed met de formules van Casimir en Du Pré (1-8) worden beschreven en berekening van de temperatuur met behulp van de Curie-wet geeft een goede aansluiting met de metingen bij waterstoftemperaturen. De relaxatietijd in een uitwendig veld van 1 kOe (H//c-as) voldoet boven 5 K aan de relatie:

$$\tau_{1\text{kOe}}^{-1} = 3,8 \times 10^{-8} T^9 J_8 (T/\theta_D) \text{ s}^{-1}$$

met $\theta_D = 105 \text{ K}$ (fig. III-1).

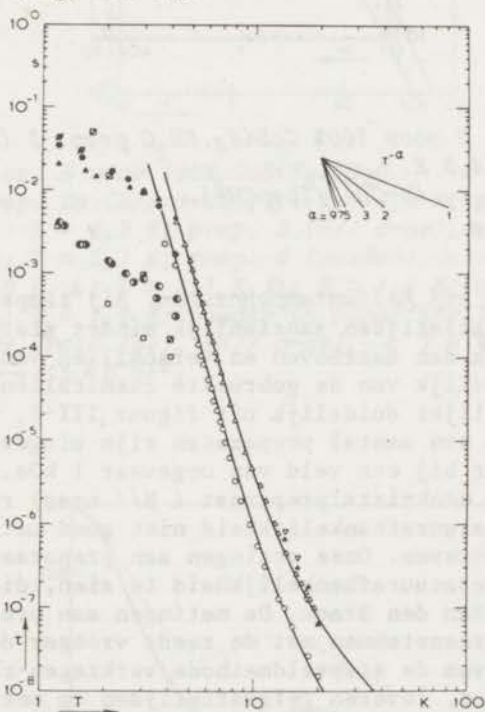


Fig. III-1. τ vs. T voor $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $H = 1 \text{ kOe}$.

- en ○: prep. 3, (H // c-as); ○: prep. 2a, (H// c-as);
- : prep. 5d, (poeder); □: Van den Broek (33), (H// c-as, $H = 900 \text{ Oe}$);
- : Van Duyneveldt, prep. 3, (H// c-as);
- ▲ en △: 18% $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, prep. 7 (poeder);
- : Van den Broek (33), 1 : 10 verdund $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (H// c-as, $H = 900 \text{ Oe}$);
- ▽: 5% $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, prep. 3 (poeder).
- : $\tau \propto T^{-9} J_8^{-1} (T/\theta_D)$.

De veldafhankelijkheid bij 14,0 K (fig. III-2) kan goed worden beschreven met de Brons - Van Vleck formule (1-18):

$$\tau_{14,0K} = 6,7 \times 10^{-8} \frac{b+CH^2}{b+pCH^2} \text{ s}$$

met $b/C = 26 \times 10^4 \text{ Oe}^2$ en $p = 0,55$.

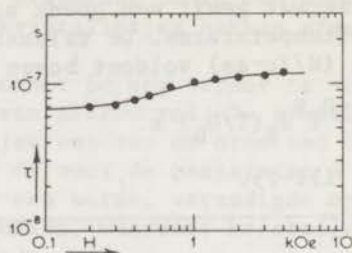


Fig. III-2. τ vs. H voor 100% $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ prep. 3 ($H//c$ -as);
 $T = 14,0 \text{ K}$.
 — : $\tau \propto (b+CH^2)/(b+pCH^2)$.

c. Relaxatie bij heliumtemperaturen. Bij temperaturen beneden 5 K zijn de relaxatietijden aanzienlijk minder sterk van de temperatuur afhankelijk dan daarboven en verschillen van preparaat tot preparaat, afhankelijk van de gebruikte chemicaliën en de bereidingswijze. Dit blijkt duidelijk uit figuur III-1, waarin de relaxatietijden van een aantal preparaten zijn uitgezet als functie van de temperatuur bij een veld van ongeveer 1 kOe. Zo vond Van den Broek (33) in een eenkristalpreparaat ($H//c$ -as) relaxatietijden waarvan de temperatuurafhankelijkheid niet goed met een macht van T kan worden beschreven. Onze metingen aan preparaat 2a geven een soortgelijke temperatuurafhankelijkheid te zien, die echter minder steil is dan bij Van den Broek. De metingen aan preparaat 3, die redelijk goed overeenstemmen met de reeds vroeger door Van Duynveldt met behulp van de stapveldmethode verkregen resultaten aan hetzelfde preparaat, leveren relaxatietijden op met een temperatuurafhankelijkheid volgens $T^{-1,3}$. In preparaat 5d tenslotte is de gemeten relaxatietijd evenredig met $T^{-1,9}$.

Ook de numerieke waarde van de relaxatietijd verschilt in de diverse preparaten, maar de resultaten zijn niet direct onderling vergelijkbaar, omdat hun veldafhankelijkheden onderling eveneens vrij grote verschillen vertonen (fig. III-3). Van den Broek, die alleen in lage velden heeft gemeten, vond zowel bij 2,1 als bij 4,0 K relatief zeer korte relaxatietijden, die tot in de hoogste door hem bereikte velden bleven stijgen met toenemend magneetveld.

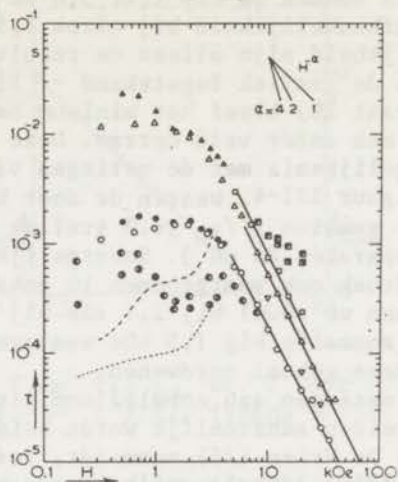


Fig. III-3. τ vs. H voor 100% $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
 prep. 2a ($H//c$ -as), \bullet : $T = 4,2$ K; prep. 2b (poeder),
 \circ : $T = 4,2$ K; prep. 3 ($H//c$ -as), \bullet : $T = 4,2$ K,
 \blacktriangle : $T = 2,1$ K; prep. 4 (poeder), \circ : $T = 4,2$ K, ∇ : $T =$
 $3,0$ K, Δ : $T = 2,1$ K, \square : $T = 1,4$ K; poeder in capsule,
 \blacksquare : $T = 1,4$ K; poeder in paraffine, \blacksquare : $T = 1,4$ K; Van
 den Broek (33), ($H//c$ -as), \cdots : $T = 4,0$ K, $- -$: $T = 2,1$ K.
 --- : $\tau \propto H^{-2,0}$.

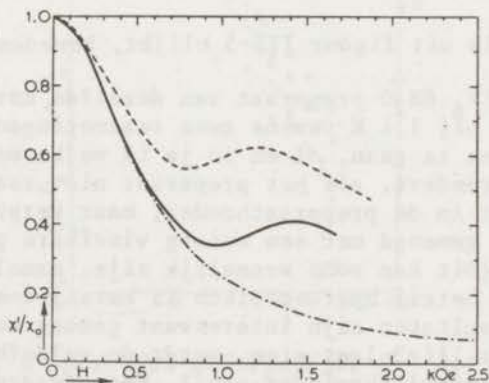


Fig. III-4. χ'/χ_Q vs. H voor 100% $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($H//c$ -as), $T =$
 $4,2$ K; $- -$: Amaya (34); --- : prep. 2a; $- \cdot -$: prep. 3.

In preparaat 2a vonden we bij 1,2; 3,0 en 4,2 K een lokaal minimum in de veldafhankelijkheid bij circa 1,5 kOe. - Terwille van de overzichtelijkheid zijn alleen de resultaten van deze metingen bij 4,2 K in de grafiek ingetekend -. Bij verpoederen van het kristal (preparaat 2b) bleef het minimum bestaan, zij het dat het daarna bij een ander veld optrad. Deze resultaten vertonen een treffende gelijkenis met de metingen van Amaya (34), zoals blijkt uit figuur III-4, waarin de door hem aan een eenkristal (H // c-as) gemeten χ'/χ_0 vs. H grafiek wordt vergeleken met die voor de preparaten 2a en 3. Soortgelijke verschijnselen zijn door Van den Broek ook waargenomen in cobalttutton-zouten. In preparaat 3 kunnen we zowel bij 2,1 als bij 4,2 K nog juist een restant van de anomalie bij 1,5 kOe waarnemen (fig. III-3); in preparaat 4 is deze geheel verdwenen.

Bij de eerste metingen aan cobaltfluosilicaat bleek dat de relaxatie in lage velden aanzienlijk wordt beïnvloed door onzuiverheden die, zoals De Vries (25) vermeldt, reeds in kleine concentraties de relaxatietijd belangrijk kunnen beïnvloeden. Daarom is bij de bereiding van alle volgende preparaten uitgegaan van spectroscopisch zuiver cobalt. Inderdaad vertoont de τ vs. H grafiek voor deze zuivere preparaten geen onregelmatig verloop meer. Het blijkt dus dat zuivere preparaten in lage velden (< 3 kOe) relatief lange relaxatietijden hebben, die slechts weinig afhankelijk zijn van het veld en dat in verontreinigde preparaten snellere relaxatietijden worden gevonden, die een veel steilere veldafhankelijkheid kunnen vertonen.

In hogere velden lijkt de relaxatietijd voor alle preparaten te dalen met toenemend veld. Bij metingen aan preparaat 4 vinden we, dat in velden boven 5 kOe geldt:

$$\tau = f(T) H^{-2,0} \text{ s,}$$

waarin $f(T)$, zoals uit figuur III-5 blijkt, beneden 3 K evenredig is met $T^{-1,0}$.

Aan een $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ preparaat van dezelfde korrelgrootte als preparaat 4 zijn bij 1,4 K tevens twee testmetingen verricht, die tot doel hadden na te gaan, of en zo ja in welke mate de gemeten relaxatietijd verandert, als het preparaat niet zoals gewoonlijk los gestort wordt in de preparaathouder, maar verpakt in een gelatinecapsule of gemengd met een weinig vloeibare paraffine daarin wordt gebracht. (Dit kan soms wenselijk zijn, namelijk als de te onderzoeken stof hetzij hygroscopisch is hetzij snel kristalwater verliest). De resultaten zijn interessant genoeg om ze te vermelden. Zoals figuur III-3 laat zien, wordt de veldafhankelijkheid in hogere velden aanzienlijk minder steil. Hoogstwaarschijnlijk wordt deze verandering veroorzaakt door de slechtere warmtegeleiding tussen preparaat en heliumbad.

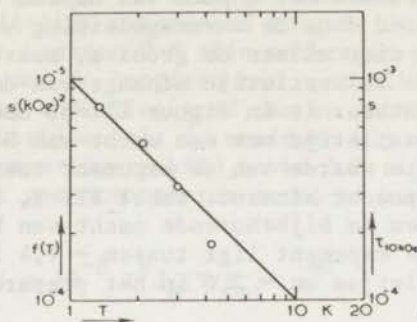


Fig. III-5. $f(T)$ vs. T en $\tau_{10 \text{ kOe}}$ vs. T voor 100% $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (prep. 4). — : $f(T)$, $\tau_{10 \text{ kOe}} \propto T^{-1}$.

Bij vroegere experimenten aan diverse stoffen (36) was reeds gebleken, dat metingen aan eenkristallen in hoge velden langere relaxatietijden opleverden dan die aan poederpreparaten. Om na te gaan in hoeverre de warmtegeleiding in het preparaat zelf van invloed is op de gemeten relaxatietijden, hebben we een aantal poederpreparaten (nummers 4, 5, 6) van gelijke chemische samenstelling, maar met verschillende afmetingen van de kristalletjes in het poeder, nader onderzocht. Deze metingen zijn uitgevoerd bij 2,1 K, om-

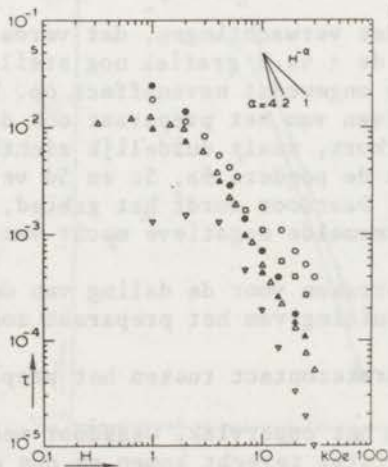


Fig. III-6. τ vs. H voor 100% $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $T = 2,1 \text{ K}$.
 Δ : prep. 4 (kristalletjes $\approx 0,1 \text{ mm}$); \circ : prep. 5a (1 - 3 mm); \square : prep. 5b (0,2 - 0,6 mm); \blacktriangle : prep. 5c ($\approx 0,1 \text{ mm}$); ∇ : prep. 5d ($\approx 0,03 \text{ mm}$); \bullet : prep. 6 ($\approx 0,1 \text{ mm}$).

dat de resultaten beneden het λ -punt van helium (2,17 K) het minst worden beïnvloed door de warmtegeleiding van deze vloeistof. Zij wijzen uit, dat niet alleen de grootte, maar ook de veldafhankelijkheid van de relaxatietijd afhangt van de kristalgrootte. Zoals duidelijk zichtbaar is in figuur III-6, neemt in de hoge velden waar de relaxatietijd met een macht van H kan worden beschreven, de absolute waarde van de exponent toe, naarmate de korrelgrootte van het poeder afneemt. Tabel III-1, die voor de verschillende preparaten de bijbehorende macht van H geeft, laat zien dat de waarde van de exponent ligt tussen - 1,4 in het preparaat met de grootste kristalletjes en - 2,6 in het preparaat met de kleinste korrelgrootte.

Tabel III-1

Verband tussen korrelgrootte en veldafhankelijkheid		
preparaat	korrelgrootte	exponent
4	≈ 0,1 mm	- 2,1
5a	1 - 3 mm	- 1,4
5b	0,2 - 0,6 mm	- 1,4
5c	≈ 0,1 mm	- 1,8
5d	≈ 0,03 mm	- 2,6
6	≈ 0,1 mm	- 2,0

Het ligt in de lijn der verwachtingen, dat verdergaande verkleining van de korrelgrootte de τ vs. H grafiek nog steiler zal maken. Daarbij treedt echter een ongewenst neveneffect op. Het blijkt namelijk, dat door het fijnwrijven van het preparaat ook de relaxatietijd in lage velden wordt verkort, zoals duidelijk zichtbaar is in grafiek III-6, als men de aan de poeders 5a, 5c en 5d verkregen resultaten onderling vergelijkt. Daardoor wordt het gebied, waarin de relaxatietijd met de bovenvermelde negatieve macht van H kan worden beschreven, kleiner.

Als mogelijke oorzaken voor de daling van de relaxatietijd in lage velden bij vergruizing van het preparaat zouden kunnen worden genoemd:

- Het verbeterde warmtecontact tussen het preparaat en het heliumbad.
- Het vergroten van het oppervlak, waardoor meer ionen aan de "rand" van het kristal terecht komen en dus een andere omgeving krijgen.
- Het introduceren van roosterfouten door het kapotmaken van de kristalletjes.

Om te onderzoeken of de onder c genoemde mogelijkheid invloed heeft op de relaxatietijd is preparaat 6 bereid. De kristalwanden van dit preparaat zijn door aangroeiën ontstaan in plaats van door breuk, zoals in de preparaten 5a t/m d.

d. 18% $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. De metingen aan 18% $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ boven 4,2 K zijn gedeeltelijk uitgevoerd volgens de opwarmmethode, waarbij de resultaten beneden 8 K zijn verkregen met de laagfrequent en die boven 8 K met de hoofrequent opstelling. De beide series meetpunten sluiten onderling goed aan en geven boven 14 K vrijwel dezelfde relaxatietijden als de metingen bij vaste temperaturen. In het gehele temperatuurgebied boven 5 K zijn de relaxatietijden langer dan in het geconcentreerde zout; ze kunnen goed worden beschreven met

$$\tau_{1 \text{ kOe}}^{-1} = 1,1 \times 10^{-8} T^9 J_8(T/\theta_D) \text{ s}^{-1},$$

waarin $\theta_D = 95 \text{ K}$.

De veldafhankelijkheid bij 14 K kan niet worden beschreven met een Brons-Van Vleck relatie (1-18); een duidelijke afname van de relaxatietijd in uitwendige velden die kleiner zijn dan $\sqrt{b/C}$ is namelijk niet waargenomen.

Beneden 4 K vinden we dat de relaxatietijden dezelfde grootteorde hebben als in het geconcentreerde preparaat 3 en volgens

$\tau_{1 \text{ kOe}} \propto T^{-0,9 \pm 0,1}$ van de temperatuur afhangen.

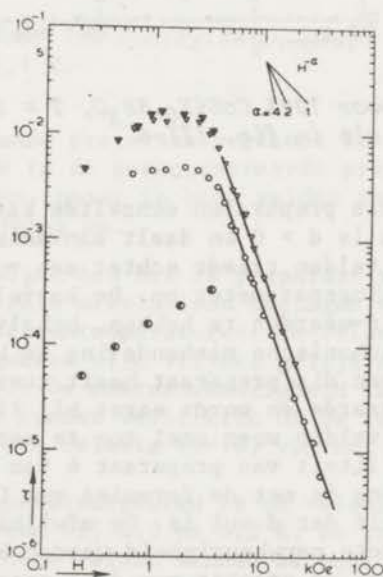


Fig. III-8. τ vs. H voor $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

18% $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, prep. 7 (poeder), \circ : $T = 4,2 \text{ K}$;

∇ : $T = 2,1 \text{ K}$; Van den Broek (33), 1:10 verdund

$\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ($H//c$ -as), \bullet : $T = 4,0 \text{ K}$; ∇ : $T = 2,0 \text{ K}$.

— : $\tau \propto H^{-2,8}$.

De aan 6 gemeten relaxatietijden zijn over het gehele gebied langzamer dan die van de preparaten 4 en 5c, die ongeveer dezelfde korrelgrootte hadden. Deze overeenstemming in de kristalafmetingen vindt men weerspiegeld in de grootte van de exponent in de veldafhankelijkheid voor deze preparaten. In velden beneden 3 kOe is de relaxatie in preparaat 6 zelfs langzamer dan in 5a, hetgeen suggereert dat roosterfouten inderdaad een belangrijk effect hebben op de relaxatie in lage velden.

Evenals in 4 het geval was treden ook in de preparaten 5 en 6 afwijkingen op van de formules van Casimir en Du Pré (1-8). Het verloop van de afwijkingsparameter d met het veld is voor alle preparaten weergegeven in figuur III-7. Men ziet dat het verband tus-

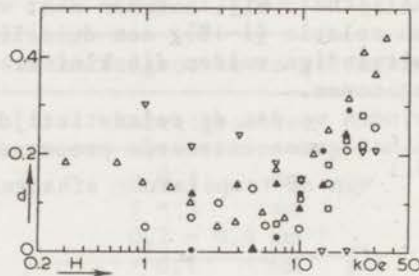


Fig. III-7. d vs. H voor 100% $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $T = 2,1 \text{ K}$.
Symbolen als in fig. III-6.

sen d en H in de meeste preparaten eenzelfde karakter vertoont. Bij de laagste velden is $d > 0$ en daalt aanvankelijk met toenemend veld. Bij nog hogere velden treedt echter een - nu veel snellere - toename van de afwijkingsparameter op. De korrelgrootte blijkt weinig invloed op de d -waarden te hebben, behalve in preparaat 5d, dat het ergste aan mechanische mishandeling is blootgesteld. De afwijkingsparameter van dit preparaat heeft tussen 1 en 5 kOe een relatief zeer grote waarde en wordt eerst bij 14 en 20 kOe vrijwel nul om in nog hogere velden weer snel toe te nemen. Tenslotte valt op, dat de susceptibiliteit van preparaat 6 van 2 tot 5 kOe zeer goed in overeenstemming is met de formules van Casimir en Du Pré (1-8), getuige het feit dat d nul is. De afwijkingsparameter kan overigens niet met grote nauwkeurigheid worden bepaald. Omdat veeleer het verloop dan de grootte van deze grootheid interessant is, is dit geen ernstig bezwaar.

Uit de aan geconcentreerd cobaltfluosilicaat verkregen resultaten moet worden geconcludeerd, dat de waargenomen relaxatie niet die van de geïsoleerde cobaltionen voorstelt, waarop de in hoofdstuk I genoemde theorieën van toepassing zijn. Daarom zijn ook metingen verricht aan twee verdunde preparaten waarin de Co^{2+} -ionen gedeeltelijk zijn vervangen door Zn^{2+} -ionen.

De veldafhankelijkheid van de relaxatietijd is gemeten bij 2,1 en 4,2 K (fig. III-8). Bij beide temperaturen blijkt de relaxatietijd tussen 0,6 en 3 kOe nauwelijks van het veld afhankelijk te zijn. In velden boven 4 kOe kan de relaxatietijd goed worden beschreven met

$$\tau^{-1} = 1,6 T^{1,0} H^{2,8} \text{ s}^{-1} \quad (\text{H in kOe})$$

en heeft dus een sterkere veldafhankelijkheid dan een poeder van het geconcentreerde zout met dezelfde korrelgrootte.

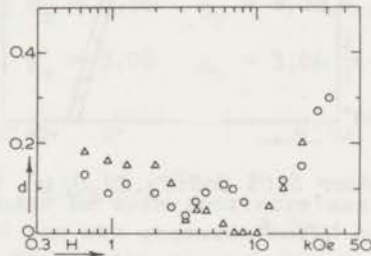


Fig. III-9. d vs. H voor 18% $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, prep. 7; \circ : $T = 4,2$ K; Δ : $T = 2,1$ K.

Ook in dit verdunde preparaat vertoont de afwijkingparameter hetzelfde verloop als in de geconcentreerde preparaten. Zoals figuur III-9 laat zien treedt in hoge velden zowel bij 2,1 als bij 4,2 K een sterke stijging op.

e. 5,0% $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Aan het 5% preparaat zijn wegens de geringe magnetische sterkte uitsluitend metingen verricht bij enkele vaste waterstof- en heliumtemperaturen. De relaxatietijden in het waterstoftemperatuurgebied zijn vrijwel gelijk aan die in het 18% preparaat (fig. III-1). De meetnauwkeurigheid in lage velden is niet toereikend om te kunnen verifiëren of de relaxatietijd volgens een Brons-Van Vleck relatie (1-18) van het uitwendige veld afhangt.

In het heliumtemperatuurgebied is de veldafhankelijkheid van de relaxatietijd gemeten bij 2,1 en 4,2 K. De resultaten vindt men in figuur III-10. In hoge velden vinden we weer een steil verloop van τ met het veld. De relaxatietijden worden dan goed beschreven met

$$\tau^{-1} = 0,32 T^{1,0} H^{3,6} \text{ s}^{-1} \quad (\text{H in kOe}).$$

Het blijkt dus dat verdergaande verdunning van 18 naar 5% wederom de macht volgens welke de relaxatietijd van het veld afhangt ver-groot bij dezelfde korrelgrootte en dicht bij de theoretische waar-de -4 brengt.

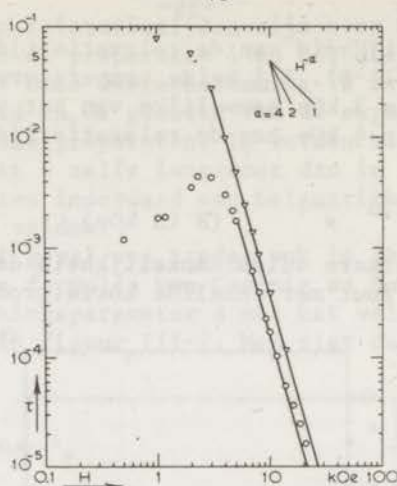


Fig. III-10. τ vs. H voor 5,0% $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; \circ : $T = 4,2$ K; ∇ : $T = 2,7$ K.
 — : $\tau \propto H^{-3,6}$.

f. De b/C -waarden. Van verschillende preparaten is de grootheid b/C bepaald uit de adiabatise susceptibiliteit (par. 1.3). De resultaten vindt men in tabel III-2. Alle waarden zijn gecorrigeerd voor afwijkingen van de wet van Curie volgens formule (1-13).

Tabel III-2

b/C-waarden van $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
preparaat	b/C (in 10^4Oe^2)
3. H// c-as	26 \pm 1
H \perp c-as	200 \pm 10
4. poeder 100%	53,5 \pm 1,5
7. poeder 18%	6,3 \pm 0,3
8. poeder 5%	4,9 \pm 0,4

3.2 COBALTTUTTON-ZOUTEN

3.2.1 Kristalstructuur en grondtoestand

De cobalttutton-zouten, waartoe de in deze paragraaf besproken stoffen behoren, vormen monokliene kristallen (37, 38). In het geconcentreerde cobalttutton-zout bevat de eenheidscel twee niet-equivalente cobaltionen, die beide omgeven zijn door een octaëder van watermoleculen. Het hierdoor opgewekte kristalveld is vrijwel tetragonaal (32). Door de gezamenlijke invloed van kristalveld en spin-baankoppeling is de grondtoestand een Kramers-douplet, dat

evenals in verdund cobaltfluosilicaat enkele honderden graden lager ligt dan het eerstvolgende niveau.

De overeenkomstige zinkverbindingen zijn isomorf met de cobaltzouten, zodat we mogen veronderstellen, dat het kristalveld en dus ook de ligging van de energieniveaus in met zink verdunde cobalttutton-zouten weinig zullen afwijken van die in geconcentreerde zouten. Uit electronspinresonantiemetingen (32) volgt voor de g-waarden langs de kristalveldassen in met Zn^{2+} -ionen verdunde zouten:

$$CoK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O \quad : \quad g_x = 2,50 \quad g_y = 3,35 \quad g_z = 6,56 ;$$

$$Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O : \quad g_x = 3,06 \quad g_y = 3,06 \quad g_z = 6,45 .$$

3.2.2 Preparaten

Het onderzoek naar de spin-roosterrelaxatie van cobalttuttonzouten is uitgevoerd aan een geconcentreerd en twee verdunde poederpreparaten. Deze preparaten zijn verkregen door fijnrijven van grote eenkristallen. Ze zijn niet uit chemicaliën van buitengewoon hoge zuiverheid bereid en hebben de volgende chemische samenstelling:

1. $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$,
2. $Co_x Zn_{1-x} K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, waarin $x = 0,077$; dit preparaat wordt in het vervolg aangeduid als 7,7% $CoK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$,
3. $Co_x Zn_{1-x} (NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, waarin $x = 0,017$
(1,7% $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$).

De korrelgrootte van alle preparaten was van de orde van 0,1 mm.

3.2.3 Experimentele resultaten

a. Inleiding. Verscheidene auteurs maken melding van spin-roosterrelaxatiemetingen aan cobalttuttonzouten. Haseda (39) vond bij metingen in het heliumtemperatuurgebied aan cobalt-ammoniumtutton-zout, dat de relaxatietijd in velden tot 1 kOe afnam met stijgend veld, zoals de theorie voorspelt. Zijn bevindingen werden weliswaar bevestigd door metingen van Van den Broek (33), doch deze toonden tevens aan dat in hogere velden weer een toename van de relaxatietijd optrad. Metingen aan verdunde preparaten gaven soortgelijke resultaten. Bölger (40), die de relaxatie onderzocht met een resonantietechniek, verkreeg dezelfde resultaten als Van den Broek en suggereerde reeds, dat het relaxatieproces zou kunnen worden beïnvloed door onzuiverheden.

Verstelle (47) bestudeerde de spin-roosterrelaxatie bij waterstoftemperaturen. Combinatie van zijn resultaten met die van Van

den Broek leidden hem tot de veronderstelling, dat er in dit zout een Orbach-proces optreedt via een niveau dat slechts 85 K boven de grondtoestand ligt (42).

De Vries (25) onderzocht een aantal eenkristalpreparaten. Hij vond lange relaxatietijden in het heliumtemperatuurgebied. Ook zijn metingen, die alle in lage velden zijn gedaan, wijzen op de aanwezigheid van onzuiverheden in de preparaten.

Door Poolman e.a. (43) zijn metingen verricht aan een eenkristal van cobalt-caesiumtutton-zout. Het is niet mogelijk hieraan conclusies te verbinden over de spin-roosterrelaxatietijd van de cobaltionen, maar wel bleek een duidelijk waarneembaar rooster-bad-relaxatieproces op te treden.

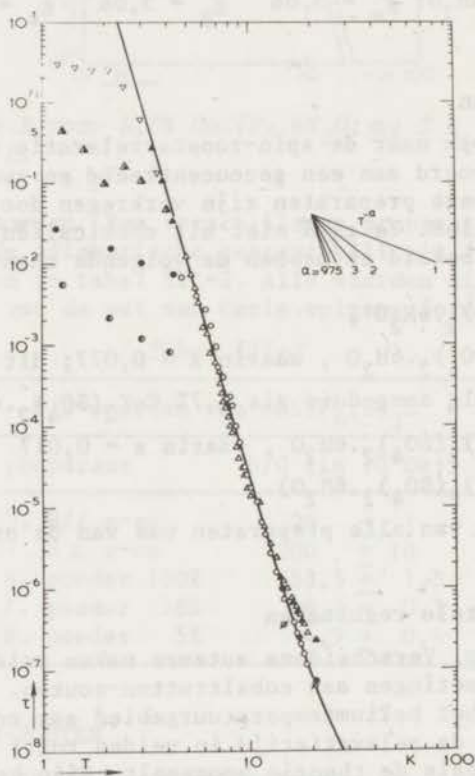


Fig. III-11. τ vs. T voor cobalttutton-zouten.

100% $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (poeder), ● en ○: $H = 1$ kOe;
 ●: Van den Broek (33), $H = 900$ Oe; φ: Verstelle (41),
 $H = 1$ kOe; 7,7% $\text{CoK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (poeder), ▲ en △: $H =$
 1 kOe; ▽: $H = 300$ Oe; ▲: Van den Broek (33), 1:14,5
 verdund $\text{CoK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $H = 900$ Oe.
 —: $\tau \propto T^{-2} J_8^{-1} (T/\theta_D)$.

Wharmby en Gill (44) toonden tenslotte met behulp van een resonantietechniek aan, dat een veldafhankelijkheid zoals die in verdunde zouten door Van den Broek is gevonden, kan worden veroorzaakt door een kleine concentratie nikkeliionen en dat in niet verontreinigd, verdund cobalt-ammoniumtutton-zout in het heliumtemperatuurgebied de theoretische voorspelling voor het directe proces dicht wordt benaderd.

b. Raman-relaxatiegebied. Het temperatuurgebied waarin de relaxatie van cobalt-ammoniumtutton-zout is onderzocht, strekt zich uit van ongeveer 1 tot 20 K. De resultaten zijn samengevat in figuur III-11. De meetpunten die met open cirkels zijn aangegeven, zijn verkregen door meting van de susceptibiliteit tijdens de opwarming van het preparaat volgens de in paragraaf 2.5 besproken methode. Berekening van de bij deze meetpunten behorende temperatuur met de wet van Curie geeft een goede aansluiting met de metingen bij vaste waterstoftemperaturen; de zo gevonden relatie tussen τ en T kan boven 6 K worden beschreven met

$$\tau_{1 \text{ kOe}}^{-1} = 1,2 \times 10^{-9} T^9 J_8 (T/\theta_D)^{-1} \text{ s}^{-1},$$

waarin $\theta_D = 180 \text{ K}$.

Tevens is bij 14,2 K de relatie tussen de relaxatietijd en het uitwendige veld bepaald. Figuur III-12 laat zien, dat de resultaten ongeveer kunnen worden beschreven met een Brons-Van Vleck afhankelijkheid:

$$\tau_{14,2 \text{ K}} = 0,64 \times 10^{-6} \frac{b + CH^2}{b + pCH^2} \text{ s}$$

met $b/C = 17,3 \times 10^4 \text{ Oe}^2$ en $p = 0,6$

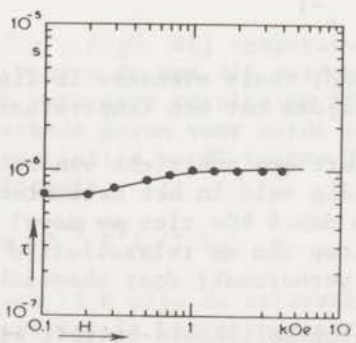


Fig. III-12. τ vs. H voor 100% $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (poeder), $T = 14,2 \text{ K}$.

— : $\tau \propto (b+CH^2)/(b+pCH^2)$.

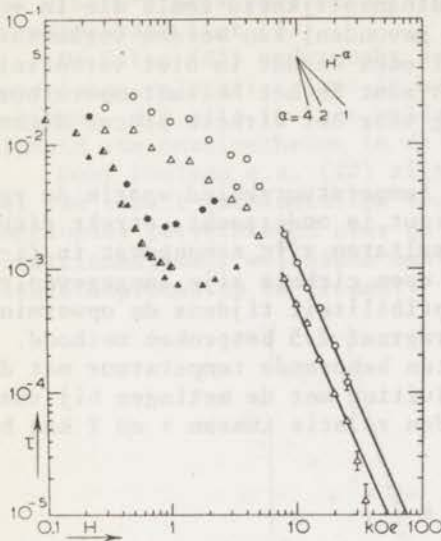


Fig. III-13 τ vs. H voor 100% $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (poeder);
 ○ : $T=2,1\text{K}$; △ : $T=4,2\text{K}$; Van den Broek (33) ● : $T=2,1\text{K}$; ▲ : $T=4,2\text{K}$;
 Haseda (39) △ : $T=4,2\text{K}$.
 — : $\tau \propto H^{-2,3}$

De door Verstelle (47) bij 14,5 en 20,5 K gevonden relaxatietijden zijn eveneens in figuur III-11 aangegeven. Rekening houdende met het feit dat de relaxatietijd bij 14,5 K buiten zijn meetgebied lag en door extrapolatie is verkregen, is de overeenstemming goed te noemen.

c. Relaxatie in het heliumtemperatuurgebied. Beneden 5 K is de relaxatietijd in een veld van 1 kOe veel minder temperatuurafhankelijk en wordt gegeven door

$$\tau_{1\text{kOe}}^{-1} = 32 T^{1,0} \text{ s}^{-1}.$$

Van den Broek (33) vond, zoals eveneens in figuur III-11 aangegeven, aanzienlijk kortere tijden met een temperatuurafhankelijkheid volgens $T^{-1,7}$.

Figuur III-13 geeft een overzicht van het verband tussen relaxatietijd en uitwendig veld in het heliumtemperatuurgebied. In velden die lager zijn dan 4 kOe zien we zowel bij 2,1 als bij 4,2 K een onregelmatig verloop van de relaxatietijd met het veld, dat zonder twijfel wordt veroorzaakt door chemische verontreinigingen in het preparaat.

Ook wat de veldafhankelijkheid betreft zijn de resultaten verschillend van die van Van den Broek, die eveneens in figuur III-13 zijn weergegeven. De door hem gevonden tijden zijn duidelijk korter en hebben evenals de door ons onderzochte cobaltfluosilicaatpreparaten 1 en 2 een minimum in de relaxatietijd, dat hier echter bij

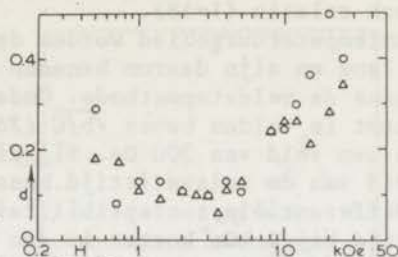


Fig. III-14. d vs. H voor 100% $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (poeder);
 \circ : $T = 2,1$ K; Δ : $T = 4,2$ K.

een wat lager veld optreedt. Deze snelle relaxatietijden kunnen worden veroorzaakt door een kleine concentratie nikkellionen in het preparaat (44, 45).

In velden boven 8 kOe kan het verband tussen relaxatietijd en uitwendig veld redelijk goed worden beschreven met

$$\tau^{-1} = 1,7T^{1,2}H^{2,3} \text{ s}^{-1} \quad (H \text{ in kOe}).$$

Evenals dat in cobaltfluosilicaat het geval was, kan de susceptibiliteit niet goed worden beschreven met de formules van Casimir en Du Pré (1-8). Figuur III-14 laat zien dat de afwijkingen ook nu weer toenemen in hoge velden.

De resultaten van de metingen aan cobalt-ammoniumtutton-zout vertonen dus in hun veldafhankelijkheid sterke gelijkenis met die aan cobaltfluosilicaat. In poederpreparaten van beide stoffen met ongeveer gelijke korrelgrootte heeft de relaxatietijd nagenoeg dezelfde veldafhankelijkheid. Om na te gaan of deze overeenkomst in verdunde preparaten blijft bestaan, is een tweetal preparaten onderzocht waarin de cobaltionen gedeeltelijk door zinkionen zijn vervangen.

d. 7,7% $\text{CoK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Bij temperaturen boven 5 K bestaat er grote overeenkomst tussen de aan dit verdunde en aan het geconcentreerde tutton-zout verkregen resultaten (fig. III-11). Metingen volgens de opwarmmethode geven voor beide stoffen vrijwel identieke resultaten. De relaxatietijd wordt tussen 3,5 en 12 K dan ook goed beschreven met de formule:

$$\tau_{1 \text{ kOe}}^{-1} = 1,2 \times 10^{-9} T^9 J_8(T/\theta_D) \text{ s}^{-1}$$

met $\theta_D = 180$ K. Boven 12 K zijn de relaxatietijden in het verdunde zout enigszins langer dan in het geconcentreerde, hetgeen wordt bevestigd door metingen bij vaste temperaturen in het waterstof-temperatuurgebied.

Bij 14,2 K is de relaxatietijd tussen 0,3 en 4 kOe binnen de meetnauwkeurigheid constant en kan dus niet worden beschreven met

een Brons-Van Vleck relatie (1-18).

In het heliumtemperatuurgebied worden de relaxatietijden in lage velden zeer lang en zijn daarom beneden 3,6 K vrijwel allemaal bepaald volgens de veldstapmethode. Omdat de gevoeligheid van deze methode afneemt in velden boven $\sqrt{b/C}$ (25) zijn de relaxatietijden gemeten in een veld van 300 Oe. Bij dit veld is de temperatuurafhankelijkheid van de relaxatietijd beneden 2 K zeer gering. Metingen van de differentiële susceptibiliteit bij 3,4 K tonen aan, dat de relaxatietijd bij 1 kOe korter is dan bij 300 Oe. Dit is eveneens bij 2,1 K het geval, zoals blijkt uit figuur III-15, die laat zien hoe de relaxatietijd wordt beïnvloed door het uitwendige veld. Boven 300 Oe neemt de relaxatietijd monotoon af met stijgend veld en is vooral in lage velden belangrijk langer dan de door Van den Broek (33) gemeten waarden. Bij 4,2 K is de relaxatietijd in velden beneden 1,5 kOe maar weinig afhankelijk van het veld. Evenmin als bij 2,1 K zijn er nog invloeden merkbaar van verontreinigingen, die hun stempel hebben gedrukt op de resultaten van Van den Broek. De veldafhankelijkheden zijn niet precies gelijk bij de twee temperaturen; boven 2 kOe kunnen de resultaten van onze me-

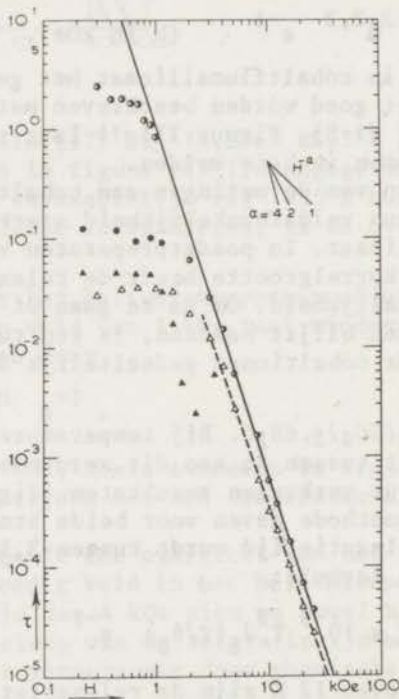


Fig. III-15. τ vs. H voor 7,7% $\text{CoK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (poeder); \circ : $T = 2,1$ K; Δ : $T = 4,2$ K; Van den Broek (33), \bullet : $T = 2,0$ K; \blacktriangle : $T = 4,0$ K.
 -- : $\tau \propto H^{-3,0}$; — : $\tau \propto H^{-3,2}$.

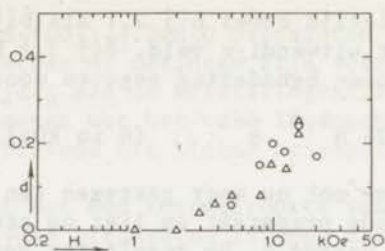


Fig. III-16. d vs. H voor 7,7% $\text{CoK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (poeder) \circ : $T = 2,1$ K; Δ : $T = 4,2$ K.

tingen worden beschreven met

$$\tau_{2,1 \text{ K}}^{-1} = 0,95 H^{3,2} \text{ s}^{-1} \quad (H \text{ in kOe}) \text{ en}$$

$$\tau_{4,2 \text{ K}}^{-1} = 2,9 H^{3,0} \text{ s}^{-1} \quad (H \text{ in kOe}) .$$

De exponent van H is dus toegenomen in vergelijking met die in het geconcentreerde zout, zodat ook in dit opzicht de overeenkomst met cobaltfluosilicaat blijft bestaan.

Figuur III-16 laat zien in welke mate de differentiële susceptibiliteit in een uitwendig magnetisch veld afwijkt van de formules van Casimir en Du Pré (1-8). Ook hier is duidelijk zichtbaar dat de afwijkingsparameter d in hoge velden toeneemt.

e. 1,7% $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ook van dit meest verdunde zout in deze serie is de veldafhankelijkheid bij 2,1 en 4,2 K bestudeerd (figuur III-17). Bij 2,1 K vindt men wederom in lage velden lange relaxatietijden. Wegens de geringe gevoeligheid van de stapveldmethode kunnen deze lange tijden niet worden gemeten. In hoge velden

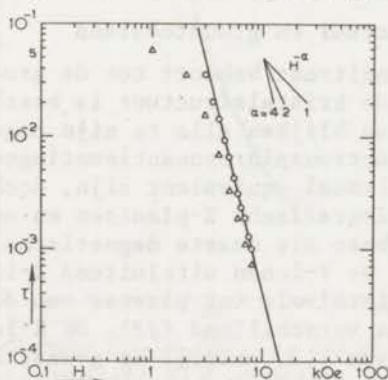


Fig. III-17. τ vs. H voor 1,7% $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (poeder); \circ : $T = 2,1$ K; Δ : $T = 4,2$ K.
—: $\tau \propto H^{-4,0}$.

daalt de relaxatietijd zowel bij 2,1 als bij 4,2 K wederom snel bij toeneming van het uitwendige veld. Bij 2,1 K wordt de relaxatietijd boven 5 kOe in goede benadering gegeven door

$$\tau_{2,1 K}^{-1} = 0,24 H^{4,0} s^{-1} \quad (H \text{ in kOe}).$$

De exponent is dus ook nu weer gestegen ten opzichte van die voor het minder verdunde preparaat en ligt nu zeer dichtbij de theoretisch voorspelde waarde 4. De resultaten van de metingen bij 4,2 K zijn minder nauwkeurig. Hieruit zou een $H^{-3,5}$ -afhankelijkheid volgen voor de relaxatietijd.

f. *b/C-waarden.* Voor de drie verschillende preparaten is de verhouding b/C berekend uit de adiabatische susceptibiliteit bij een aantal heliumtemperaturen. Tabel III-3 geeft de resultaten, die zijn gecorrigeerd voor afwijkingen van de wet van Curie volgens (1-13).

Tabel III-3

b/C-waarden van cobalttutton-zouten	
preparaat	b/C (in $10^4 Oe^2$)
100 % $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$17,3 \pm 0,3$
7,7% $CoK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	13 ± 2
1,7% $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$7,6 \pm 0,3$

3.3 COBALT-LANTHAANNITRAAT

3.3.1 Kristalstructuur en grondtoestand

Cobalt-lanthaannittraat behoort tot de groep van isomorfe dubbel-nitraten, waarvan de kristalstructuur is beschreven door Zalkin e.a. (46). De cobaltionen blijken alle te zijn omgeven door octaëders van watermoleculen. Electronspinresonantiemetingen (47) wijzen uit, dat deze ionen niet allemaal equivalent zijn, doch dat twee derde zich bevindt op kristallografische X-plaatsen en een derde op Y-plaatsen zit. De X-ionen hebben als naaste magnetische buren drie Y-ionen en een X-ion, terwijl de Y-ionen uitsluitend X-ionen als naaste buren hebben. Ook het kristalveld ter plaatse van de cobaltionen op de X-resp. Y-plaatsen is verschillend (48). De X-ionen hebben een vrijwel isotrope g -waarde van 4,3, terwijl de g -waarden van de Y-ionen, die axiale symmetrie hebben met betrekking tot de kristallografische c -as, sterk anisotroop zijn: $g_{\parallel} = 7,36$ en $g_{\perp} = 2,34$. Uit magnetisatiemetingen (49) blijkt, dat het kristal macroscopisch beschreven wordt met de g -waarden: $g_{\parallel} = 2,44$ en $g_{\perp} = 1,64$.

3.3.2 Preparaten

De volgende $\text{Co}_3\text{La}_2(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ preparaten zijn onderzocht:

1. Een eenkristal, waaraan de metingen zijn verricht met het magnetische veld evenwijdig aan de kristallografische *c*-as.
 2. Een eenkristal, gemeten met het veld loodrecht op de *c*-as.
 3. Een preparaat dat bestond uit kleine kristalletjes van circa 2 mm diameter.
 4. Een poederpreparaat met een korrelgrootte van ongeveer 0,1 mm.
- Bij de bereiding van deze preparaten is geen aandacht geschonken aan buitengewone zuiverheid van de chemicaliën.

3.3.3 Experimentele resultaten

a. Raman-relaxatiegebied. De metingen aan cobalt-lanthaantriatraat boven 4,2 K zijn uitgevoerd aan preparaat 3. De relaxatietijden tussen 4,2 en 14 K zijn verkregen uit metingen van de susceptibiliteit tijdens het opwarmen vanaf 4,2 K. Om de temperatuur

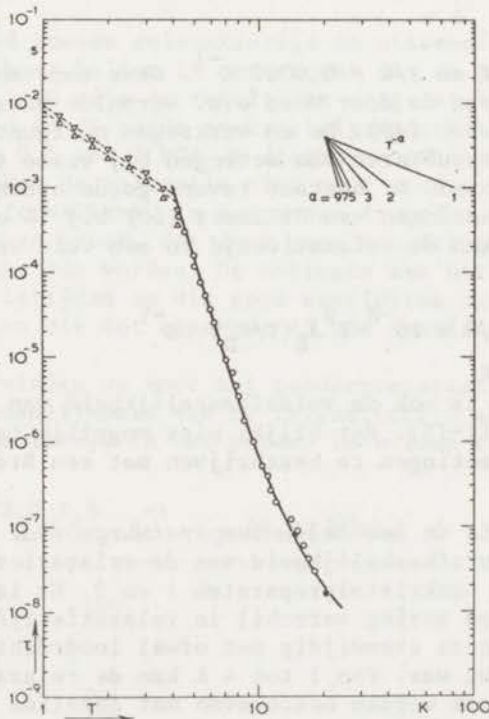


Fig. III-18. τ vs. T voor $\text{Co}_3\text{La}_2(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $H = 1 \text{ kOe}$.
 Δ : $H \perp c$ -as; ∇ : $H \parallel c$ -as; \circ : kleine kristalletjes;
 \bullet : Hillaert (50), kleine kristalletjes.
 —: $\tau \propto T^{-9} J_8^{-1} (T/\theta_D)$; - - : $\tau \propto T^{-1,8}$.

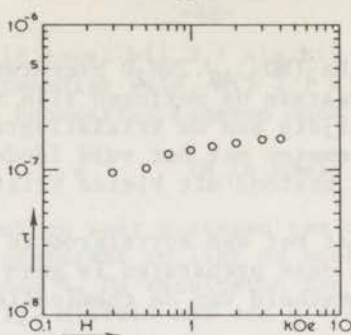


Fig. III-19. τ vs. H voor $\text{Co}_3\text{La}_2(\text{NO}_3)_7 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, (kleine kristalletjes), $T = 14,2$ K.

in dit gebied te berekenen is gebruik gemaakt van de relatie

$$\chi_0 = \frac{C}{T - \theta} + \gamma$$

met $\theta = -0,24$ K en $\gamma/C = 0,0062$ K⁻¹. Deze constanten zijn berekend door middeling van de door Mess e.a. vermelde waarden voor γ , θ en C in een eenkristal (49). De zo verkregen meetpunten sluiten redelijk aan op de resultaten van metingen bij vaste temperaturen in het waterstofgebied. Er bestaat tevens goede overeenstemming met de uitkomsten van metingen van Hillaert (50) bij 14 en 20 K (fig. III-18). Boven 5 K kan de relaxatietijd in een veld van 1 kOe worden beschreven met

$$\tau_{1 \text{ kOe}}^{-1} = 9,0 \times 10^{-8} T^9 J_8(T/\theta_D) \text{ s}^{-1}$$

waarin $\theta_D = 80$ K.

Bij 14,2 K is ook de veldafhankelijkheid van de relaxatietijd bepaald (fig. III-19). Het blijkt niet mogelijk te zijn de resultaten van deze metingen te beschrijven met een Brons-Van Vleck relatie (1-18).

b. Relaxatie in het heliumtemperatuurgebied. Tussen 1 en 4,2 K is de temperatuurafhankelijkheid van de relaxatietijd bepaald uit metingen aan de eenkristalpreparaten 1 en 2. Er is in een veld van 1 kOe slechts een gering verschil in relaxatietijd tussen kristallen waarvan de c -as evenwijdig met ofwel loodrecht op het uitwendige veld gericht was. Van 1 tot 4 K kan de relaxatietijd van beide preparaten dan ook worden beschreven met dezelfde macht van de temperatuur:

$$\tau_{1 \text{ kOe}}^{-1} = 1,0 \times 10^2 T^{1,8} \text{ s}^{-1} \quad (\text{H} // \text{c-as})$$

$$\text{en } \tau_{1 \text{ kOe}}^{-1} = 1,2 \times 10^2 T^{1,8} \text{ s}^{-1} \quad (\text{H} \perp \text{c-as}).$$

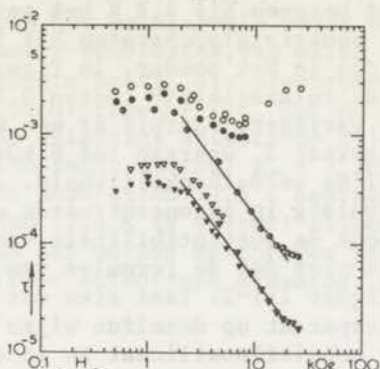


Fig. III-20. τ vs. H voor $\text{Co}_3\text{La}_2(\text{NO}_3)_7 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.
 $H \parallel c$ -as, \circ : $T = 2,0$ K; ∇ : $T = 4,2$ K; $H \perp c$ -as,
 \bullet : $T = 2,0$ K; \blacktriangledown : $T = 4,2$ K; poeder, \odot : $T = 2,1$ K;
 ∇ : $T = 4,2$ K.
 —: $\tau \propto H^{-1,3}$.

Het verband tussen relaxatietijd en uitwendig veld bij temperaturen van vloeibaar helium is onderzocht aan de preparaten 1, 2 en 4. In figuur III-20 zijn de resultaten uitgezet. Ze laten zien, dat de relaxatietijd in de beide eenkristalpreparaten bij 4,2 K vrijwel constant is van 0,5 tot 2 kOe en daarboven afneemt volgens $H^{-1,3}$. In hoge velden kan de relaxatie niet meer worden beschreven met het Casimir-Du Pré formalisme. In preparaat 1 worden de afwijkingen boven 6 kOe zelfs zo groot, dat daar geen schatting van de relaxatietijd meer gemaakt kon worden. De metingen aan het poederpreparaat leveren relaxatietijden op die goed aansluiten op die aan preparaat 2 zijn gemeten en die tot ongeveer 15 kOe dezelfde $H^{-1,3}$ afhankelijkheid hebben.

Bij 2,1 K vinden we voor het poederpreparaat boven 2 kOe dezelfde veldafhankelijkheid van de relaxatietijd als bij 4,2 K. We kunnen de relaxatietijd in het poeder in velden tussen 2 en 20 kOe beschrijven met

$$\tau^{-1} = 58 T^{2,0} H^{1,3} \text{ s}^{-1} \quad (H \text{ in kOe}).$$

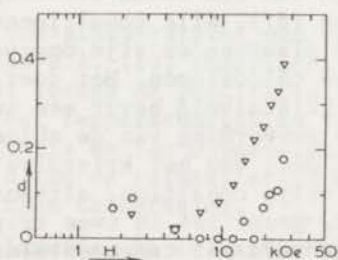


Fig. III-21. d vs. H voor $\text{Co}_3\text{La}_2(\text{NO}_3)_7 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (poeder)
 \circ : $T = 2,1$ K; ∇ : $T = 4,2$ K.

In tegenstelling tot hetgeen bij 4,2 K het geval was, zijn de relaxatietijden in de eenkristalpreparaten bij 2,1 K in hoge velden aanzienlijk langer dan in het poeder. In figuur III-20 ziet men, dat in preparaat 1 de relaxatietijd tussen 0,5 en 20 kOe minder dan een factor drie varieert, waarbij er een minimum optreedt bij ongeveer 7 kOe. Preparaat 2, waaraan tot 8 kOe is gemeten, vertoont ongeveer dezelfde veldafhankelijkheid.

Zoals dat veelvuldig in geconcentreerde cobaltzouten blijkt voor te komen, kan ook de susceptibiliteit van cobalt-lanthaantraat in hoge velden niet met de formules van Casimir en Du Pré worden beschreven. Figuur III-21 laat zien dat de afwijkingparameter van een poederpreparaat op dezelfde wijze van het uitwendige veld afhangt als in cobaltfluosilicaat en in de cobalttuttonzouten. Het valt op dat de d-waarde in hoge velden bij 4,2 K aanzienlijk groter is dan bij 2,1 K.

c. *b/C-waarden*. Van zowel de beide eenkristalpreparaten als van het poeder is de grootte b/C bepaald. Deze blijkt enigszins van de temperatuur afhankelijk te zijn en is daarom gecorrigeerd voor afwijkingen van de wet van Curie volgens (1-13). De gecorrigeerde waarden zijn opgenomen in tabel III-4.

Tabel III-4

b/C-waarden van $\text{Co}_3\text{La}_2(\text{NO}_3)_{12}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$	
preparaat	b/C (in 10^4Oe^2)
eenkristal H \perp c-as	87 ± 2
eenkristal H // c-as	44 ± 1
poeder	73 ± 3

3.4 COBALT-CAESIUMCHLORIDE

3.4.1 Kristalstructuur en grondtoestand

CoCs_3Cl_5 is een verbinding waarin de cobaltionen zijn gerangschikt op de hoekpunten van een kubus die enigszins is uitgerekt langs een van de ribben (57). Alle cobaltionen bevinden zich op magnetisch equivalente plaatsen en zijn omgeven door een bijna regelmatig viervlak van chloorionen. Het door deze chloorionen veroorzaakte kubische kristalveld bevat een tetragonale verstoring tengevolge van de vervorming van de chloortetraëder.

Door het kubische deel van het kristalveld wordt de $^4\text{F}_{9/2}$ grondtoestand van het vrije cobaltion, althans voorzover het de baanontaarding betreft, gesplitst in twee tripletten en een singuleet. Omdat dit kubische veld het tegengestelde teken heeft van dat in cobaltfluosilicaat en de cobalttuttonzouten ligt ditmaal het baansinguleet het laagst (52). Door de spin-baankoppeling en de te-

tragonale component van het kristalveld wordt deze grondtoestand gesplitst in twee Kramers-doubletten, van welke het $S_z = \pm 3/2$ -doublet de laagste energie heeft. Uit electronspinresonantiemetingen (53) aan cobalt-caesiumchloride blijkt, dat de g-waarden voor deze vier niveaus enigszins anisotroop zijn (evenwijdig met de c-as : $g_{\parallel} = 2,40$ en loodrecht daarop: $g_{\perp} = 2,30$) en dat de nulveld-splitsing tussen beide doubletten 12,4 K bedraagt. Bij temperaturen die veel lager zijn dan 12,4 K is vrijwel alleen het $S_z = \pm 3/2$ -doublet bezet; dit kan dan worden beschreven met een effectieve spin $S' = 1/2$ en een zeer anisotrope g-waarde: $g_{\parallel} = 7,20$ en $g_{\perp} = 0,00$.

3.4.2 Preparaten

Het grootste deel van de onderzoeken aan cobalt-caesiumchloride is uitgevoerd aan twee preparaten. Het ene is een eenkristalpreparaat van ongeveer $9 \times 7 \times 4$ mm, dat is onderzocht met het uitwendige magnetische veld evenwijdig aan de kristallografische c-as. Het is uitgekristalliseerd uit een oplossing van cobalt- en caesiumchloride, beide van Merck pro analysi chemicaliën. Het andere preparaat is een poeder dat is verkregen door fijnwrijven van een eenkristal uit dezelfde oplossing als het bovengenoemde preparaat. De korrelgrootte van dit poeder bedroeg circa 0,1 mm.

Om te onderzoeken of de meetresultaten misschien zijn beïnvloed door de aanwezigheid van chemische verontreinigingen in de preparaten zijn ook metingen verricht aan een eenkristal en een poederpreparaat van zeer zuiver CoCs_3Cl_5 , dat is uitgekristalliseerd uit een oplossing van CsCl (Merck Suprapur) en CoCl_2 . Het CoCl_2 is bereid uit zoutzuur (Merck Suprapur) en spectroscopisch zuiver cobalt (Johnson and Matthey Chemicals). De hiermee verkregen resultaten stemmen binnen de meetnauwkeurigheid overeen met die aan de eerdergenoemde preparaten. In het vervolg zal daarom geen onderscheid worden gemaakt tussen de preparaten van verschillende chemische zuiverheid.

3.4.3 Experimentele resultaten

a. Inleiding. De energieoverdracht van rooster naar spinsysteem in CoCs_3Cl_5 is door Mess e.a. (54) onderzocht bij temperaturen beneden 1 K. Hij vermeldt tevens de resultaten van relaxatiemetingen aan een eenkristal in het temperatuurgebied tussen 1 en 4,2 K, die zijn uitgevoerd door Curtis en Van Duyneveldt. De onverwachte temperatuurafhankelijkheid van de relaxatietijd boven 1 K was voor ons aanleiding de metingen te herhalen.

b. Spin-roosterrelaxatie. De relaxatietijden in het heliumtemperatuurgebied die volgen uit onze metingen aan een eenkristal stemmen nauwkeurig overeen met de uitkomsten van de reeds genoemde

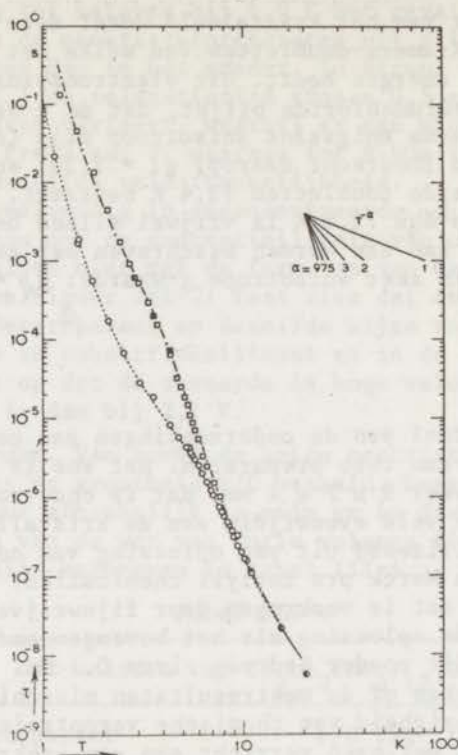


Fig. III-22. τ vs. T voor CoCs_3Cl_5 , $H = 1$ kOe.
 \square : $H//c\text{-as}$; \blacksquare : Mess e.a. (54), $H//c\text{-as}$;
 \circ : poeder; \bullet : Hillaert (50), (poeder).
 --- en -.-: zie hoofdstuk 4.

metingen van Curtis en Van Duynveldt. Figuur III-22 laat zien dat beneden 4 K de relaxatietijd in een veld van 1 kOe kan worden beschreven met

$$\tau_{1 \text{ kOe}} = 0,46T^{-6,2} \text{ s.}$$

De meetpunten tussen 4,2 en 11 K zijn verkregen door meting van de susceptibiliteit tijdens opwarmen van het preparaat. De statische susceptibiliteit voldoet niet aan de wet van Curie; daarom is de temperatuur van de met de opwarmmethode verkregen punten berekend met de relatie (55) $\chi^\alpha(1-\alpha/T)/T$ waarin α gelijk blijkt te zijn aan -1,8 K. Boven 4 K is de relaxatietijd aanvankelijk ongeveer evenredig met T^{-7} . Met stijgende temperatuur wordt echter de τ vs. T grafiek geleidelijk minder steil.

Van het eenkristalpreparaat is bij 2,1 en 4,2 K de veldafhankelijkheid van de relaxatietijd bepaald in velden tot 8 kOe (fig. III-23). Bij beide temperaturen neemt τ aanvankelijk toe met stijgend

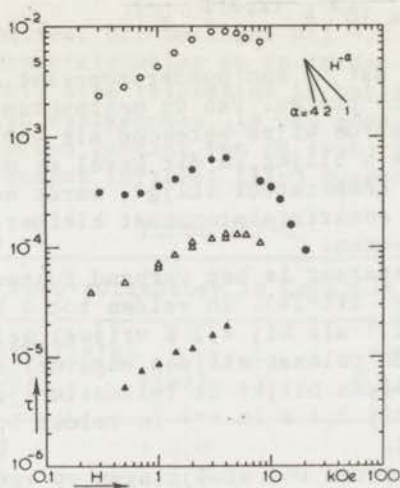


Fig. III-23. τ vs. H voor CoCs_3Cl_5 .
 poeder, \bullet : $T = 2,1$ K; \blacktriangle : $T = 4,2$ K; $H \parallel c$ -as,
 \circ : $T = 2,1$ K; \triangle : $T = 4,2$ K.

magneetveld om boven 4 kOe weer geleidelijk te dalen. Het optredende relaxatieproces is bij alle velden in goede overeenstemming met de formules van Casimir en Du Pré (1-8) dus $d = 0$.

De relaxatie in een poederpreparaat vindt bij heliumtemperaturen in lage velden belangrijk sneller plaats dan in een eenkristal. De resultaten van de metingen aan het poederpreparaat zijn eveneens in figuur III-22 aangegeven. Tussen 1 en 4 K kan de relaxatietijd niet worden beschreven met een macht van de temperatuur, maar wanneer men $\log \tau$ tegen $1/T$ uitzet (fig. III-24), blijken de meetpunten op een rechte lijn te liggen. Er geldt:

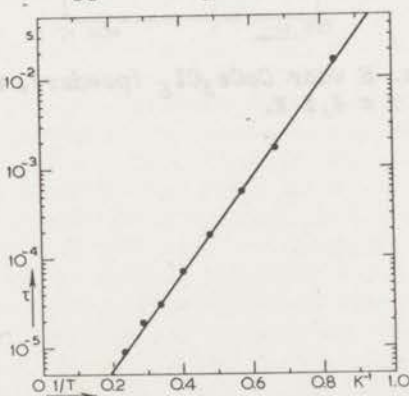


Fig. III-24. τ vs. $1/T$ voor CoCs_3Cl_5 (poeder) $H = 1$ kOe.
 —: $\tau \propto \exp(12,3/T)$.

$$\tau_1^{-1} \text{ kOe} = 1,95 \times 10^5 e^{-12,3/T} \text{ s}^{-1},$$

hetgeen erop wijst, dat in een poederpreparaat de relaxatie plaatsvindt door het Orbach-proces. Van de meetpunten boven 4,2 K zijn de temperaturen op dezelfde wijze berekend als voor het eenkristalpreparaat. De constante α blijkt in dit geval de waarde + 0,8 K te hebben. Naarmate de temperatuur stijgt, wordt het verschil in relaxatietijd met het eenkristalpreparaat kleiner en bij circa 10 K is het vrijwel verdwenen.

Ook aan dit preparaat is het verband tussen relaxatietijd en veld onderzocht (fig. III-24). In velden tot 4 kOe is deze afhankelijkheid zowel bij 2,1 als bij 4,2 K vrijwel gelijk aan die in het eenkristal, hoewel de relaxatietijden ongeveer een factor tien korter zijn. In hoge velden blijkt de relaxatietijd weer af te nemen met stijgend veld. Bij 2,1 K is τ^{-1} in velden boven 10 kOe evenredig met H^α , waarin $\alpha \approx 2$.

In het poeder treden wél afwijkingen op van de beschrijving met het Casimir-Du Pré formalisme; deze zijn bij 4,2 K in hoge velden zó groot, dat het daar niet meer mogelijk is een gemiddelde relaxatietijd aan te geven. Ook bij 2,1 K zijn de d -waarden groot; als gevolg daarvan kan de veldafhankelijkheid niet nauwkeurig worden bepaald. Figuur III-25 laat zien hoe de afwijkingsparameter d , voorzover deze kan worden bepaald, van het uitwendige veld afhangt.

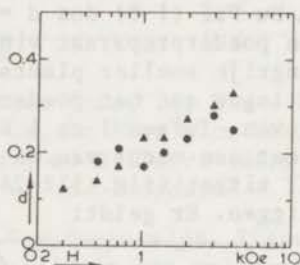


Fig. III-25. d vs. H voor CoCs_3Cl_5 (poeder), \bullet : $T = 2,1$ K;
 \blacktriangle : $T = 4,2$ K.

c. *Cross-relaxaties*. Uit metingen bij 4,2 K bleek er in hoge velden een aantal crossrelaxaties op te treden. Tabel III-5 vermeldt de velden H_{cr} , waarbij deze relaxaties in het eenkristalpreparaat resp. het poeder zijn waargenomen. In het geval van het eenkristal kon een schatting worden gemaakt van de cross-relaxatietijden (24). Deze tijden zijn eveneens in tabel III-5 opgenomen.

Tabel III-5

Cross-relaxaties in $CoCs_3Cl_5$		
H_{cr} (kOe)	eenkristal τ (μs)	poeder H_{cr} (kOe)
15,2	> 4,0	16,4
19,0	2,0	20,4
25,4	0,4	25,8
		31,5
38,3	<<0,2	39,1

HOOFDSTUK 4

DISCUSSIE VAN DE MEETRESULTATEN

De discussie van de in het vorige hoofdstuk beschreven experimentele resultaten is gesplitst in twee delen. In het eerste deel worden de meetresultaten aan cobaltfluosilicaat, de cobalttuttonzouten en cobalt-lanthaannitraat besproken. De overeenkomst tussen de in deze zouten waargenomen verschijnselen rechtvaardigt een gemeenschappelijke discussie. Achtereenvolgens komen ter sprake: het directe proces, het Raman-proces en de b/C-waarden. Het tweede deel is gewijd aan cobalt-caesiumchloride, waarin de relaxatie in het heliumtemperatuurgebied door andere processen wordt bepaald dan in de zojuist genoemde zouten.

4.1 Cobaltfluosilicaat, de cobalttutton-zouten en cobalt-lanthaannitraat

4.1.1 Het directe proces

a. *Inleiding.* In het vorige hoofdstuk is gebleken, dat voor geen van de drie zouten die in dit deel worden besproken, de relaxatietijd in het heliumtemperatuurgebied in overeenstemming is met de voor het directe proces voorspelde temperatuur- en veldafhankelijkheid. Om de oorzaken van deze discrepantie tussen theorie en experiment te kunnen begrijpen, dient men zich te realiseren, dat een experimenteel bepaalde relaxatietijd een gemiddelde karakteristieke tijd voorstelt, waarmee de temperatuur van het spinsysteem nadert tot die van het heliumbad. Deze tijd, die we in het vervolg de spin-badrelaxatietijd zullen noemen, wordt bepaald door een aantal processen, die alle een rol spelen bij de energie-uitwisseling tussen spinsysteem, rooster en heliumbad. Omdat de effectiviteit van de verschillende processen sterk afhankelijk is van het magnetische veld, wordt de relaxatietijd in lage velden door andere processen bepaald dan in hoge velden.

Met "lage velden" bedoelen we hier het veldgebied waar de relaxatietijd stijgt met toenemend veld of ongeveer constant is. Onder "hoge velden" verstaan we dan het gebied waarin de relaxatietijd over een groot interval met een negatieve macht van H kan worden beschreven. We zullen nu eerst de processen bespreken die bepalend zijn voor de relaxatie in "lage velden" en vervolgens de processen die in "hoge velden" domineren.

b. *De relaxatie in lage velden.* Bij relaxatie volgens het directe proces wordt de spin-roosterrelaxatietijd van de beschouwde cobaltionen mede bepaald door de splitsing tussen de beide componenten van het onderste Kramers-doublet. Deze splitsing kan worden toegeschreven aan de werking van een effectief veld, dat de resultante is van het uitwendige veld H en een schijnbaar inwendig veld H_i ten gevolge van de spin-spinwisselwerking. Dit inwendige veld H_i heeft een gemiddelde waarde van ongeveer $\sqrt{2b/C}$ (56). Voor $H \gg H_i$ is $\tau \propto H^{-4}$. Bij lagere waarden van het uitwendige veld wordt de helling van de τ vs. H grafiek geleidelijk minder steil om tenslotte tot nul te naderen als $H \ll H_i$, omdat de splitsing dan vrijwel geheel door het inwendige veld wordt bepaald. Voor alle waarden van het uitwendige veld blijft $d\tau/dH$ evenwel negatief. De waargenomen relaxatietijden blijken daarentegen in lage uitwendige velden veelal toe te nemen met het veld, zodat de experimenteel gevonden veldafhankelijkheden niet op deze wijze kunnen worden verklaard.

Het is echter mogelijk, dat het energietransport tussen het spinsysteem en het rooster niet rechtstreeks plaats vindt, maar via een tweede spinsysteem X (fig. IV-1). Dit spinsysteem bestaat uit ionen die een kortere spin-roosterrelaxatietijd hebben dan de geïsoleerde cobaltionen en die met deze laatste in goed contact staan.

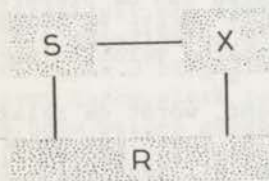


Fig. IV-1

Als spinsysteem S via X sneller in evenwicht kan komen met het rooster dan door rechtstreekse spin-roosterrelaxatie, wordt dit laatste proces min of meer kortgesloten (25).

De onderzochte preparaten hebben in lage velden relaxatietijden waarvan de veldafhankelijkheid overeenkomt met die, welke onder andere in verdund koper-caesiumtutton-zout bleek op te treden. Volgens een analyse van De Vroomen e.a. (57) wordt de relaxatietijd in het laatstgenoem-

de zout bepaald door relaxatie van het spinsysteem naar het rooster via een tweede spinsysteem bestaande uit paren magnetische ionen.

De aard van het tweede spinsysteem heeft echter nauwelijks invloed op de vorm van de τ vs. H grafieken (25, 58). Het kan bestaan uit cobaltionen die zich bevinden nabij roosterfouten of nabij chemische verontreinigingen of uit exchange-gekoppelde clusters van cobaltionen. De resultaten van metingen aan cobaltfluosilicaat (fig. III-6, preparaten 4, 5d en 6) demonstrenen duidelijk, dat spinsysteem X belangrijk kan worden vergroot door beschadiging van het kristalrooster. Zo heeft preparaat 5d, dat verscheidene malen is fijnge-drukt, in lage velden relatief korte relaxatietijden. In preparaat 6 daarentegen, waarvan de kristalwanden door aangroei zijn ontstaan en waarvan de kristalletjes niet aan grote druk zijn blootgesteld, is de relaxatietijd in lage velden juist langer dan in de overige poederpreparaten. Omdat het buiten het bestek van dit onderzoek valt - veel preparaten zijn uitsluitend in hogere velden onderzocht - hebben we de eigenschappen van dit tweede spinsysteem niet in detail bestudeerd.

De bovenstaande beschouwingen hebben betrekking op processen die in het gehele laag-veldgebied een rol kunnen spelen. Er blijkt soms echter ook een ander soort relaxatieproces op te treden, dat in een klein veldgebied een sterke plaatselijke daling van de relaxatietijd ten gevolge heeft (59). Een voorbeeld hiervan vinden we in de cobalt-fluosilicaatpreparaten 1, 2a en 2b (fig. III-3). Ook dit verschijnsel wordt veroorzaakt door relaxatie via een tweede spinsysteem, dat ditmaal bestaat uit magnetische verontreinigingen in het preparaat. Als het aangelegde magnetische veld een zodanige grootte H_{cr} heeft, dat er in de spinsystemen S en X energiesplitsingen voorkomen die een eenvoudige verhouding hebben, neemt de mogelijkheid van energieuitwisseling door cross-relaxatieprocessen tussen beide systemen sterk toe. Als X bovendien een korte spin-roosterrelaxatietijd heeft, ontstaat er wederom een mogelijkheid voor het spinsysteem S om op snellere wijze dan door rechtstreekse spin-roosterrelaxatie energie met het rooster uit te wisselen, zodat de experimenteel gevonden relaxatietijd ook in dit geval niet gelijk is aan de spin-roosterrelaxatietijd. Omdat de koppeling tussen de spinsystemen S en X snel afneemt als het uitwendige veld van H_{cr} gaat verschillen, is het zojuist genoemde proces slechts in een klein veldgebied van belang. Uit de meetresultaten aan de preparaten 2a en 2b blijkt, dat dit proces inderdaad een rol speelt in preparaten met een relatief hoge concentratie magnetische verontreinigingen ($\approx 0,1\%$).

Naarmate het uitwendige magneetveld toeneemt, wordt de relaxatie via het tweede spinsysteem minder belangrijk. Enerzijds neemt namelijk de relaxatietijd van dit proces toe met stijgend veld, terwijl daarentegen de spin-roosterrelaxatietijd van de geïsoleerde cobaltionen sterk daalt als het veld groter wordt. Het gevolg hiervan is, dat in hogere velden het energietransport tussen het onderzochte spinsysteem S en het rooster hoofdzakelijk verloopt door "directe" spin-roosterrelaxatie.

Resumerend kunnen we stellen, dat de experimenteel gevonden relaxatietijd in lage velden korter is dan de spin-roosterrelaxatietijd van het directe proces. Dit wordt veroorzaakt door onvolkomenheden in de kristallen, die van verschillende aard kunnen zijn.

c. De relaxatie in hoge velden. Ook in hoge velden blijkt de experimenteel gevonden relaxatietijd niet de voor het directe proces verwachte veldafhankelijkheid te hebben. Dit verschijnsel komt veelvuldig voor in magnetisch geconcentreerde zouten en wordt veroorzaakt door het in paragraaf 1.4 genoemde phonon bottleneck-effect. We zullen de invloed van dit effect op de spinbadrelaxatietijd nader beschouwen. Daartoe gaan we uit van een eenvoudig thermodynamisch model (60), waarin de energie-uitwisseling tussen het spinsysteem S en het bad B plaats vindt via het rooster R (fig. IV-2).



Fig. IV-2

De soortelijke warmten van de systemen S en R noemen we c_S resp. c_R , terwijl die van het bad oneindig groot wordt verondersteld. De spin-roosterrelaxatietijd geven we aan met τ_{SR} , terwijl we verder aannemen dat een eventuele temperatuurvereffening tussen rooster en bad expo-

ponentieel verloopt met een tijdconstante τ_{RB} . Uit de energiebalansvergelijking voor het rooster kan men dan afleiden (18), dat voor de waargenomen relaxatietijd geldt:

$$\tau_{SB} = \tau_{SR} + \frac{c_S}{c_R} \tau_{RB}, \quad (4-1)$$

mits de energievariaties van het rooster veel kleiner zijn dan die van het spinsysteem. Volgens dit model is de experimenteel gevonden relaxatietijd dus altijd langer dan de spin-roosterrelaxatietijd.

Als we veronderstellen dat τ_{RB} niet van het veld afhangt (18), wordt de veldafhankelijkheid van de tweede term in het rechter lid van (4-1) geheel bepaald door die van de verhouding c_S/c_R . Om deze verhouding te berekenen veronderstellen we verder, dat het rooster bestaat uit een band fononen waarvan de breedte en de vorm niet van het uitwendige veld afhangen. De verhouding c_S/c_R is dan in velden tot circa $3 kT/g\mu_B$ nauwelijks van het veld afhankelijk. Daarboven neemt c_S/c_R sterk toe met het veld, omdat het fononbezettingsgetal in hoge velden exponentieel afneemt (fig. IV-3a). Wanneer we het uitwendige veld opvoeren vanaf enkele malen $\sqrt{b/C}$, moeten we dus verwachten, dat de relaxatietijd aanvankelijk evenredig is met H^{-4} , tot dat de spin-roosterrelaxatietijd van dezelfde grootte-orde wordt als de bijdrage van de rooster-badrelaxatietijd. De helling van de τ vs. H grafiek neemt dan geleidelijk af en wordt in hogere velden vrijwel nul. Bij verdere stijging van het veld wordt $d\tau/dH$ tenslotte positief (fig. IV-3b).

Dit eenvoudige model volstaat om althans kwalitatief te verklaren hoe de experimenteel gevonden relaxatietijd in hoge velden afhangt van de korrelgrootte en van de concentratie der magnetische ionen.

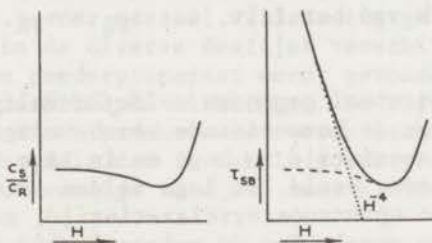


Fig. IV-3a en b

De afhankelijkheid van de kristal grootte ontstaat, doordat de energie-uitwisseling tussen rooster en bad voornamelijk plaatsvindt aan het kristaloppervlak. De rooster-badrelaxatie voltrekt zich namelijk als regel door uitwisseling van fononen met het bad of door inelastische verstrooiing van fononen aan de kristalwand (67). Als de vrije weglengte van de fononen veel groter is dan de kristaldiameter L en er geen spiegelende reflectie aan het kristaloppervlak optreedt, is $\tau_{RB} \approx L/v$ (v is de geluidssnelheid in het kristal). Door de afmetingen van het kristal te verkleinen kunnen we derhalve τ_{RB} en daarmee ook zijn bijdrage tot de experimenteel gevonden relaxatietijd τ_{SB} reduceren. We moeten daarom verwachten, dat de relaxatietijden in hoge velden des te langer zullen zijn, naarmate de kristalletjes grotere afmetingen hebben. Dit is inderdaad wat we hebben waargenomen bij de metingen aan de serie cobaltfluosilicaatpreparaten (fig. III-6).

De concentratie-afhankelijkheid wordt veroorzaakt door de factor c_S/c_R in (4-1). Door vermindering van de concentratie der magnetische ionen neemt de soortelijke warmte c_S van het spinsysteem af. Ook nu is het resultaat dat de bijdrage van de tweede term in (4-1) tot de spin-badrelaxatietijd en dus ook deze laatste zelf kleiner wordt. Ook dit effect is duidelijk waarneembaar, als men de τ vs. H grafieken voor geconcentreerde en verdunde preparaten van dezelfde korrelgrootte in hoge velden met elkaar vergelijkt. Er bestaat echter geen lineair verband tussen τ_{SB} en de concentratie magnetische ionen, hetgeen erop wijst dat het gebruikte model toch te eenvoudig is. Om een realistischer model te verkrijgen moeten we allereerst de veronderstelling laten vervallen dat τ_{RB} onafhankelijk is van het magnetische veld. In werkelijkheid is namelijk de kans dat een "resonant" fonon door een spin wordt geabsorbeerd niet altijd verwaarloosbaar ten opzichte van de kans dat dit fonon het kristaloppervlak bereikt. Daardoor is τ_{RB} mede afhankelijk van τ_{SR} (62).

Hoe we echter ook de details van het model kiezen, het resultaat is altijd dat $\tau_{SB} > \tau_{SR}$. Omdat evenwel de conclusies van de kwalitatieve beschouwingen in 4.1.1d en 4.1.1e hierdoor niet essentieel worden gewijzigd, zullen we gemakshalve uitgaan van (4-1). De afleiding van de spin-roosterrelaxatietijd uit de waargenomen relaxatietijden (4.1.1f) is niet van dit model afhankelijk; we maken dan alleen gebruik van het feit, dat $\tau_{SB} > \tau_{SR}$.

d. De experimenteel gevonden veldafhankelijkheid van de relaxatietijd. Als we nu de bovenstaande beschouwingen over de experimenteel gevonden relaxatietijd in hoge en in lage velden combineren ontstaat het volgende beeld. In lage velden is de spin-badrelaxatietijd korter dan de spin-roosterrelaxatietijd, maar in hoge velden is het omgekeerde het geval. Hoe de relaxatietijd in het tussenliggende gebied van het veld zal afhangen, kunnen we niet uitrekenen zonder van een gedetailleerd model uit te gaan, maar de experimenten leren

ons dat de spin-badrelaxatietijd in poederpreparaten over een groot gebied kan worden beschreven met $\tau \propto H^{-\beta}$, waarin $0 < \beta < 4$. In grotere kristallen kan de rooster-badrelaxatietijd zo groot worden, dat de tweede term in (4-1) gaat domineren. Dit is het geval in de onderzochte eenkristallen van cobalt-lanthaannittraat bij 2,1 K. Het zal duidelijk zijn, dat het dan niet mogelijk is om uit de metingen veel informatie over de spin-roosterrelaxatie te verkrijgen. Om deze reden zijn verreweg de meeste metingen uitgevoerd aan poederpreparaten.

Uit het bovenstaande kunnen we de conclusie trekken, dat er ergens tussen het "laag" en het "hoog"-veld-gebied een veldwaarde moet bestaan, waarbij de gevonden relaxatietijd juist gelijk is aan de spin-roosterrelaxatietijd. Om deze veldwaarde te vinden kunnen we gebruik maken van de afwijkingsparameter d .

e. De afwijkingsparameter. Experimenteel blijkt veelvuldig dat de gevonden absorptie- en dispersiekrommen niet voldoen aan de formules van Casimir en Du Pré (1-8), dus dat de afwijkingsparameter d (zie 1-10) niet gelijk is aan nul. Het is dan in verreweg de meeste gevallen niet mogelijk om uit de meetresultaten op te maken of het relaxatieproces moet worden beschreven met een betrekkelijk klein aantal dan wel met een band van relaxatietijden. Het is fysisch echter niet goed in te zien, hoe de meetresultaten met het bestaan van slechts enkele relaxatietijden zouden moeten worden verklaard. Weliswaar worden de relaxatieprocessen tussen de hyperfijnstructuurniveaus van het cobaltion met verschillende tijden gekarakteriseerd (35), maar een berekening leert, dat de hieruit resulterende d -waarde kleiner is dan 0,02 en dus de gevonden grote waarden niet kan verklaren.

Daarentegen zijn er wel argumenten aan te voeren voor een beschrijving met een band van relaxatietijden. In de eerste plaats zijn de metingen grotendeels aan poederpreparaten verricht en hierin bestaat vrijwel altijd een spreiding in de relaxatietijden. De spin-roosterrelaxatietijd van een cobaltion is namelijk afhankelijk van de oriëntatie van het uitwendige veld ten opzichte van de magnetische hoofdassen van het kristal (72). Omdat de individuele kristalletjes in een poeder meestal willekeurig gericht zijn, zullen de relaxatietijden in de diverse deeltjes verschillen. De relaxatietijd die voor een poederpreparaat wordt gevonden is dus een gemiddelde over de verschillende richtingen. De bijdrage tot de afwijkingsparameter d die hierdoor wordt veroorzaakt, is echter gering. Dit blijkt uit het feit dat in enkele poederpreparaten bij sommige waarden van het uitwendige veld een zeer kleine d -waarde wordt gevonden.

Dit experimentele gegeven is in overeenstemming met het resultaat van een berekening van de afwijkingsparameter d uit de door

Taylor e.a. (35) gemeten anisotropie in de relaxatietijd van cobaltionen in verdund cobaltfluosilicaat. Deze berekening geeft voor een isotroop poeder $d = 0,06$, hetgeen ongeveer de nauwkeurigheid is waarmee d kan worden bepaald. De conclusie is dan ook, dat de anisotropie van de relaxatietijd niet toereikend is om de grote waarden van de afwijkingsparameter te verklaren.

In 4.1.1b is reeds gebleken, dat de relaxatie in lage magneetvelden wordt beïnvloed door onvolkomenheden in het kristalrooster van de onderzochte stof. Dit geeft ons een tweede argument om het relaxatieproces met een band van tijden te beschrijven. De relaxatietijden van de ionen zijn dan namelijk afhankelijk van hun plaats in het kristal, omdat de invloed van de roosterfouten op elk ion verschillend is. Een illustratie van dit geval wordt gegeven door de opmerkelijke toename van de afwijkingsparameter in lage velden van het zeer fijn gepoederde cobaltfluosilicaatpreparaat 5d ten opzichte van preparaat 5c, waaruit het is bereid. Preparaat 6 daarentegen, waarvan de kristalwanden niet door breuk maar door aangroeiën zijn ontstaan, heeft in lage velden juist zeer lage d -waarden.

Tenslotte wordt de spin-badrelaxatietijd in hoge velden mede bepaald door de rooster-badrelaxatietijd. Deze laatste is weer afhankelijk van de plaats in het kristal en is korter, naarmate deze plaats zich dichterbij de kristalwand bevindt. Dit betekent dus, dat de spin-badrelaxatietijd voor elk ion anders is en dat de relaxatietijden van de ionen in het gehele kristal quasicontinu verdeeld zijn.

Op grond van de genoemde argumenten nemen we in het vervolg aan, dat als de afwijkingsparameter $d \neq 0$ is, het relaxatieproces in de beschouwde zouten inderdaad met een band van tijden moet worden beschreven. Van den Broek (3) heeft enige dispersie- en absorptiekrommen berekend voor een dergelijk relaxatieproces. Hij koos daartoe als verdelingsfunctie voor de relaxatietijden een blok op de log τ -schaal. Uit zijn resultaten kan men afleiden, dat de grafiek van de susceptibiliteit in het complexe vlak dan inderdaad een kromme te zien geeft waarvan de d -waarde groter is dan nul (fig.I-1d).

Tabel IV-1

Verband tussen d en τ_2/τ_1	
τ_2/τ_1	d
1	0
3,16	0,11
10	0,25
31,6	0,40

Tabel IV-1 toont het verband tussen de d -waarden en de verhouding τ_2/τ_1 , waarin τ_2 de boven- en τ_1 de ondergrens van de band relaxatietijden aanduidt. Uit de tabel blijkt, dat de d -waarde toeneemt naarmate de verhouding τ_2/τ_1 groter wordt.

Voorzover we dat hebben kunnen nagaan, neemt in alle preparaten de afwijkingsparameter in hoge velden sterk toe met het veld (zie bijv. fig. III-7). Dit betekent, dat volgens het bovenstaande ook τ_2/τ_1 toeneemt met stijgend veld. Nu is $\tau_2/\tau_1 = 1 + \Delta\tau/\tau_1$, waarin $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ de breedte van de band voorstelt. Uit relatie (4-1) volgt, dat de minimale waarde van de spin-badrelaxatietijd τ_{SR} bedraagt. Dit is bijvoorbeeld de relaxatietijd van een ion dat zich zo dicht bij de kristalwand bevindt, dat de tweede term in (4-1) in het beschouwde veldgebied veel kleiner is dan τ_{SR} . De ondergrens τ_1 van de verdeling relaxatietijden kunnen we dus identificeren met de spin-roosterrelaxatietijd τ_{SR} , die, naar de theorie voorspelt, evenredig is met H^{-4} . Als de breedte $\Delta\tau$ van de verdeling relaxatietijden minder sterk van het veld afhankelijk is dan volgens H^{-4} , zal τ_2/τ_1 en dus ook d toenemen met stijgend veld.

f. Bepaling van de spin-roosterrelaxatietijd uit metingen van de spin-badrelaxatietijd. In 4.1.1d waren we reeds tot de conclusie gekomen, dat de gemeten relaxatietijd in lage velden korter is dan de spin-roosterrelaxatietijd, doch in hoge velden juist langer. Dit impliceert, dat er een waarde van het uitwendig veld bestaat, waarvoor de gemeten relaxatietijd juist gelijk is aan de spin-roosterrelaxatietijd. We zullen nu een methode aangeven om voor de verschillende preparaten dit veld en dus ook de daarbij behorende relaxatietijd te vinden. Daarbij gaan we uit van de volgende overwegingen. De korte relaxatietijden in lage velden kunnen door verschillende processen worden veroorzaakt, die alle tegelijk invloed kunnen uitoefenen op het relaxatieproces en ook alle een bijdrage leveren tot de grootte van de afwijkingsparameter. We hebben echter geen mogelijkheid om de bijdragen tot de d -waarde van deze processen afzonderlijk te bepalen. In hoge velden daarentegen wijken de gemeten relaxatietijden uitsluitend af van de spin-roosterrelaxatietijd door phonon bottleneck-effecten. Hoewel we de details van het relaxatieproces niet kennen, zijn we er zeker van dat de gevonden relaxatietijd langer is dan de spin-roosterrelaxatietijd, terwijl de processen die voor het verschil verantwoordelijk zijn tevens de afwijkingsparameter d van nul doen verschillen. We gaan daarom uit van het verloop van de afwijkingsparameter in hoge velden en we veronderstellen nu, dat de spin-badrelaxatietijd bij dat veld, waar de bijdrage van de phonon bottleneck tot de d -waarde nul geworden is, juist gelijk is aan de spin-roosterrelaxatietijd. Het gezochte veld vinden we door extrapolatie van de d vs. $\log H$ grafiek naar een soort restwaarde, die er bij middelmatig hoge velden overblijft. Deze extrapolatie hebben we uitgevoerd voor de verschillende zouten. De resul-

taten worden hierna besproken.

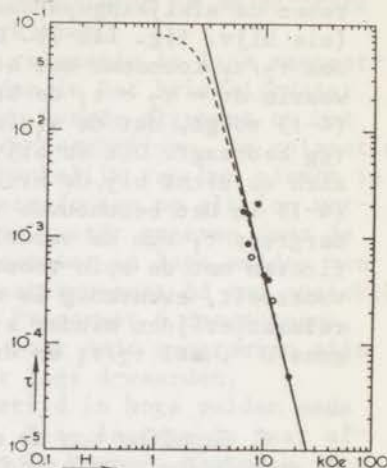
1. Cobaltfluosilicaat. De hierboven aangegeven analysemethode is toegepast op de meetresultaten voor de preparaten 4, 5a t/m d, 6 en 7 bij 2,1 K. De zo verkregen waarden van veld en relaxatietijd zijn opgenomen in tabel IV-2 en bovendien in figuur IV-4 uitgezet.

Fig. IV-4. Resultaten van de extrapolatie voor cobaltfluosilicaat.

● : $T = 2,1K$; ○ : $T = 4,2K$;

— : $\tau \propto H^{-4}$;

-- : metingen aan 5% cobaltfluosilicaat bij 2,1K.



De gevonden punten kunnen worden beschreven met een verband $\tau \propto H^{-4}$. Het is zeer bevredigend, dat deze H^{-4} -afhankelijkheid ook numeriek goed overeenstemt met de resultaten van de metingen aan het 5% poederpreparaat, die eveneens in figuur IV-4 zijn aangegeven.

De zожuist beschreven extrapolatiemethode is ook toegepast op de resultaten van de metingen bij 4,2 K. Wanneer de zo verkregen punten met een veronderstelde T^{-1} -afhankelijkheid voor de relaxatietijd worden omgerekend naar 2,1 K voldoen ze eveneens aan het in figuur IV-4 aangegeven verband tussen τ en H . We concluderen hieruit, dat de spin-roosterrelaxatietijd van de cobaltionen in geconcentreerd zowel als in verdund cobaltfluosilicaat voldoet aan de theoretisch voorspelde veld- en temperatuurafhankelijkheid en gegeven wordt door

$$\tau^{-1} = A TH^4 s^{-1} \quad (H \text{ in kOe}), \quad (4-2)$$

waarin $0,06 < A < 0,24$. De getrokken lijn in figuur IV-4 correspondeert met $A = 0,12$.

Dit resultaat is in redelijke overeenstemming met de door Taylor e.a. (35) opgegeven waarden van de spin-roosterrelaxatietijd van cobaltionen in zinkfluosilicaat. Als men deze laatste eveneens weergeeft door een uitdrukking van de vorm $\tau^{-1} = A TH^4$, blijkt A afhankelijk te zijn van de hoek tussen het uitwendige veld en de kristallografische c -as en te liggen tussen 0,16 ($H // c$ -as) en 0,49 ($H \perp c$ -as).

2. Cobalttutton-zout. De resultaten van de extrapolatie, die in tabel IV-2 en figuur IV-5 zijn weergegeven, stemmen goed overeen

Tabel IV-2

Resultaten van de extrapolatie voor de verschillende preparaten			
preparaat	T(K)	H(kOe)	$\tau(10^{-4} \text{ s})$
100% $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4)	2,1	7	8,7
(4)	4,2	7,5	6,5
(5a)	2,1	8,5	21
(5b)	2,1	7	17
(5c)	2,1	11	4,0
(5d)	2,1	17	0,50
(6)	2,1	6,3	1,8
18% $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7)	2,1	10	4,5
(7)	4,2	12	2,6
100% $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,1	6,5	28
	4,2	10	10
7,7% $\text{CoK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,1	3,5	200
	4,2	5	54
$\text{Co}_3\text{La}_2(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (4)	2,1	14	1,1
(4)	4,2	9	0,55

met de relaxatietijden van het 1,7% preparaat, zodat we menen dat ook in dit geval de spin-roosterrelaxatietijd in het geconcentreerde zout gelijk is aan die in het verdunde en wordt gegeven door

$$\tau^{-1} = 0,12 \text{ TH}^4 \text{ s}^{-1} \quad (\text{H in kOe}). \quad (4-3)$$

De spin-roosterrelaxatietijden in cobalttutton-zout zijn dus vrijwel gelijk aan die in cobaltfluosilicaat.

De resultaten van andere onderzoekers zijn slechts weinig afwijkend van de onze. Wharmby en Gill (44) hebben de relaxatietijd gemeten van 2% cobalt-ammoniumtutton-zout in de overeenkomstige zinkverbinding. Hun metingen bij 1,37 K geven ongeveer: $\tau^{-1} = 0,10 \text{ H}^{3,6}$ (H in kOe, H//c-as). Ook als we in aanmerking nemen dat de veldafhankelijkheden en de richting van het magnetische veld bij beide experimenten verschillend waren, is de overeenstemming goed te noemen.

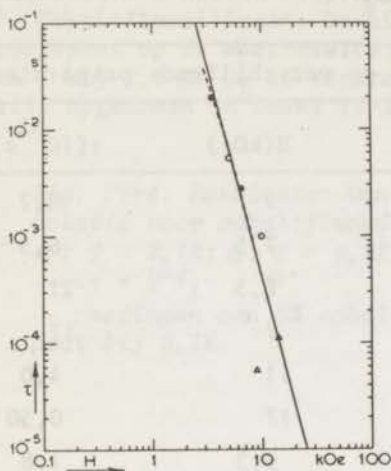


Fig. IV-5. Resultaten van de extrapolatie voor cobalttutton-zout en cobalt-lanthaannitraat. Cobalttutton-zout: ●: $T = 2,1K$; ○: $T = 4,2K$; cobalt-lanthaannitraat: ▲: $T = 2,1K$; △: $T = 4,2K$;
 —: $\tau \propto H^{-4}$;
 --: metingen aan 1,7% cobalttutton-zout bij 2,1K.

3. Cobalt-lanthaannitraat. De veldafhankelijkheid van de relaxatietijd in cobalt-lanthaannitraat stemt in grote trekken overeen met die van cobaltfluosilicaat en de onderzochte cobalttutton-zouten. In een eenkristal is, althans bij 2,1 K, de relaxatietijd aanzienlijk langer dan die in een poeder, waar ongeveer geldt, dat $\tau \propto H^{-1,3}$. Een verschil met de twee andere cobaltzouten is echter, dat de helling in de τ vs. H grafiek significant lager is bij dezelfde korrelgrootte en dat de relaxatietijd in de hoogste door ons bereikte velden vrijwel onafhankelijk wordt van het veld. Dit, alsook de zeer grote d -waarden in hoge velden, zou erop kunnen wijzen dat in dit zout de bijdrage van de rooster-badrelaxatietijd tot de totale spin-badrelaxatietijd groter is dan in de reeds besproken zouten. Op dezelfde wijze als hiervoor kunnen we een schatting maken van de spin-roosterrelaxatietijd uit de extrapolatie van de d vs. H grafiek. Dit is gedaan voor de beide temperaturen waarvoor de veldafhankelijkheid van de relaxatietijd is onderzocht. De resultaten zijn eveneens in tabel IV-2 en figuur IV-5 opgenomen. Het punt dat uit de extrapolatie van de d vs. H grafiek voor 2,1 K volgt, stemt goed overeen met de punten van de beide andere stoffen. Wanneer men echter het door extrapolatie gevonden punt voor 4,2 K met een $\tau \propto T^{-1}$ relatie omrekent, klopt dit daarentegen minder goed met de overige punten. Dit hangt misschien samen met de zeer steile helling in de d vs. H grafiek. Het lijkt niet onwaarschijnlijk, dat voor dit zout de spin-roosterrelaxatietijd in het heliumtemperatuurgebied kan worden beschreven met ook numeriek ongeveer dezelfde uitdrukking als voor cobaltfluosilicaat en cobalttutton-zout. Om hierover meer zekerheid te verkrijgen is het bestuderen van de relaxatie in een verdund preparaat gewenst.

g. Conclusie. Uit de bereikte resultaten kunnen we de volgende conclusies trekken. In cobaltzouten waarin de eerste aangeslagen energietoestand van de cobaltionen verder van de grondtoestand is verwijderd dan overeenkomt met de Debye-temperatuur, vindt de spin-roosterrelaxatie in het heliumtemperatuurgebied in hoge velden plaats door het directe proces. Klaarblijkelijk zijn ook in de geconcentreerde zouten de cobaltionen, althans in hoge velden, voldoende geïsoleerd om de in hoofdstuk 1 genoemde theorieën te kunnen toepassen. Bovendien blijkt de coëfficiënt in de uitdrukking voor de relaxatietijd niet sterk afhankelijk te zijn van de kristalstructuur van het zout.

Over de gevolgde extrapolatiemethode kunnen we opmerken, dat deze niet zo grof is als zij op het eerste gezicht misschien lijkt. Een kleine wijziging in de helling van de d vs. H grafiek heeft tot gevolg, dat het door extrapolatie verkregen punt enigszins opschuift langs de τ vs H . grafiek voor het betreffende preparaat, zodat het punt niet gauw veel gaat afwijken van de in figuur IV-4 of IV-5 getrokken lijn.

4.1.2 De Raman-relaxatieprocessen

De temperatuurafhankelijkheid van de relaxatietijd van de zouten die tot nog toe zijn besproken, kan boven 5 K in het algemeen goed worden beschreven met

$$\tau^{-1} = B T^9 J_8(\theta_D/T),$$

de theoretische voorspelling voor een Raman-proces in een Kramers-zout. De experimenteel gevonden waarden van de coëfficiënt B zijn voor de verschillende zouten samengevat in tabel IV-3.

Tabel IV-3

Constanten van de Raman-processen		
preparaat	B ($10^{-9} s^{-1} K^{-9}$)	θ_D (K)
100% $CoSiF_6 \cdot 6H_2O$	38	105
18% $CoSiF_6 \cdot 6H_2O$	11	95
100% $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	1,2	180
7,7% $CoK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	1,2	180
$Co_3La_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$	90	80

De theoretische uitdrukking voor deze constanten bevat onder andere de energieafstand tussen de grondtoestand en de eerste aangeslagen toestand. Omdat deze afstand voor geen van de drie genoemde zouten met zekerheid bekend is, is het niet mogelijk om de gevonden getalwaarden met de theoretische uitdrukking te vergelijken.

In magnetisch verdunde zouten is het optredende Raman-proces beneden 10 K gewoonlijk ook numeriek hetzelfde als in de overeenkomstige geconcentreerde zouten (22, 49, 63, 64). Dit is bijvoorbeeld in het 7,7% cobalt-kaliumtutton-zout het geval (fig. III-11). In het waterstoftemperatuurgebied vindt men evenwel in verdunde zouten afwijkingen van de temperatuurafhankelijkheid van het Raman-proces. Deze afwijkingen, die ook in het onderzochte cobalt-kaliumtutton-zout optreden, worden vermoedelijk veroorzaakt doordat het fononspectrum in deze mengkristalletjes sterk verschilt van de door de theorie van Debije veronderstelde verdeling.

In 18% cobaltfluosilicaat is het Raman-proces echter aanzienlijk langzamer dan in het geconcentreerde zout. Dit verschijnsel moet naar alle waarschijnlijkheid worden toegeschreven aan het verschil tussen de kristalstructuren van de beide verbindingen. Het feit dat de relaxatietijden in het waterstoftemperatuurgebied van het 5% preparaat vrijwel gelijk zijn aan die van het 18% preparaat is hiermee in overeenstemming. De Debije-temperaturen die uit de metingen volgen hebben alle dezelfde orde van grootte en zijn eveneens opgenomen in tabel IV-3. De voor $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verkregen waarden stemmen goed overeen met de θ_D van 100 K, die volgt uit soortelijke warmte metingen van Klaaysen (65) aan $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ook de waarde (140 K) die Van Duyneveldt (63) uit relaxatiemetingen verkreeg voor $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ heeft dezelfde grootteorde. De Debije-temperatuur van $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ stemt eveneens overeen met de waarden (160 - 220 K) die uit soortelijke warmte- en relaxatiemetingen aan andere tuttonzouten zijn verkregen (22, 66, 67). Van de dubbelnitraten waartoe $\text{Co}_3\text{La}_2(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ behoort zijn ons in het geheel geen litteratuurwaarden voor de Debije-temperatuur bekend.

4.1.3 De b/C-waarden

In tabel IV-4 vindt men een samenvatting van de b/C-waarden voor de verschillende onderzochte stoffen, die volgen uit onze metingen. De daaruit berekende b/R-waarden zijn eveneens in de tabel vermeld, alsook enkele litteratuurwaarden. We zullen ze per zout bespreken.

1. Cobaltfluosilicaat. Uit de gemeten waarden volgt voor de verhouding van de b/C-waarden in beide richtingen:

$$\frac{(b/C)_{//}}{(b/C)_{\perp}} = 0,130 ,$$

Tabel IV-4

preparaat	b/C		b/R (10^{-2} J/mol K)	
	(10^4Oe^2)		*	**
100% $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$				
H // c-as	26	± 1	1,34	1,5 (30)
H \perp c-as	200	± 10	1,40	1,3 (68)
poeder	53,5	$\pm 1,5$	(1,14)	1,85 (33, 69)
18% $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$				
poeder	6,3	$\pm 0,3$	0,135	
5% $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$				
poeder	4,9	$\pm 0,4$	0,105	
100% $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$				
poeder	17,3	$\pm 0,3$	0,39	0,42 (33, 69)
7,7% $\text{CoK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$				
poeder	13	± 2	0,31	0,30 (33, 69)
1,7% $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$				
poeder	7,6	$\pm 0,3$	0,17	0,18 (69)
$\text{Co}_3\text{La}_2(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$				
H // c-as	44	± 1	1,49	1,52 (23)
H \perp c-as	87	± 2	1,32	
poeder	73	± 3	1,54	

*) berekend uit b/C.

**) litteratuurwaarden

hetgeen in goede overeenstemming is met de verhouding van de door Ohtsubo (30) opgegeven g-waarden ($g_{\parallel} = 6,8$ en $g_{\perp} = 2,5$) :
 $(g_{\perp} / g_{\parallel})^2 = 0,135$.

De b/C van het poederpreparaat wijkt echter vrij veel af van de voor

een isotroop poeder verwachte waarde van $62 \times 10^4 \text{ Oe}^2$. Deze afwijking kan zijn veroorzaakt, doordat de kristalletjes in het poederpreparaat onder invloed van het uitwendige veld enigszins gericht worden, waardoor de effectieve g-waarde toeneemt. De over het gehele preparaat gemiddelde Curie-constante is in dat geval groter dan voor een isotroop poeder, zodat we een te kleine b/C vinden.

De uit b/C berekende magnetische soortelijke warmte b/R stemt goed overeen met enerzijds de door Ohtsubo (30) uit magnetisatiemetingen gevonden waarde en anderzijds de door Wielinga (68) gemeten soortelijke warmte beneden 1 K. Van den Broek (33) vermeldt een hogere waarde, maar zijn resultaat is onbetrouwbaar, omdat zijn hoogste meetfrequentie (1135 Hz) niet voldeed aan $\nu \gg 1/2\pi\tau$. Ditzelfde bezwaar is van toepassing op de door Benzie, Cooke en Whitley (69) vermelde waarde.

2. De cobalttutton-zouten. Van de cobalttutton-zouten zijn uitsluitend poederpreparaten onderzocht. Het is daarom onmogelijk uit te maken in hoeverre de voor het geconcentreerde zout gevonden b/C-waarde afwijkt van de waarde voor een isotroop poeder. Omdat de anisotropie van de g-waarden in dit zout geringer is dan in cobaltfluosilicaat en de omstandigheden tijdens de meting voor beide zouten gelijk waren, verwachten we dat het verschil hooguit gelijk zal zijn aan dat in cobaltfluosilicaat werd geconstateerd, dus maximaal 20%.

De overeenstemming met de uitkomsten van zowel Van den Broek (33) als van Benzie e.a. (69) is voor alle preparaten zeer bevredigend.

3. Cobalt-lanthaannittraat. De verhouding van de b/C-waarden van cobalt-lanthaannittraat is niet precies in overeenstemming met die van de g-waarden:

$$\frac{(b/C)_{//}}{(b/C)_{\perp}} = 0,506, \text{ terwijl } \frac{g_{\perp}^2}{g_{//}^2} = 0,453.$$

Het verschil kan zijn veroorzaakt door een misoriëntatie van $4,5^{\circ}$ van het kristal dat is onderzocht met $H \perp c$ -as. Een dergelijke afwijking van de juiste oriëntatie kan niet worden uitgesloten. Deze verklaring wordt verder ondersteund door de uit de b/C-waarden berekende b/R. Uit de metingen met $H // c$ -as volgt vrijwel dezelfde waarde als door Mess e.a. (23) werd gevonden uit soortelijke-warmtemetingen, terwijl de metingen met $H \perp c$ -as een lagere uitkomst geven. De b/R die volgt uit de metingen aan het poederpreparaat is eveneens in overeenstemming met de waarde van Mess, als we aannemen dat de effectieve g-waarde gelijk is aan die van een isotroop poeder. Omdat de magnetische anisotropie in cobalt-lanthaannittraat kleiner is dan in de reeds besproken zouten, is er geen reden om grote afwijkingen van deze veronderstelling te verwachten.

4.2 Cobalt-caesiumchloride

De discussie van de relaxatietijden die aan cobalt-caesiumchloridepreparaten zijn gemeten is in drieën gesplitst. Achtereenvolgens worden in 4.2.1 besproken: de temperatuurafhankelijkheid in lage velden, de afwijkingsparameters en de veldafhankelijkheid. In 4.2.2 tenslotte gaan we nader in op de waargenomen cross-relaxaties.

4.2.1 De spin-roosterrelaxatietijden

a. *De temperatuurafhankelijkheid van de relaxatietijd in een veld van 1 kOe.* Cobalt-caesiumchloride onderscheidt zich van de reeds besproken zouten doordat het eerste aangeslagen niveau beneden de Debye-temperatuur ligt. Daardoor kan de energie-uitwisseling tussen spinsysteem en rooster, behalve door het directe proces en het Raman-proces, ook plaatsvinden door het Orbach-proces. De spin-roosterrelaxatietijd zou dus moeten worden beschreven met alle drie de termen in (1-17b):

$$\tau^{-1} = ATH^4 + BT^9 + C e^{-\Delta/kT},$$

mits de in hoofdstuk 1 genoemde benaderingen van toepassing zijn.

De relaxatietijd in een eenkristal (H // c-as) blijkt tussen 1 en 4 K evenwel een temperatuurafhankelijkheid te hebben die met geen van de drie termen kan worden beschreven, namelijk $\tau \propto T^{-6,2}$. Metingen aan een poederpreparaat tonen daarentegen aan, dat de relaxatietijd beneden 4 K wél in overeenstemming is met de voorspelling voor een Orbach-proces: $\tau \propto \exp(\Delta/kT)$. De grootte van de nulveldsplitsing tussen de grondtoestand en het eerste aangeslagen niveau is bepaald uit de waarden van het uitwendige veld, waarbij aan het eenkristalpreparaat cross-relaxaties zijn waargenomen (zie 4.2.2). Hieruit volgt $\Delta/k = (12,3 \pm 0,1)K$. In een uitwendig veld worden de beide componenten van het aangeslagen niveau, dat eveneens een Kramers-doublet is, gesplitst, zodat de relaxatie in feite door twee Orbach-processen tegelijkertijd plaats vindt. In een veld van 1 kOe is de splitsing in het bovenste doublet echter zo klein (maximaal 0,16 K), dat de relaxatie met goede nauwkeurigheid kan worden beschreven als een enkel Orbach proces met $\Delta/k = 12,3 K$, zoals blijkt uit figuur III-24.

Boven 4 K krijgt de relaxatietijd in het poederpreparaat een belangrijk steilere temperatuurafhankelijkheid, die wellicht aan relaxatie door het Raman-proces moet worden toegeschreven. Het ligt dan ook voor de hand de relaxatie in het gehele onderzochte temperatuurgebied te beschrijven als het resultaat van een Orbach- en een Raman-proces tezamen. Dit levert een zeer goede overeenstemming op met de meetresultaten, zoals blijkt uit figuur III-22, waarin de ----- -lijn wordt gegeven door

$$\tau^{-1} = E \{ \exp (12,3/T) - 1 \}^{-1} + F T^9 J_8(\theta_D/T) s^{-1} \quad (4-4)$$

met $E = 19,5 \times 10^5 s^{-1}$; $F = 5,1 \times 10^{-7} s^{-1} K^{-9}$ en $\theta_D = 70 K$. In deze relatie is de volledige uitdrukking (1-19) voor de relaxatietijd van het Orbach-proces gebruikt omdat de benaderde uitdrukking te onnauwkeurig is voor $T > 4 K$.

We kunnen nu proberen ook de aan het eenkristalpreparaat gemeten tijden te beschrijven met relatie (4-4). Gezien het feit dat het poeder- en het eenkristalpreparaat bij hogere temperaturen vrijwel dezelfde relaxatietijden hebben, ligt het voor de hand aan de constanten van het Raman-proces dezelfde waarden toe te kennen als hierboven. De gemeten tijden blijken dan in goede overeenstemming te zijn met (4-4) als $E = 0,77 \times 10^5 s^{-1}$ (fig. III-22 ---lijn), zodat we mogen concluderen dat de relaxatie in beide preparaten aan dezelfde processen kan worden toegeschreven. Doordat de relaxatietijden voor het Raman- en het Orbach proces tussen 2,5 en 7 K dezelfde orde van grootte hebben, kan het verband tussen τ en T over ruim drie decaden in τ worden beschreven met $\tau \propto T^{-6,2}$.

Tussen de voor de beide preparaten gevonden waarden van de coëfficiënt E bestaat een belangrijk verschil in grootte. Dit wijst erop, dat de spin-roosterrelaxatietijd van het Orbach-proces in cobalt-caesiumchloride sterk afhankelijk is van de hoek die de kristallografische c -as maakt met het uitwendige veld.

De constante F in de uitdrukking voor de relaxatietijd van het Raman-proces is groot in vergelijking met de waarden die voor de andere cobaltzouten zijn gevonden.

b. De afwijkingsparameters. Uit de metingen aan het eenkristalpreparaat bleek dat de d -waarden in lage velden zeer klein zijn, zodat het relaxatieproces inderdaad met een enkele relaxatietijd wordt gekarakteriseerd. Dit is geheel in overeenstemming met de beschrijving van de relaxatietijd als het resultaat van een Raman- en Orbach-proces tezamen. In geen van beide processen spelen namelijk phonon bottleneckeffecten een rol.

In het poederpreparaat blijken de d -waarden in het heliumtemperatuurgebied echter, ook in lage velden, tamelijk groot te zijn (fig. III-25). Dit moet worden geweten aan de zeer sterke anisotropie van de relaxatietijd van het Orbach-proces, die ongetwijfeld samenhangt met de zeer anisotrope g -waarde. De gemiddelde relaxatietijd voor het poederpreparaat, dat vermoedelijk reeds gedeeltelijk is georiënteerd in de richting van het uitwendige veld, is namelijk ongeveer een factor 20 sneller dan voor het eenkristal. Men mag dus wel aannemen, dat de totale spreiding in de relaxatietijd voor de verschillende richtingen in de kristalletjes aanzienlijk is.

c. *De veldafhankelijkheid van de relaxatietijd.* De veldafhankelijkheid van de relaxatietijd is, voorzover we dat hebben nagegaan, voor beide preparaten vrijwel gelijk (fig. III-23). Dit is in goede overeenstemming met de conclusie dat de relaxatie in beide gevallen wordt bepaald door dezelfde processen. In lage velden is de relaxatietijd vrijwel constant, zoals voor een Orbach-proces kan worden verwacht.

Metingen aan het poederpreparaat tonen aan, dat de relaxatietijd in hoge velden van het veld afhangt volgens $\tau \propto H^{-\alpha}$, waarin $\alpha \approx 2$. Deze daling van de relaxatietijd met toenemend veld moet waarschijnlijk worden toegeschreven aan relaxatie door het directe proces. De lage waarde van de exponent heeft waarschijnlijk twee oorzaken. In de eerste plaats kan de relaxatie, evenals in de overige onderzochte cobaltzouten, wordt beïnvloed door phonon bottleneck-effecten. In dit verband is het opmerkelijk, dat de waargenomen relaxatietijden vrijwel gelijk zijn aan die in een cobaltfluosilicaat-preparaat (nr. 4) onder precies dezelfde omstandigheden (gelijke temperatuur en korrelgrootte). In de tweede plaats is de mogelijkheid aanwezig, dat de spin-roosterrelaxatietijd zelf niet voldoet aan $\tau^{-1} = ATH^4$. De reden hiervan is, dat de bezettingen van de eerste aangeslagen niveaus niet mogen worden verwaarloosd bij de beschouwde waarden van temperatuur en veld, zodat er nu (directe) relaxatieprocessen kunnen optreden tussen meer niveaus. Hierbij zal de relaxatietijd niet evenredig zijn met H^{-4} , maar veeleer met H^{-2} .

De grote waarden van de afwijkingsparameter in hoge velden (zie 3.4) worden nu niet alleen veroorzaakt door phonon bottleneck-effecten. De anisotropie in de relaxatietijd van het directe proces, die overigens niet gelijk hoeft te zijn aan die van het Orbach-proces, zal ongetwijfeld een extra bijdrage leveren tot de d-waarde. Vanwege deze laatste complicatie is het niet eenvoudig de relaxatie volgens het directe proces in geconcentreerd cobalt-caesiumchloride te bestuderen. Om de bijdrage van de anisotropie tot de d-waarde uit te schakelen zouden de metingen aan eenkristalpreparaten moeten worden uitgevoerd. In dat geval zou het relaxatieproces waarschijnlijk echter nagenoeg geheel door de rooster-badrelaxatie worden bepaald (zie 4.1.1c). Om het directe proces te bestuderen lijkt het daarom gewenst de relaxatie in verdunde eenkristalpreparaten te onderzoeken.

4.2.2 De cross-relaxaties

De cross-relaxaties die in hoge velden zijn waargenomen kunnen worden verklaard met het energieschema dat in figuur IV-6 is weergegeven voor het geval dat $H \parallel c$ -as is (53). Bij sommige waarden van het uitwendige veld bestaat de mogelijkheid, dat een aantal ionen zich hergroept over de verschillende energieniveaus zonder dat de energie van het spinsysteem verandert. Enkele van die velden worden

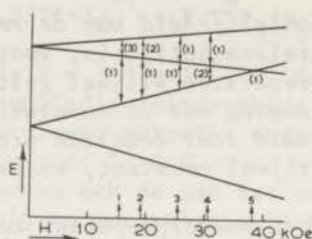


Fig. IV-6. Energieschema voor CoCs_3Cl_5 ($H//c$ -as). De pijltjes langs de H-as markeren de velden waar cross-relaxaties kunnen optreden. De getallen tussen haakjes geven aan hoeveel spins er minimaal bij de desbetreffende overgang zijn betrokken.

Tabel IV-5

Cross-relaxatievelden en -tijden voor CoCs_3Cl_5					
aantal spins	eenkristal			poeder	
	H_{cr} (kOe)		τ (μs)	H_{cr} (kOe)	
	gemeten	berekend		gemeten	
1	4	15,2	15,3	> 4	16,4
2	3	18,9	19,1	≈ 2	20,4
3	2	25,5	25,4	$\approx 0,4$	25,8
4	3		30,5		31,5
5	1	38,2	38,1	$\ll 0,2$	37,9

in tabel IV-5 vergeleken met de velden waarbij inderdaad cross-relaxaties zijn waargenomen. De nummers in de eerste kolom van de tabel stemmen overeen met die in figuur IV-6. De overeenstemming tussen de berekende en de aan het eenkristal gemeten waarden is zeer goed, als we aannemen dat de nulveldsplitsing Δ/k 12,3 K bedraagt. Deze waarde is vrijwel gelijk aan de waarde 12,4 K die volgt uit electron-spinresonantiemetingen (53).

Cross-relaxatietijden zijn in de regel korter naarmate er minder spins aan het proces deelnemen (24, 70). De gemeten cross-relaxatietijden (tabel IV-5) stemmen met deze regel overeen als we aannemen, dat er geen cross-relaxaties optreden waarbij overgangen tussen de niveaus van het onderste doublet zijn betrokken. De getallen die in tabel IV-5 zijn vermeld in de kolom "aantal spins"

zijn gebaseerd op deze veronderstelling, die nog wordt gesteund door het ontbreken van het drie-spin cross-relaxatieproces, dat bij 9,6 kOe tussen de onderste drie niveaus zou kunnen optreden.

In een poederpreparaat is de situatie iets gecompliceerder. De splitsingen in het onderste en het bovenste doublet zijn namelijk afhankelijk van de hoek θ die de c-as van het beschouwde kristalletje maakt met het uitwendige veld. Het gevolg hiervan is, dat de velden waar de cross-relaxaties optreden evenredig zijn met $|\cos \theta|^{-1}$. Voor grote θ ($\theta < 90^\circ$) varieert $|\cos \theta|^{-1}$ zeer snel met θ . Daardoor zullen de cross-relaxaties in kristalletjes waarvoor θ een grote waarde heeft en waarvan de oriëntaties slechts weinig verschillen, toch bij relatief sterk verschillende velden optreden, zodat hun bijdragen tot de susceptibiliteit elkaar niet zullen versterken. Hierbij komt nog, dat ook de Curie-constante zeer anisotroop is ($C \propto \cos^2 \theta$), zodat kristalletjes met een grote waarde θ toch al weinig bijdragen tot de susceptibiliteit. Bovendien worden de deeltjes in het poeder door het sterke uitwendige magneetveld min of meer gericht. Dientengevolge zullen er relatief slechts weinig kristalletjes voorkomen waarvan de richting van de c-as sterk afwijkt van die van het uitwendige veld. We moeten dus verwachten, dat de maximale bijdrage tot de susceptibiliteit weliswaar bij een hoger, doch niet bij een veel hoger veld zal liggen dan in eenkristallen met H// c-as. Tabel IV-5 toont dat dit inderdaad juist is.

LITTERATUURVERWIJZINGEN

1. Verstelle, J.C. en Curtis, D.A., Handbuch der Physik XVIII/1, Springer Verlag, Berlijn, 1968.
2. Van Vleck, J.H., The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford University Press, 1932.
3. Van den Broek, J., Proefschrift Leiden, 1960.
4. Casimir, H.B.G. en Du Pré, F.K., Comm. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden suppl. 85a, Physica 5 (1938) 507.
5. Van der Marel, L.C., proefschrift Leiden, 1958.
6. Tromp, H.R.C. en Van Duyneveldt, A.J., Comm. 376a, Physica 45 (1969) 445.
7. Fuoss, R. en Kirkwood, S.G., J.Am.Chem.Soc. 63 (1941) 385.
8. Van Duyneveldt, A.J., Pouw, C.L.M. en Breur, W., Comm. 387b, Physica 57 (1972) 205.
9. Debijs, P., Ann. Physik 39 (1912) 789.
10. Kronig, R. de L., Physica 6 (1939) 33.
11. Van Vleck, J.H., J.Chem.Phys. 7 (1939) 72.
12. Orbach, R., Proc.Roy.Soc. A264 (1961) 458.
13. Culvahouse, J.W., Unruh, W.P. en Bryce, D.K., Phys.Rev. 129 (1963) 2430;
Blume, M. en Orbach, R., Phys.Rev. 127 (1962) 1587.
14. Kramers, H.A., Proc.Kon.Ned.Ak.Wetenschappen 33 (1930) 959.
15. Brons, F., Proefschrift Groningen (1938);
Van Vleck, J.H., Phys.Rev. 57 (1940) 426.
16. Orbach, R., Proc.Roy.Soc. A264 (1961) 485.
17. Waller, I., Z.Phys. 79 (1932) 370;
Al'tshuler, S.A., Soviet Phys.JETP 16 (1963) 1637;
Gill, J.C., Proc.Phys.Soc. 79 (1962) 58;
Temperley, H.N.V., Proc.Cambridge Phil.Soc. 35 (1939) 256 en 43 (1947) 118;
Leushin, A.M., Soviet Phys.Solid State 4 (1963) 1148 en 5 (1963) 440, 623.
18. Stoneham, A.M., Proc.Phys.Soc. 86 (1965) 1163.
19. Van Vleck, J.H., Phys.Rev. 59 (1941) 724.
20. Van Duyneveldt, A.J., Tromp, H.R.C. en Gorter, C.J., Comm. 374b, Physica 45 (1969) 272;
Miedema, A.R. en Mess, K.W., Comm. 340c, Physica 30 (1964) 1849;
Scott, P.L. en Jeffries, C.D., Phys.Rev. 127 (1962) 32;
Giordmaine, J.A., Alsop, L.E., Nash, F.R. en Townes, C.H., Phys. Rev. 109 (1958) 302;
Van der Marel, L.C., Van den Broek, J. en Gorter, C.J., Comm. 306a, Physica 23 (1957) 361.

21. Cristea, Gh., Bohan, T.L. en Stapleton, H.J., Phys.Rev. B 4 (1971) 2081.
22. De Vries, A.J., Livius, J.W.M., Curtis, D.A., Van Duyneveltdt, A.J. en Gorter, C.J., Comm. 356a, Physica 36 (1967) 65.
23. Mess, K.W., Lagendijk, E., Zimmerman, N.J., Van Duyneveltdt, A.J. Giessen, J.J. en Huiskamp, W.J., Comm. 372a, Physica 43 (1969) 165.
24. Van Duyneveltdt, A.J., Tromp, H.R.C., en Gorter, C.J., Comm. 361c, Physica 38 (1968) 2'5;
Cremer, R., Gabrielsen, N., Hufner, S., Nicolay, K. en Weber, G., Phys.Kondens.Materie 5 (1966) 5.
Von Klot, R. en Weber, G., Z.Phys.209 (1968) 380.
25. De Vries, A.J., Proefschrift Leiden, 1965.
26. Hartshorn, L., Journ.Sci.Instr. 2 (1925) 145.
27. Hassel, O. en Salvesen, J.R., Z.Phys.Chem. 128 (1927) 345;
Pauling, L., Z.Krist. 72 (1930) 482;
Hamilton, W., Acta Cryst. 15 (1962) 353.
28. Majumdar, M. en Datta, S.K., J.Chem.Phys. 42 (1965) 418.
29. Tsujikawa, I. en Couture, L., J.Phys.Radium 16 (1955) 430;
Ray, S., Ind.J.Phys. 38 (1964) 176.
30. Ohtsubo, A., J.Phys.Soc.Jap. 20 (1965) 82.
31. Abragam, A. en Pryce, M.H.L., Proc.Roy.Soc. A206 (1951) 173.
32. Bleaney, B. en Ingram, D.J.E., Proc.Roy.Soc. A208 (1951) 143.
33. Van den Broek, J., Van der Marel, L.C. en Gorter, C.J., Comm. 314c, Physica 25 (1959) 371.
34. Amaya, K., niet gepubliceerd.
35. Taylor, A.G., Olsen, L.C., Brice, D.K. en Culvahouse, J.W., Phys.Rev. 152 (1966) 403.
36. Verwey, E.J., Proefschrift Amsterdam, 1969.
37. Tutton, A.E.H., Phil.Trans.Roy.Soc. A216 (1916) 1.
38. Hofmann, W., Z.Krist. 78 (1931) 279.
39. Haseda, T. en Kanda, E., Physica 22 (1956) 647.
40. Bölger, B., Noothoven van Goor, J.M. en Gorter, C.J., Comm. 326a; Physica 27 (1961) 277.
41. Verstelle, J.C., Proefschrift Leiden, 1962.
42. Van der Marel, L.C., Verstelle, J.C. en Gorter, C.J., Proc. 8th Int.Conf.Low.Temp.Phys. (1962) 286.
43. Poolman, P.J., Wever, J.J., Bots, G.J.C., Van der Marel, L.C. en Blaisse, B.S., Proc. XIVth Colloque AMPERE (1966) 225.
44. Wharmby, D.O. en Gill, J.C., Physica 46 (1970) 614.
45. Amaya, K., Tokunaga, Y., Kuramitsu, Y. en Haseda, T., nog niet gepubliceerd.
46. Zalkin, A., Forrester, J.D. en Templeton, D.H., J.Chem.Phys. 39 (1963) 2881.
47. Trenam, R.S., Proc.Phys.Soc. A66 (1953) 118.
48. Culvahouse, J.W., Unruh, W. en Sapp, R.C., Phys.Rev. 121 (1961) 1370.
49. Van Duyneveltdt, A.J. en Soeteman, J., Comm. 374a, Physica 45 (1969) 227.

50. Hillaert, J.G.A., niet gepubliceerd.
51. Powell, H.M. en Wells, A.F., J.Chem.Soc. (1935) 359.
52. Bowers, K.D. en Owen, J., Repts.Progr.Phys. 18 (1955) 304.
53. Van Stapele, R.P., Beljers, H.G., Bongers, P.F. en Zijlstra, H., J.Chem.Phys. 44 (1966) 3719.
54. Mess, K.W., Lagendijk, E., Curtis, D.A. en Huiskamp, W.J., Comm. 354d, Physica 34 (1967) 126.
55. Morrish, The physical principles of magnetism, J. Wiley, New York, 1965.
56. Van Vleck, J.H., Phys.Rev. 57 (1940) 426.
57. De Vroomen, A.C., Lijphart, E.E. en Poulis, N.J., Comm. 377b, Physica 47 (1970) 458.
58. Van Duyneveldt, A.J., Soeteman, J. en Gorter, C.J., Comm. 377a, Physica 47 (1970) 1.
59. Hellwege, K.H., Von Klot, R. en Weber, G., Phys.Kondens.Mat. 2 (1964) 397.
60. Gorter, C.J., Van der Marel, L.C. en Bölger, B., Comm. suppl. 109c, Physica 21 (1955) 103.
61. Wooldridge, J., Phys.Rev. 185 (1969) 602.
62. Giordmaine, J.A. en Nash, F.R., Phys.Rev. 138 (1965) A1510.
63. Van Duyneveldt, A.J., Tromp, H.R.C. en Gorter, C.J., Comm. 374b; Physica 45 (1969) 272.
64. Eijkelhof, H.M.C., Pouw, C.L.M. en Van Duyneveldt, A.J., Comm. 395b, wordt gepubliceerd in Physica.
65. Klaaysen, F.W., niet gepubliceerd.
66. Hill, R.W. en Smith, P.L., Proc.Phys.Soc. A66 (1953) 228.
67. De Vries, A.J., Curtis, D.A., Livius, J.W.M., Van Duyneveldt, A.J. en Gorter, C.J., Comm. 356b, Physica 36 (1967) 91.
68. Wielinga, R.F., niet gepubliceerd.
69. Benzie, R.J., Cooke, A.H. en Whitley, S., Proc.Roy.Soc. A232 (1955) 277.
70. Pershan, P.S., Phys.Rev. 117 (1960) 109.

SUMMARY

This thesis reports investigations on spin-lattice relaxations in some paramagnetic cobalt salts. The relaxation times have been obtained from a.c. susceptibility measurements between 2 Hz and 10^6 Hz. The frequency range below 2000 Hz has been made accessible by a new measuring system, which is described in chapter 2. Some theoretical notions and predictions are reviewed in chapter 1. The results of the measurements are summarized in chapter 3 and discussed in chapter 4.

The relaxation phenomena in cobalt fluosilicate, cobalt tutton salts, and cobalt lanthanum nitrate show a close similarity. The temperature dependence of their relaxation times above 5 K is in agreement with the theoretical prediction on the Raman process. At lower temperatures, where direct spin-lattice relaxation processes can be expected, agreement has failed so far.

The availability of a superconducting magnet enabled us to study extensively the field dependence of the relaxation time in the helium temperature range. The observed relaxation time τ_{obs} differs from the spin-lattice relaxation time τ_{sl} . In low external magnetic fields $\tau_{\text{obs}} < \tau_{\text{sl}}$, which is due to the presence of lattice imperfections, chemical impurities etc. In high magnetic fields the observed relaxation time of a powdered sample can often be expressed as $\tau \propto H^{-\beta}$ ($0 < \beta < 4$); β increases as the grain size of the powder is reduced.

In diluted salts, β is greater than in concentrated samples of the same grain size; at a cobalt concentration of one percent, β is not much smaller than 4.

The deviations from theoretical expectations are ascribed to the influence of a phonon bottleneck. This phenomenon causes τ_{obs} to exceed τ_{sl} in high fields. As a consequence of this effect, the relaxation process cannot be characterized by a single time constant, but it may rather be ascribed to a continuous distribution of relaxation times. A parameter d is used to indicate the magnitude of the deviation from a description with one relaxation time. This deviation parameter d equals zero in the case of a single relaxation time, and it increases towards 1 if the distribution of relaxation times becomes wider.

Since in low fields $\tau_{\text{obs}} < \tau_{\text{sl}}$, whereas in high fields $\tau_{\text{obs}} > \tau_{\text{sl}}$, τ_{obs} equals τ_{sl} at some intermediate value of the magnetic field. This field value can be derived from the field dependence of the deviation parameter d . This analysis yields relaxation times independent of concentration and crystal structure, which agree with the theoretically predicted relation. The coefficient of this relation does not depend on the crystal structure of the particular salt.

The resulting conclusion of section 4.1 is that the spin lattice

relaxation in concentrated cobalt salts may be ascribed to the direct process.

In a single crystal of cobalt caesium chloride, the relaxation time is known to vary as $T^{-6.2}$ in the helium temperature range. This unusual temperature dependence is shown to be the result of a Raman and an Orbach process in parallel. Such processes have been observed separately in a powdered sample. The relaxation time in high magnetic fields proceeds mainly by the direct process. At 4 K, a number of cross-relaxation processes have been observed in strong fields, which can be explained satisfactorily from the energy level diagram.

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

Nadat ik in 1960 het diploma gymnasium β had behaald aan het 's-Gravenhaags Christelijk Gymnasium, begon ik mijn studie in de natuurkunde aan de Technische Hogeschool te Delft. Deze studie zette ik in 1961 voort aan de Rijksuniversiteit te Leiden, waar ik in 1964 het candidaatsexamen aflegde. Kort daarop werd ik opgenomen in de werkgroep adiabatiscche demagnetisatie, die onder leiding staat van prof.dr. W.J. Huiskamp. Daar assisteerde ik dr. R.F. Wielinga bij onderzoekingen over soortelijke warmten en magnetisaties. In november 1966 legde ik het doctoraal examen experimentele natuurkunde af met als bijvak algemene economie. In het daaropvolgende jaar deed ik mijn intrede in de werkgroep over paramagnetische relaxaties, waarvan prof.dr. C.J. Gorter de leiding heeft.

Sinds 1965 ben ik als assistent verbonden aan het practicum natuurkunde voor praecandidaten.

Tijdens de onderzoekingen is de bijzonder plezierige samenwerking met dr. A.J. van Duyneveldt een belangrijke steun geweest; de vrijwel dagelijkse discussies met hem hebben een aanzienlijke invloed gehad op inhoud en vorm van dit proefschrift.

Bij de ontwikkeling van de meetopstelling waarmee de experimenten grotendeels zijn uitgevoerd zijn tal van problemen gerezen. Dank zij de adviezen van dr. G.W.J. Drewes en de medewerking van drs. K.J.F. Gaemers en drs. P.G. van Ditzhuyzen bij de bouw van de elektronische apparatuur en de hulp van de technische staf van het Kamerlingh Onnes Laboratorium, waarvan ik in het bijzonder wil noemen de heren D. de Jong en W.F. Elbers (kryogene voorzieningen), J. Dunsbergen (sterkstroomvoorzieningen) en C.J. van Klink (glazen apparatuur), zijn echter alle moeilijkheden uit de weg geruimd. Assistentie bij de uitvoering van de experimenten werd verleend door drs. H.R.C. Tromp, drs. H.M.C. Eijkelhof en de heren A. van der Bilt en F.H.M. Wittkampff.

De preparaten zijn voor een belangrijk deel bereid door mevrouw M.A. Otten-Scholten, het manuscript is getypt door mej. S.M.J. Ginjaar en de tekeningen zijn vervaardigd door de heer W.F. Tegelaar.

De voorlopige uitkomsten van de onderzoekingen zijn als volgt samengevat:

1. De onderzoekingen van de invloed van de temperatuur op de groei van de bacteriën zijn nog in volle gang. De resultaten zullen later worden medegedeeld.

2. De onderzoekingen van de invloed van de pH-waarde op de groei van de bacteriën zijn nog in volle gang. De resultaten zullen later worden medegedeeld.

3. De onderzoekingen van de invloed van de osmotische druk op de groei van de bacteriën zijn nog in volle gang. De resultaten zullen later worden medegedeeld.

4. De onderzoekingen van de invloed van de zuurstofspanning op de groei van de bacteriën zijn nog in volle gang. De resultaten zullen later worden medegedeeld.

5. De onderzoekingen van de invloed van de lichtsterkte op de groei van de bacteriën zijn nog in volle gang. De resultaten zullen later worden medegedeeld.

6. De onderzoekingen van de invloed van de voedingsstoffen op de groei van de bacteriën zijn nog in volle gang. De resultaten zullen later worden medegedeeld.

7. De onderzoekingen van de invloed van de antibiotica op de groei van de bacteriën zijn nog in volle gang. De resultaten zullen later worden medegedeeld.

8. De onderzoekingen van de invloed van de enzymen op de groei van de bacteriën zijn nog in volle gang. De resultaten zullen later worden medegedeeld.

9. De onderzoekingen van de invloed van de hormonen op de groei van de bacteriën zijn nog in volle gang. De resultaten zullen later worden medegedeeld.

10. De onderzoekingen van de invloed van de vitamineën op de groei van de bacteriën zijn nog in volle gang. De resultaten zullen later worden medegedeeld.

Tijdens de onderzoekingen is de volgende tabel opgesteld:

De tabel geeft een overzicht van de resultaten van de onderzoekingen van de invloed van de temperatuur, de pH-waarde, de osmotische druk, de zuurstofspanning, de lichtsterkte, de voedingsstoffen, de antibiotica, de enzymen, de hormonen, en de vitamineën op de groei van de bacteriën.

De tabel is opgesteld door de heer W. J. T. de Vries.

