

THERMISCHE EN MAGNETISCHE
EIGENSCHAPPEN VAN EEN AANTAL
STOFFEN BENEDEN 1° K

H. VAN KEMPEN

dr. K. Hulthén

INSTITUUT LORENTZ
voor theoretische natuurkunde
Wolvensteeg 18 - Leiden - Nederland

30 AUG. 1976

THERMISCHE EN MAGNETISCHE EIGENSCHAPPEN VAN EEN AANTAL STOFFEN BENEDEN 1° K

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WISKUNDE EN NATUUR-
WETENSCHAPPEN AAN DE RIJKSUNIVERSI-
TEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DE RECTOR
MAGNIFICUS DR D. J. KUENEN, HOOG-
LERAAR IN DE FACULTEIT DER WISKUNDE
EN NATUURWETENSCHAPPEN, TEN OVER-
STAAN VAN EEN COMMISSIE UIT DE SENAAT
TE VERDEDIGEN OP WOENSDAG 19 MEI 1965
TE 16 UUR

DOOR

HERMANUS VAN KEMPEN

GEBOREN TE LEIDEN IN 1937

Kaart dissertaties

1965

DRUKKERIJ PASMANS — 'S-GRAVENHAGE

THERMISCHE EN MAGNETISCHE
EIGENSCHAPPEN VAN EEN AANTAL
STOFFEN BINNEN 1-K

PROEFSCHRIFT

DE VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
PROMOTOR: PROF. DR C. J. GORTER
DIT PROEFSCHRIFT IS BEWERKT ONDER TOEZICHT
VAN DR W. J. HUIKAMP EN DR A. R. MIEDEMA

TE ROTTERDAM

1962

HERENDEEL VAN KENNIS

DE WETENSCHAPPELIJKE

1962

PROEFSCHRIFT — ROTTERDAM

STELLINGEN

I

In paramagnetische stoffen waarin een wisselwerking tussen warmtegolven en magnetische spins bestaat zou men deze wisselwerking kunnen bestuderen door de doortelike warmte en susceptibiliteit in magnetische velden te meten.

Sears, V.F., *Proc. Phys. Soc.* 84 (1964) 951.

II

Uit metingen van de soortelijke warmte en warmtegeleiding van met LiCl verontreinigd KCl kan men concluderen dat het thermische evenwicht in het fononensysteem bij zeer lage temperatuur in vele kristallen door verontreiniging in stand gehouden kan worden.

III

De door Button en Lax gegeven verklaring van de werking van de Reggia-Spencer fasedraaier is onjuist.

Button, K.J., en Lax, B., *Proceedings of the institution of electrical engineers* 109 (1962) Part B, Suppl. 21, 56.

IV

De door Okamura voor ferrieten gegeven methode voor het bepalen van de spectroscopische splitsingsfactor g uit de effectieve g -waarden kan worden verbeterd.

Okamura, T., *Sci. rep. res. inst. Tôhoku Univ.* 64 (1954) 89.

V

Voor de productie van bundels monochromatische gammastralen van variabele energie door middel van botsingen tussen snelle electronen en laserfotonen zou men beter een lineaire versneller in plaats van een synchrotron hebben kunnen gebruiken.

Kulikov, O.F., Telnov, Y.Y., Filippov, E.I. en Yakimenko, M.N., *Phys. Let.* 13 (1964) 344.

VI

De gunstige resultaten die men veelal meent te verkrijgen met de mengwet van Bruggeman kunnen worden toegeschreven aan het feit dat deze mengwet een diëlectrische constante geeft die gelegen is tussen de grenzen die voor de diëlectrische constante van een heterogeen systeem kunnen worden aangegeven.

Bruggeman, D.A.G., *Ann. Physik* V 24 (1935) 636 en 665.
Reynolds, J.A., *Thesis London* (1955).

VII

De wijze waarop Corruccini de waarde van de diëlectrische constante van vloeibaar para-waterstof voorspelt is aanvechtbaar.

Corruccini, R.J., *N.B.S. Technical Note no. 144.*

VIII

Bij het zoeken naar supergeleiders met zeer lage overgangstemperaturen zou men niet alleen magnetische verontreinigingen moeten vermijden doch wellicht ook andere, niet-magnetische, verontreinigingen.

IX

In de theorie van de lopende-golf buis, zoals die gegeven is door Gould, wordt ten onrechte verondersteld dat in de niet-relativistische benadering de bijdrage van het hoogfrequent magnetisch veld buiten beschouwing kan worden gelaten in de bewegingsvergelijking van de electronen.

Gould, R.W., *Cal. Inst. Techn., electr. tube, and Micr. Lab., Techn. Rept. no. 3* (1955).

X

Het kan bezwaren opleveren indien geschiedkundigen bij de beoefening van hun wetenschap gebruik maken van analogieën met de exacte wetenschappen zoals bijvoorbeeld J. Romein in "Theoretische geschiedenis" doet.

J. Romein, *Theoretische Geschiedenis* (1946).
H.-I. Marrou, *De la connaissance historique* (1954).

XI

Er zijn geen reële systemen bekend waarvoor de entropie als functie van de temperatuur verloopt op de wijze aangegeven door Kittel bij de uitleg over adiabatistische demagnetisatie.

Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York, 1960.

XII

Het verdient aanbeveling te bestuderen, of, bij het vergelijken van de resultaten van roeiwedstrijden, de temperatuur van het water in de vergelijking moet worden betrokken.

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

Proceedings, U.S.G., Ann. Phys. 7 24 (1935) 213-220.
Baltimore, U.S., Thomas Nelson (1931).

III

Faint, illegible text block in the middle section.

Proceedings, U.S.G., Ann. Phys. 7 24 (1935) 213-220.

III

Faint, illegible text block in the lower middle section.

III

Faint, illegible text block in the lower section.

Proceedings, U.S.G., Ann. Phys. 7 24 (1935) 213-220.

III

Faint, illegible text block at the bottom of the page.

Proceedings, U.S.G., Ann. Phys. 7 24 (1935) 213-220.

INHOUD

Hoofdstuk I	Inleiding en overzicht	3
Hoofdstuk II	Methoden en experiment voor kristallijne vormovergang	6
	Continue methode	6
	Splitsmethode	16
Hoofdstuk III	Kristallijne vormen van stoffen en behoud	31
	Inleiding	31
	Methoden	37
	Discussie	36
	De h.k.v. verandering α en β	36
Inwendigheid	37	
Hoofdstuk IV	Aanpak van een nieuw kristallografisch systeem	38
	Inleiding	38
	Kristalstructuur	39
	Methode	40
	Materiaal	41
	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	41
	$\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	41
	$\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	41
	Discussie	42
	De overgang naar de antiferromagnetische toestand	42
	Magnetische momenten	43
	Methode	43
Materiaal	43	
Hoofdstuk V	De kristallografische zuren CuF_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 en $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	44
	Inleiding	44
	Kristalstructuur	47
	Methode	47
	Materiaal	47
	Receptibiliteit	47
	Krijging van kristallen	48
	Krijging van kristallen in oplossing	48
	Discussie	48
	Verwijzing van kristallen naar een ander systeem	48
Discussie	48	
Bepaling van de extensieconstante	48	

Aan mijn ouders

Aan Thea

For more books
see page

INHOUD

Hoofdstuk I	Inleiding en overzicht	7
Hoofdstuk II	Methoden en apparaten voor soortelijke warmtemeting	9
	Continue methode	9
	Switchmethode	16
Hoofdstuk III	Soortelijke warmte van terbium en holmium	21
	Inleiding	21
	Metingen	23
	Discussie	26
	De h.f.s. constanten α' en P	26
	Nauwkeurigheid	26
Hoofdstuk IV	Soortelijke warmte van enige nikkeltetraminehaliden	28
	Inleiding	28
	Kristalstructuur	30
	Meetmethode	30
	Meetresultaten	31
	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$	31
	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Br}_2$	31
	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{I}_2$	33
	Discussie	33
	De overgang naar de antiferromagnetische toestand	35
	Niet-magnetische anomalie	35
	$\text{Ni}(\text{ND}_3)_6\text{I}_2$	37
	Hoogte van de potentiaalbarrières	38
Hoofdstuk V	De ferromagnetische zouten $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	41
	Inleiding	41
	Kristalstructuur	41
	Meetmethode	43
	Meetresultaten	43
	Susceptibiliteit	43
	Soortelijke warmte	46
	Soortelijke warmte in magneetveld	47
	Discussie	48
	Vergelijking met enkele andere ferromagneten	48
	Entropie	49
	Bepaling van de exchangeconstante J	49

	Vergelijking met de spingolftheorie	50
	Soortelijke warmte in magneetvelden	53
	De h.f.s.-soortelijke warmte	54
	Statistische theorieën	54
Hoofdstuk VI	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	59
	Inleiding	59
	Kristalstructuur	59
	Metingen	61
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	61
	$\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	63
	Discussie	65
	Slotbeschouwing	70
Hoofdstuk VII	Warmtegeleiding	73
	Inleiding	73
	Meetmethode	75
	Apparaat	75
	Uitvoering der metingen	76
	Nauwkeurigheid	77
	Resultaten	78
	Ceriummagnesiumnitraat	78
	Cobaltcesiumtuttonzout	78
	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	79
	Chroomkaliumaluin	79
	$\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	81
	Discussie	82
	Summary	85

HOOFDSTUK I

INLEIDING EN OVERZICHT

De wisselwerkingen tussen de magnetische momenten van ionen in magnetische zouten en tussen de magnetische momenten van ionen en kernen zullen bij voldoende lage temperatuur een ordening van deze momenten veroorzaken.

Deze ordening gaat vergezeld van een anomalie in de soortelijke warmte. Door de magnetische eigenschappen en de soortelijke warmte als functie van de temperatuur te bestuderen kunnen gegevens verkregen worden over deze wisselwerking en ordening. Verder kunnen de wisselwerkingen tussen magnetische ionen en tussen deze ionen en fononen onderzocht worden door de warmtegeleiding van magnetische stoffen te meten.

In dit proefschrift worden in de hoofdstukken II tot en met VI soortelijke warmte- en susceptibiliteitsmetingen beschreven. In hoofdstuk VII worden warmtegeleidingsmetingen behandeld.

Nadat in hoofdstuk II de meetmethoden beschreven zijn worden in hoofdstuk III de metingen, verricht aan de zeldzame aardmetalen terbium en holmium, beschreven. De wisselwerking tussen de ongepaarde 4f-electronen en de kernspin bepaalt, beneden 1°K, de soortelijke warmte van deze metalen. Uit de soortelijke warmtemetingen worden de magnetische en elektrische hyperfijnsplittingsconstanten berekend.

In hoofdstuk IV, V en VI is de wisselwerking die bestudeerd wordt de exchange-wisselwerking tussen magnetische ionen.

De wisselwerking tussen de magnetische ionen van de in hoofdstuk IV behandelde zouten $(\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2)$, $(\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Br}_2)$ en $(\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{I}_2)$ heeft een antiferromagnetisch teken. De kristalstructuur (vlak gecentreerd kubisch) laat echter geen eenvoudige antiferromagnetische structuur met twee subroosters toe. De invloed hiervan op de overgangstemperatuur wordt onderzocht. Behalve de soortelijke warmte van magnetische oorsprong wordt in deze zouten ook een anomalie der soortelijke warmte gevonden die toegeschreven kan worden aan de gehinderde rotatie van de NH_3 -groepen. Soortelijke warmtemetingen zijn ook verricht aan $(\text{Ni}(\text{ND}_3)_6\text{I}_2)$ en de resultaten hiervan worden vergeleken met de soortelijke warmte van $(\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{I}_2)$.

In $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is een ferromagnetische wisselwerking tussen de koperionen. De Curie-temperatuur T_c van deze zouten is laag genoeg om de roostersoortelijke warmte te kunnen verwaarlozen ten opzichte van de magnetische soortelijke warmte.

Anderzijds is T_c nog voldoende hoog om ook metingen ver onder T_c toe te laten.

De resultaten van de metingen worden vergeleken met de spingolftheorie van Dyson en met statistische theorieën.

In $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wijst de Weiss-constante op een antiferromagnetische wisselwerking tussen de koperionen. Geballe en Giauque hebben een anomalie in de soortelijke warmte waargenomen met een maximum bij $1,4^\circ\text{K}$. De entropieverandering bij afkoeling tot $0,4^\circ\text{K}$ is slechts de helft van de totale entropie van de magnetische ionen. Geballe en Giauque veronderstellen dat de twee niet equivalente soorten ionen, die in het zout voorkomen, twee magnetische systemen vormen, waarbij in het ene systeem de wisselwerking correspondeert met een temperatuur van ongeveer 1°K , terwijl de wisselwerking in het andere systeem en tussen de systemen veel kleiner is. Om dit nader te onderzoeken zijn susceptibiliteits- en soortelijke warmtemetingen verricht tot beneden $0,05^\circ\text{K}$. Deze metingen en de discussie zijn gegeven in hoofdstuk VI.

Hoofdstuk VII geeft een methode om warmtegeleiding te meten tussen $0,1^\circ\text{K}$ en $1,0^\circ\text{K}$. De metingen aan enige magnetische kristallen en de invloed van de magnetische ionen op de warmtegeleiding worden besproken.

HOOFDSTUK II

METHODEN EN APPARATEN VOOR SOORTELIJKE
WARMTEMETING

De soortelijke warmtemetingen, die in dit proefschrift beschreven zijn, zijn verricht volgens twee methoden. De twee methoden worden "continue methode" en "switchmethode" genoemd. Eerst wordt de continue methode besproken.

Continue methode

In de continue methode wordt de soortelijke warmte bepaald door de snelheid te meten, waarmee de temperatuur van een preparaat daalt, wanneer het via een bekende warmteweerstand wordt afgekoeld.

Apparaat. Het apparaat is afgebeeld in figuur 1. A is een koelzout bestaande uit schijven chroomkaliumaluin-eenkristal geklemd tussen messing plaatjes, die op een koperen pen zijn geschroefd. Het totale contactoppervlak tussen messing en chroomkaliumaluin is 120 cm^2 ; het totale gewicht van de chroomkaliumaluin schijfjes is 50 g. De warmteweerstand bestaat uit een messing strip C van $60 \times 6 \times 0,3 \text{ mm}$. De warmteweerstand van de strip kan berekend worden volgens de wet van Wiedemann-Franz uit de bij vloeibare He temperaturen gemeten elektrische restweerstand. Bij D is het preparaat met behulp van Apiezon-N vet tussen twee messing plaatjes geplakt, waarvan één een geheel vormt met de messing strip. Het contactoppervlak is bij metingen aan eenkristallen ongeveer 3 cm^2 . De messing plaatjes bij F zijn via twee zilver gesoldeerde koperdraden van 1,2 mm doorsnede in goed warmtecontact met de plaatjes bij D. Op de plaatjes bij F is de ceriummagnesiumnitraat (CMN) thermometer geplakt. Deze bestaat uit drie plakjes CMN met een contactoppervlak van 10 cm^2 en een gewicht van ongeveer 4 g. CMN is zeer geschikt als thermometer omdat het de wet van Curie goed volgt tot $0,01^\circ \text{K}$ en de soortelijke warmte klein is.

De temperatuur aan de koude kant van de messing strip, T_k , kan niet met een magnetische thermometer gemeten worden door de nabijheid van het koelzout. T_k wordt gemeten met een gamma stralings-thermometer (B). Hiervoor is gebruikt ^{54}Mn in $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en ^{60}Co in $\text{RbZn}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Bij lage temperaturen is de hoekverdeling van de intensiteit van de gammastraling sterk temperatuur-afhankelijk. Deze thermometers werden in afzonderlijke experimenten tegen CMN

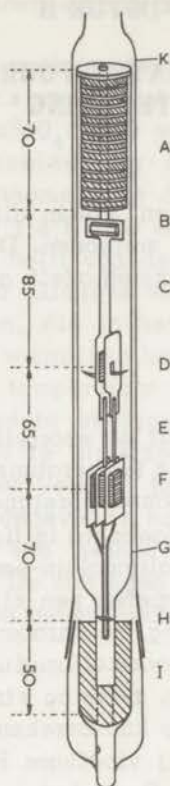


Fig. 1. Apparaat voor soortelijke warmtemeting (continue methode).

- A koelzout, CrK-aluin
- B γ -thermometer
- C messing strip
- D preparaat tussen messing plaatjes geplakt
- E koperdraden
- F CMN thermometer
- G glazen schermbuis
- H filmsteuntje
- I CrK-aluin bufferzout
- K glazen buitenbuis
- L glazen pootje

thermometers geijkt. Het geheel is omgeven door een glazen scherm-buis G, die aan de bovenzijde gekoeld wordt door koelzout A en aan de onderzijde door het bufferzout I. Het bufferzout bestaat uit geperst chroomkaliumaluin-poeder en dient ook om de warmte, die door het glazen pootje L komt, op te vangen. De schermbuis dient om warmtelek door condensatie van heliumgas op thermometer en preparaat

te voorkomen. Om warmte-ontwikkeling ten gevolge van trillingen te vermijden worden thermometer en preparaat door steuntjes van klein-beeldfilm of door touwtjes gefixeerd. Met deze opstelling is een warmtelek kleiner dan 0,01 erg/sec mogelijk. Op de glazen buis K, die zich in het vloeibare heliumbad van 1°K bevindt, zijn spoelen gewikkeld voor het meten van de susceptibiliteit van thermometer en preparaat. De susceptibiliteitsmetingen zijn verricht met een Harts-hornbrug.

Experiment. Het chroomkaliumaluin koelzout wordt op de bekende wijze¹⁾ door adiabatische demagnetisatie afgekoeld tot een temperatuur die ongeveer overeenkomt met 0,01°K. De temperatuur die het preparaat dan heeft hangt mede af van de snelheid van het demagnetiseren. Bij langzaam demagnetiseren wordt het preparaat gedurende de demagnetisatie afgekoeld door het CMN, dat in een magneetveld een grote koelcapaciteit heeft. Wanneer het preparaat na demagnetiseren een te lage temperatuur heeft kan het opgewarmd worden door een wisselstroom door de primaire meetspoel te sturen. De hierdoor in de metalen delen opgewekte foucaultstromen ontwikkelen warmte, die het preparaat op hogere temperatuur brengt. Ongeveer een uur na de demagnetisatie wordt het bufferzout te warm en begint het warmtelek toe te nemen. Daarom wordt het gewicht van het preparaat zo gekozen, dat binnen een uur de laagste temperatuur, waarbij we willen meten, bereikt is.

Afleiding van formules. Het warmtegeleidingsvermogen λ van een metaal bij lage temperatuur is evenredig met de temperatuur, $\lambda = \lambda'T$. Hieruit volgt dat voor de messing strip geldt:

$$\dot{Q} = A(T_w^2 - T_k^2) \quad (1)$$

waarin $A = \lambda'0/2l$, \dot{Q} is de hoeveelheid warmte die per seconde door de strip stroomt, 0 is de doorsnede en l de lengte van de strip, T_w de temperatuur van het preparaat en T_k de temperatuur bij het koelzout. A kan uit de elektrische restweerstand van de strip berekend worden. Voor de warmtestroom $-\dot{Q}$ uit het preparaat geldt:

$$-\dot{Q} = C(T_w)dT_w/dt,$$

$C(T_w)$ is de warmtecapaciteit van het preparaat bij temperatuur T_w (warmtecapaciteit van CMN en metalen delen is hier verwaarloosd).

$$\text{Dus } C(T_w) = - \frac{A(T_w^2 - T_k^2)}{dT_w/dt}$$

wat ook geschreven kan worden als:

$$C(T_w) = \frac{A}{d(1/T_w)/dt} f$$

$$\text{waarin } f = (T_w^2 - T_k^2)/T_w^2.$$

De factor f verandert gedurende een meting slechts langzaam tussen de waarden 1 en $\approx 0,5$. Het als thermometer gebruikte CMN voldoet aan de wet van Curie $\chi = B/T$ dus

$$C(T_w) = \frac{\alpha}{d\chi/dt} f$$

waarin $\alpha = A \cdot B$.

Keuze van de waarde van A. Wanneer bovenstaande beschouwing geldig wil zijn moet de messing strip de de warmtestroom bepalende weerstand zijn. Dus de weerstand in het preparaat en de overgangsweerstand preparaat-messing moet verwaarloosbaar zijn ten opzichte van de weerstand van de strip, dus A klein. Anderzijds moet om het warmtelek te kunnen verwaarlozen de warmtestroom door de strip groot zijn, dus A groot. Nu volgt een meer quantitative beschouwing.

In het algemeen is $T_k \ll T_w$, daarom wordt in het volgende T_k^2 verwaarloosd ten opzichte van T_w^2 .

Wanneer er een warmtelek \dot{Q}_1 is in thermometer en preparaat, dan is de warmtestroom door de strip:

$$\dot{Q} = -C dT_w/dt + \dot{Q}_1$$

$$\text{en } \dot{Q} = AT_w^2$$

$$\text{dus } C = \frac{A}{d(1/T_w)/dt} \cdot \frac{T_w^2 - \dot{Q}_1/A}{T_w^2}.$$

Hieruit volgt dat de relatieve fout F_1 , die gemaakt wordt door \dot{Q}_1 te verwaarlozen, gelijk is aan \dot{Q}_1/AT_w^2 .

Wanneer we een eenkristal meten geldt voor de warmtestroom van preparaat naar messing

$$\dot{Q} = b(T_p^4 - T_w^4), \quad (2)$$

waarin $b = \text{contactoppervlak} \times 10^5 \text{ erg/sec graad}^4$, ²⁾³⁾, T_p de temperatuur van het preparaat en T_w de temperatuur van het messing is. Uit (1) en (2) volgt:

$$T_p = \{(A/b)T_w^2 + T_w^4\}^{1/4} \approx T_w + A/4bT_w. \quad (3)$$

$$\text{De warmtecapaciteit } C(T_p) = \frac{AT_w^2}{dT_p/dt}.$$

Gemeten wordt echter dT_w/dt ; gebruik makend van (3) volgt nu:

$$C = \frac{AT_w^2(1 + A/4bT_w^2)}{dT_w/dt}.$$

Wanneer de overgangsweerstand verwaarloosd wordt, wordt zowel de relatieve fout in de temperatuur, F_2 , als de relatieve fout, F_3 , in C gelijk aan $A/4bT_w^2$. Uit $F_1 = \dot{Q}_1/AT_w^2$ en $F_3 = A/4bT_w^2$ volgt dat de fout in C minimaal is voor $A = 2\sqrt{\dot{Q}_1 \cdot b}$. Voor $b = 3 \cdot 10^5 \text{ erg/sec graad}^4$ en $\dot{Q}_1 = 0,01 \text{ erg/sec}$ is dus de meest gunstige $A:110 \text{ erg/sec graad}^2$. Bij de meeste experimenten is een strip gebruikt met $A = 84 \text{ erg/sec graad}^2$. Hiervoor zijn bij $T_w = 0,05^\circ\text{K}$ F_1 , F_2 en F_3 respectievelijk 5%, 3% en 3%.

Andere oorzaken van systematische fouten zijn:

Onbepaaldheid van A. Daar het preparaat over een lengte van ongeveer 1,5 cm contact maakt met de strip is er een onzekerheid in A van ongeveer 2%; dit geeft een even grote, van de temperatuur onafhankelijke, onzekerheid in C.

Achterlopen van de temperatuur van het spinsysteem van CMN. Metingen van Lubbers geven bij $T = 0,05^\circ\text{K}$ spin-roosterrelaxatietijden van de orde van $4 \cdot 10^3$ sec. Uit zijn metingen volgt dat voor een thermometer bij temperaturen in de buurt van $0,05^\circ\text{K}$, de warmtestroom \dot{Q}_{sp} van het spinsysteem naar het rooster ongeveer beschreven kan worden met

$$\dot{Q}_{\text{sp}} = B \cdot G (T_{\text{sp}}^2 - T_r^2)$$

waarin T_{sp} en T_r de temperaturen van spinsysteem en rooster zijn, en G het gewicht van het CMN. De constante B blijkt ongeveer 20 erg/sec graad² gram te zijn. Door het grote contactoppervlak van CMN en messing kunnen we T_r gelijk stellen aan de temperatuur van het messing T_w . De warmtestroom door de strip voldoet aan $\dot{Q} = T_w^2 A$ en

$$\dot{Q} = -C_p dT_w/dt - C_{\text{sp}} dT_{\text{sp}}/dt, \quad (4)$$

C_p is de warmtecapaciteit van het preparaat.

C_{sp} is de magnetische warmtecapaciteit van het CMN, T_k^2 is weer verwaarloosd ten opzichte van T_w^2 . Wanneer de invloed van de spin-roosterrelaxatietijd niet groot is zal $dT_{\text{sp}}/dt \approx dT_w/dt$. Omdat bovendien $C_{\text{sp}} \ll C_p$ kunnen we $C_{\text{sp}} dT_{\text{sp}}/dt$ in (4) vervangen door $C_{\text{sp}} dT_w/dt$, dus

$$T_w^2 A = -(C_p + C_{\text{sp}}) dT_w/dt. \quad (5)$$

De totale warmtestroom die uit het preparaat gaat is $\dot{Q} - \dot{Q}_{\text{sp}}$, dus

$$-C_p dT_w/dt = T_w^2 A - B \cdot G (T_{\text{sp}}^2 - T_w^2). \quad (6)$$

Wanneer we dT_w/dt uit (5) en (6) elimineren krijgen we:

$$\frac{T_{sp}^2}{T_w^2} = 1 + \frac{C_{sp} A}{B \cdot G(C_p + C_{sp})} .$$

Voor de strip met $A = 84$ erg/sec graad², en een thermometer van 4g

$$\text{is } \frac{T_{sp}^2}{T_w^2} \approx 1 + \frac{C_{sp}}{C_p + C_{sp}} ,$$

de relatieve fout F_4 is dus $C_{sp}/2(C_p + C_{sp})$.

Voor een thermometer van 4 g moet, om het verschil tussen T_{sp} en T_w bij 0,05°K kleiner dan 3% te houden, $C_p \geq 2 \cdot 10^4$ erg/graad zijn (C_{sp} is ongeveer $3/T^2$ erg/graad). De fout F_4 ten gevolge van de spin-roosterrelaxatietijd van het CMN is, zoals F_1 , F_2 en F_3 , omgekeerd evenredig met T_w^2 .

De invloeden van de overgangsweerstanden preparaat-strip en CMN spinsysteem-rooster op de soortelijke warmte en temperatuur zijn tegengesteld en heffen elkaar dus enigszins op. Bovendien zijn deze weerstanden, vooral de eerste, slechts ongeveer bekend. Voor de metingen met deze methode verricht is dan ook voor deze weerstanden niet gecorrigeerd.

Om een correctie voor de invloed van het warmtelek te kunnen aanbrengen werd elke meetdag het lek bepaald. Het lek \dot{Q}_1 bestaat uit twee bijdragen \dot{Q}_{tr} en \dot{Q}_{fc} . \dot{Q}_{tr} is het lek afkomstig van trillingen, gascondensatie enz., \dot{Q}_{fc} is de warmte die ontwikkeld wordt door de foucaultstromen, die in de thermometerplaatjes D (fig. 1) opgewekt worden door het meetveld van 225 Hz. \dot{Q}_{fc} is evenredig met het kwadraat van de meetstroom: $\dot{Q}_{fc} = Con \cdot i^2$. Voor niet te lange tijden kan \dot{Q}_{tr} als een constante opgevat worden. Wanneer nu een stroom i_1 door de primaire meetspoel gestuurd wordt zal na verloop van tijd T_w constant worden. Er is dan een evenwichtstoestand bereikt waarbij evenveel warmte het preparaat en de thermometer inkomt als er uitgaat, dus $A(T_w^2 - T_k^2) = \dot{Q}_{tr} + Con \cdot i_1^2$.

Door dit met een andere stroom te herhalen krijgen we twee vergelijkingen waaruit \dot{Q}_{tr} en Con opgelost kunnen worden. \dot{Q}_{tr} verandert

gedurende de meting, dus de bepaling van \dot{Q}_{tr} kan slechts een basis zijn voor een schatting van de correctie, die toegepast moet worden.

Bij metingen bij hoge temperaturen ($0,5^{\circ}\text{K} - 1^{\circ}\text{K}$) kan er een negatief warmtelek ontstaan door de filmsteuntjes naar de glazen schermhuis. Ook kunnen bij hogere temperaturen afwijkingen van de wet van Wiedemann-Franz optreden; bij 1°K kan deze afwijking 1 à 2% bedragen⁴⁾.

Conclusie. De grootste nauwkeurigheid bij metingen aan eenkristallen met de continue methode is te verwachten in het gebied tussen $0,5^{\circ}\text{K}$ en $0,1^{\circ}\text{K}$; naar hogere en lagere temperaturen neemt de nauwkeurigheid af.

Switchmethode

Bij deze methode wordt het preparaat via een warmteswitch door een CrK-aluïn koelzout afgekoeld. Daarna wordt de switch geopend (d.w.z. niet-warmtegeleidend gemaakt). Vervolgens wordt met voorstook- en naperiode de soortelijke warmte gemeten.

Apparaat (fig. 2). Het koelzout A bestaat uit twee delen, het grootste deel wordt gebruikt voor het afkoelen van het preparaat, het kleinste deel, onderaan, dient voor het afkoelen van de glazen schermhuis G. De twee koelzouten zijn gescheiden door een perspex blokje. In dit apparaat zit het koelzout onderin. Dit heeft als voordeel dat het makkelijker is om meetspoelen te maken nu beide grote susceptibiliteiten (koelzout en bufferzout) bij elkaar zijn. Een nadeel is, dat nu niet meer de schermhuis aan boven- en onderkant gekoeld wordt zoals in fig. 1. Om de hele schermhuis goed te koelen zijn er over de hele lengte twee stroken draadplaat van ongeveer 12 mm breedte opgeplakt. Het draadplaat (coil foil) is gemaakt door een spoel met grote diameter te wikkelen van dun koperdraad (doorsnede 0,08 mm) en deze te lakken en vervolgens door te knippen. Er ontstaat dan een strook van parallelle aan elkaar geplakte draden. Het draadplaat heeft een grote warmtegeleiding in de richting van de draden, maar omdat de draden onderling geïsoleerd zijn worden sterke foucaultstromen voorkomen. Het draadplaat is onderaan via koperdraad met het onderste koelzoutje verbonden.

Bij B is de warmteswitch. De switch bestaat uit enkele tindraadjes van ongeveer 8 mm lengte en 0,2 mm dikte, gesoldeerd tussen de koperdraad C en de koperen pen van het koelzout A. Bij temperaturen die laag zijn ten opzichte van de temperatuur waarbij het tin supergeleidend wordt is de warmtegeleiding slecht. De switch wordt gesloten (d.w.z. warmtegeleidend) door met een magneetveld de super-

geleiding te verstoren. Dit magneetveld wordt opgewekt door een ijzermagneet met kleine poolschoenen waardoor het veld buiten B snel met de afstand tot B afneemt. Een veld van 300 Oe bleek genoeg om de switch te sluiten. Bij D zijn twee koperen stookkogen aan C bevestigd. Hierin wordt de

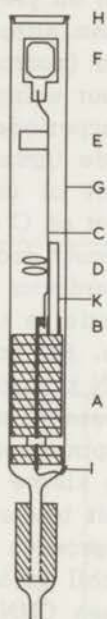


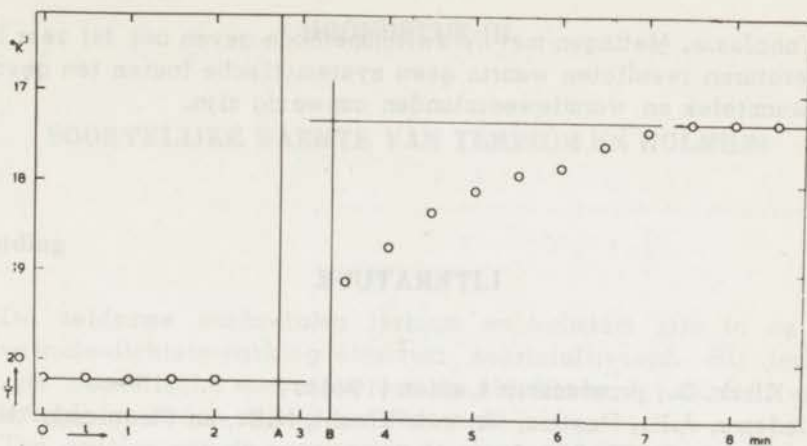
Fig. 2. Apparaat voor soortelijke warmtemeting (switchmethode).

- A koelzout
- B warmteswitch
- C koperdraad
- D stookkogen
- E preparaat
- F thermometer
- G glazen schermbuis
- H perspex deksel
- I verbinding tussen koelzout en draadplaat
- K kwarts steuntje

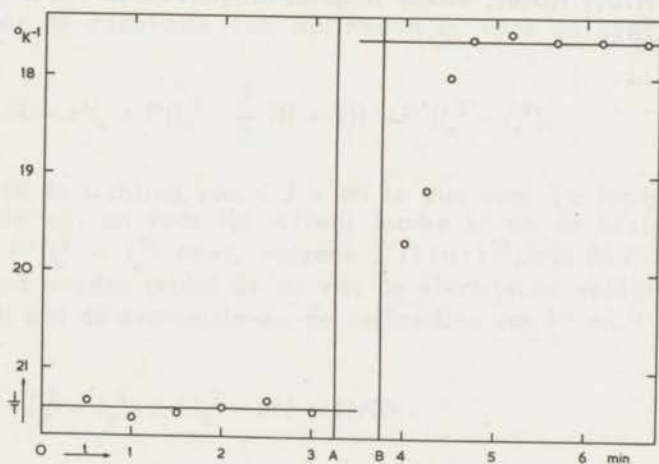
stookwarmte ontwikkeld door met een wisselveld foucaultstromen op te wekken (de stookkogen bestaan uit draad van 1,5 mm doorsnede en hebben een middellijn van 10 mm. Bij een frequentie van 225 Hz en een veldsterkte van 1 Oe wordt 1,24 erg/sec ontwikkeld). Bij E is het preparaat in goed warmtecontact met C en met een thermometer bij F. De thermometer bestaat uit CMN waaraan enkele tienden procenten van het Mg^{++} door Cu^{++} is vervangen. Trillingen worden tegengegaan door de thermometer en het preparaat met stukjes film en touwtjes te fixeren.

Experiment. De koelzouten worden door adiabatische demagnetisatie afgekoeld tot ongeveer $0,01^{\circ}\text{K}$. Daarna wordt de switch gesloten en koelen preparaat en thermometer af. Wanneer het preparaat een voldoende lage temperatuur heeft bereikt wordt de switch geopend. Na enige tijd zijn thermometer en preparaat in temperatuurevenwicht. De temperatuur zal nu langzaam stijgen t.g.v. het lek. Deze stijging wordt enige tijd waargenomen (voorperiode), dan wordt gestookt en vervolgens wordt de temperatuur waargenomen totdat deze weer regelmatig t.g.v. het lek verloopt (naperiode).

Vlak na het stoken kan de thermometer een te hoge of te lage temperatuur hebben (overshoot of undershoot) als gevolg van een slecht contact tussen preparaat en C of tussen thermometer en C. Om de temperatuursprong, veroorzaakt door het stoken, te vinden, worden voor- en naperiode geëxtrapoleerd naar het midden van de stookperiode. Om een betrouwbare extrapolatie te krijgen is het van belang dat de onder- of overshoot gering is. Bij goed contact van preparaat en C zal er bij gebruik van een CMN thermometer altijd een undershoot zijn ten gevolge van de spin-roosterrelaxatietijd. Uit experimenten van Lubbers is gebleken dat de spin-roosterrelaxatietijden met een factor 4 verkort worden wanneer een kleine hoeveelheid Cu^{++} -ionen aan het CMN is toegevoegd. Dit wordt bevestigd door dit experiment; in fig. 3 zijn twee metingen weergegeven aan hetzelfde goed geleidende preparaat met als enig verschil in het ene geval een zuivere CMN thermometer, in het andere een CMN thermometer met koper. In het tweede geval wordt het temperatuurevenwicht ongeveer 3 maal sneller bereikt. Naarmate de temperatuur hoger wordt, wordt het lek door de switch naar het koelzout groter; bij ongeveer $0,15^{\circ}\text{K}$ zijn positief en negatief warmtelek gelijk. Bij $0,3^{\circ}\text{K}$ wordt het negatieve lek te groot om goed te kunnen meten. We kunnen het lek naar het koelzout verminderen door een loodswitch te gebruiken of, voor metingen bij hogere temperaturen, helemaal geen switch. In het laatste geval wordt het preparaat afgekoeld door de CMN thermometer (CMN heeft een grote koelcapaciteit in een magneetveld). Op deze wijze is het mogelijk gebleken tot 2°K metingen te verrichten. De laagste meettemperatuur wordt bepaald door de temperatuur waartoe het preparaat zich laat afkoelen; temperaturen van $0,03^{\circ}\text{K}$ zijn bereikt. De methode is dus bruikbaar tot $0,03^{\circ}\text{K}$. Een groot voordeel van deze methode is dat ook preparaten met slechte warmtegeleiding, zoals poedervormige preparaten, gemeten kunnen worden tot lage temperaturen. Met de continue methode blijkt het mogelijk poedervormige preparaten te meten tot $0,09^{\circ}\text{K}$; met de switchmethode zijn metingen verricht tot $0,05^{\circ}\text{K}$.



a



b

Fig. 3. T^{-1} als functie van de tijd gedurende voor-, stook- en naperiode. Het preparaat is een zilver-manganlegering met goede warmtegeleiding. A en B zijn begin en eind van de stookperiode.

- De thermometer bestaat uit zuiver ceriummagnesiumnitraat.
- De thermometer bestaat uit ceriummagnesiumnitraat waarvan een klein gedeelte van het magnesium vervangen is door koper.

Conclusie. Metingen met de switchmethode geven ook bij zeer lage temperaturen resultaten waarin geen systematische fouten ten gevolge van warmtelek en warmteweerstanden aanwezig zijn.

LITERATUUR

- 1) De Klerk, D., proefschrift Leiden (1948).
- 2) Miedema, A.R., Postma, H., v.d. Vlucht, N.D., en Steenland, M.J., *Physica* 25 (1959) 509.
- 3) Anderson, A.C., Salinger, G.L. en Wheatley, J.C., *Phys. Rev. Let.* 6 (1961) 443.
- 4) Powel, R.L., Roder, H.M., Rogers, W.M., *Journ. Appl. Phys.* 28 (1957) 1282.

HOOFDSTUK III

SOORTELIJKE WARMTE VAN TERBIUM EN HOLMIUM

Inleiding

De zeldzame aardmetalen terbium en holmium zijn in de z.g. hexagonale-dichtste-pakking structuur gekristalliseerd. Bij terbium zijn de magnetische momenten van de electronen \mathbf{J} loodrecht op de hexagonale as in een spiraal georiënteerd.

Ten gevolge van de ongepaarde 4f electronen heerst er ter plaatse van de kern een sterk magnetisch veld en een electrisch veldgradiënt. Bij sterke spin-baankoppeling vallen de hoofdassen van de electrische veldgradiënt en het magnetische veld samen. De Hamiltoniaan, gedeeld door de constante van Boltzmann k , voor de kern wordt dan 1):

$$H/k = a'I_z + P(I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1)) + P'(I_x^2 - I_y^2).$$

De z-as is de richting van $\langle \mathbf{J} \rangle$ en is dus voor Tb loodrecht op de hexagonale as, en voor Ho vrijwel loodrecht op de hexagonale as. De term $P'(I_x^2 - I_y^2)$ moet, volgens Elliott¹⁾, aan de Hamiltoniaan toegevoegd worden omdat de as van de electrische veldgradiënt niet samenvalt met de symmetrie-as; de verhouding van P' en P is

$$\frac{1}{3} \langle J_x^2 - J_y^2 \rangle / \langle J_z^2 - J(J+1)/3 \rangle.$$

Wanneer de z-as loodrecht op de hexagonale as (x-as) staat is $\langle J_x^2 \rangle = 0$, $\langle J_z^2 \rangle = J^2$ en dus $\langle J_y^2 \rangle = J$, waaruit volgt dat $P'/P = -1/(2J-1)$. De invloed van P' op de energieniveaus is, in vergelijking met P , van de orde $(P'/P)^2$. Voor Tb en Ho is J respectievelijk 6 en 8, dus $P'/P = -1/11$ en $-1/15$. De invloed van de laatste term van de Hamiltoniaan op de energieniveaus is dus zeer klein en zal verder verwaarloosd worden.

De energieniveaus E_i zijn gegeven door

$$E_i/k = a'i + P(i^2 - \frac{1}{3} I(I+1))$$

waarin $i = -I, -I + 1, \dots, +I$. De bezetting van een energieniveau is evenredig met de Boltzmannfactor $\exp(-E_i/kT)$. De totale energie per mole is dus

$$E = \frac{N \sum_{i=-I}^{+I} E_i \exp(-E_i/kT)}{\sum_{i=-I}^{+I} \exp(-E_i/kT)} .$$

Hieruit volgt de h.f.s. soortelijke warmte $C_N = \frac{dE}{dT}$:

$$C_N = \frac{R \{ (\sum_{i=-I}^{+I} U_i^2 B_i) (\sum_{i=-I}^{+I} B_i) - (\sum_{i=-I}^{+I} U_i B_i)^2 \}}{T^2 (\sum_{i=-I}^{+I} B_i)^2} \quad (1)$$

waarin $U_i = E_i/k$ en $B_i = \exp(-E_i/kT)$.

De ligging der energieniveaus bepaalt dus het verloop van C_N als functie van T , dus kunnen omgekeerd gegevens over a' en P verkregen worden door de soortelijke warmte als functie van de temperatuur te meten. Er zijn vier waarschijnlijk vrijwel onafhankelijke bijdragen tot de soortelijke warmte van terbium en holmium en wel die ten gevolge van roostergolven (C_R), die der geleidingselectronen (C_E), die ten gevolge van de wisselwerking der Tb en Ho ionen (C_M) en die ten gevolge van de besproken hyperfijnstructuur (C_N).

Bij lage temperaturen is de eerste bijdrage evenredig met T^3 , de tweede met T , de derde met $T^{3/2}$ of T^3 ⁸⁾, zodat zij alle drie zeer klein worden bij zeer lage temperatuur. Beneden 1°K is alleen de laatste bijdrage, C_N , van belang.

De resultaten van de metingen door anderen gedaan om a' en P te bepalen zijn gegeven in tabel I. Vrijwel geen soortelijke warmtemetingen zijn verricht beneden 0,4°K; toch is juist het laagste temperatuurgebied van belang omdat daar de vorm van de C_N versus T kromme sterk afhankelijk is van P .

Het feit dat C_N slechts afhangt van twee parameters en dat de andere bijdragen tot de soortelijke warmte beneden 1°K verwaarloosbaar zijn, maakt dat Ho en Tb geschikte stoffen zijn om de nauwkeurigheid van de meetmethode te onderzoeken door de gemeten C_N als functie van T te vergelijken met de met behulp van (1) berekende C_N .

Tabel I

De magnetische en elektrische h.f.s. constanten van Tb en Ho.

metaal	methode	α' °K	P °K	auteurs
terbium	S.W. $0,5 < T < 6$ °K	0,141		Kurti en Safrata ²⁾
	S.W. $0,25 < T < 1,0$ °K	0,153	0,02	Heltemes en Swenson ³⁾ Bleaney en Hill ⁴⁾
	S.W. $0,37 < T < 4,2$ °K	0,150	0,021	Lounasmaa en Roach ⁶⁾
	NMR	0,153		Hervé en Veillet ⁷⁾
	berekend	0,152	0,03	Bleaney en Hill ⁴⁾
	S.W. $0,04 < T < 0,9$ °K	0,152	0,013	dit proefschrift
holmium	S.W. $0,95 < T < 14$ °K	0,309		Gordon, Dempsey en Soller ⁹⁾
	S.W. $1,4 < T < 4$ °K	0,302		Dreyfus, Goodman, Lacaze en Trolliet ⁵⁾
	S.W. $0,38 < T < 4,2$ °K	0,320	0,007	Lounasmaa ⁸⁾
	neutronen transmissie	0,302		Postma en Brunhart ¹⁰⁾
	berekend	0,312	0,003	Bleaney ¹⁾
	S.W. $0,06 < T < 0,7$ °K	0,320	0,008	dit proefschrift

Metingen

De metingen waaruit α' en P bepaald zijn, zijn verricht met de continue methode (zie hoofdstuk II). Voor Tb is ook een meting gedaan met de switchmethode om de stookogen van het switchapparaat met behulp van een bekende soortelijke warmte te kunnen iken.

De zeldzame aardmetalen hebben een slechte warmtegeleiding (voor lanthaan (99,94%) is gemeten $1,5 \cdot 10^4 T$ erg/cm graad, voor cerium (99,6%): $10^4 T$ erg/cm graad¹³⁾). Om de invloed daarvan klein te houden moet de weg van het warmtetransport door het preparaat kort gehouden worden. Het preparaat moet dus dun zijn en het hele oppervlak moet in goed contact met de messing strip zijn. Een goed contact is bereikt door de preparaten tussen twee koperen plaatjes te klemmen met

een messing klemmetje. De koperen plaatjes zijn met koperdraden met de plaatjes D (hoofdstuk II, fig. 1) verbonden. De afmetingen van de preparaten zijn ongeveer $4 \times 4 \times 0,4$ mm. Wegens de hoge soortelijke warmte zijn kleine preparaten nodig om binnen een uur na demagnetisatie de laagste temperaturen te bereiken. Er zijn Ho-preparaten gemeten van 61 mg, 41 mg en 31 mg, en Tb-preparaten van 96 mg en 17 mg.

Bij de laagst bereikte temperaturen blijkt een groot deel van de kernspin-entropie afgevoerd (98% van $R \ln 8$ voor Ho, 80% van $R \ln 4$ voor Tb). De rest van de entropie kan geschat worden door een theoretische soortelijke warmtekromme, aangepast aan de gemeten waarden, te extrapoleren naar lagere temperaturen. Omdat de resterende entropie zo klein is hebben onnauwkeurigheden in de extrapolatie verwaarloosbare invloed op de totale entropie. De op deze wijze verkregen totale entropie bleek voor Ho en Tb ongeveer 2,5% hoger dan $R \ln (2I + 1)$ te zijn. Dit verschil kan vermoedelijk geweten worden aan een verschil tussen de werkelijke warmteweerstand van de messing strip en de uit de elektrische weerstand berekende. De oorzaak van dit verschil moet dan gezocht worden in de met tin gesoldeerde

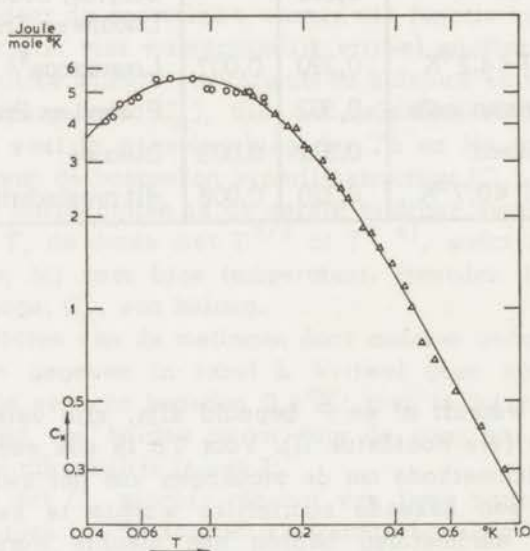


Fig. 1. Soortelijke warmte van Tb.

○ 17 mg preparaat

△ 96 mg preparaat

berekend voor $\alpha' = 0,152^\circ\text{K}$, $P = 0,013^\circ\text{K}$

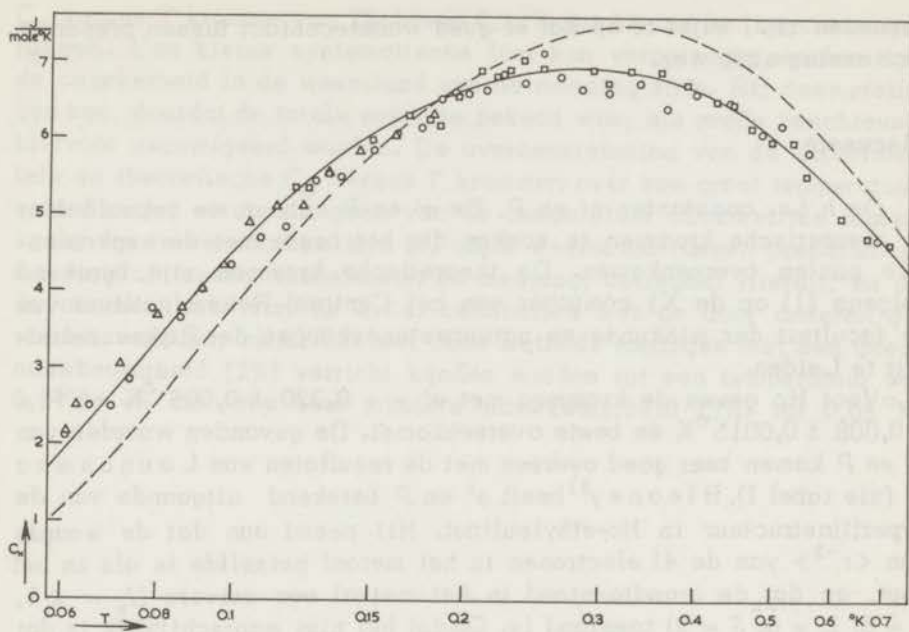


Fig. 2. Soortelijke warmte van Ho.

- △ 31 mg preparaat
- 41 mg preparaat
- 61 mg preparaat
- berekend voor $\alpha' = 0,320^{\circ}\text{K}$, $P = 0,008^{\circ}\text{K}$.
- - - berekend voor $\alpha' = 0,320^{\circ}\text{K}$, $P = 0^{\circ}\text{K}$.

aansluitingen voor de elektrische weerstandsmeting. Bij de soldeerplaats wordt een gedeelte van het messing door het supergeleidende tin elektrisch kortgesloten, terwijl, wanneer bij de soortelijke warmtemeting op dezelfde plaats de koperdraad van het messing klemmetje is gesoldeerd, het supergeleidende tin op de warmtegeleiding nauwelijks invloed zal hebben. Een 2,5% te grote warmtegeleiding geeft een van de temperatuur onafhankelijke schijnbare vergroting van de soortelijke warmte met 2,5%.

De resultaten van de metingen zijn gegeven in fig. 1 en 2. Hierin is een correctie voor de besproken fout van 2,5% toegepast. De bijdragen van C_R , C_M en C_E die nabij 1°K niet geheel verwaarloosbaar zijn, zijn afgetrokken van de gemeten soortelijke warmte. Hiervoor zijn voor C_R , C_M en C_E door Lounasmaa en Roach⁶⁾⁸⁾ gevonden waarden gebruikt. De overeenstemming tussen de resultaten, die op verschillende heliumdagen met preparaten van verschillend gewicht

gevonden zijn, wijst er op dat er goed warmtecontact tussen preparaat en messing strip was.

Discussie

De *h.f.s. constanten* a' en P . De a' en P hebben we bepaald door de theoretische krommen te zoeken die het beste met de experimentele punten overeenkomen. De theoretische krommen zijn berekend volgens (1) op de XI computer van het Centraal Reken-Instituut van de faculteit der wiskunde en natuurwetenschappen der Rijksuniversiteit te Leiden.

Voor Ho geven de krommen met $a' = + 0,320 \pm 0,005$ °K en $P = + 0,008 \pm 0,0015$ °K de beste overeenkomst. De gevonden waarden van a' en P komen zeer goed overeen met de resultaten van Lounasmaa⁸⁾ (zie tabel I). Bleaney¹⁾ heeft a' en P berekend uitgaande van de hyperfijnstructuur in Ho-ethylsulfaat. Hij neemt aan dat de waarde van $\langle r^{-3} \rangle$ van de 4f electronen in het metaal hetzelfde is als in het zout, en dat de grondtoestand in het metaal een zuivere ($J_z = \pm 8$, $J = 8$, $L = 6$, $S = 2$) toestand is. Omdat het niet waarschijnlijk is dat $\langle r^{-3} \rangle$ groter is in het metaal dan in het ethylsulfaat, moet het kleine verschil tussen Bleaney's a' en de experimenteel gevonden a' wellicht toegeschreven worden aan een bijdrage tot het effectieve veld ter plaatse van de kern ten gevolge van dipool- of exchange-wisselwerking of van de aanwezigheid van geleidingselectronen. De P , ten gevolge van de elektrische veldgradiënt veroorzaakt door de 4f electronen in de $J_z = 8$, $J = 8$ grondtoestand, is volgens Bleaney 0,003 °K. Het verschil met de experimenteel gevonden waarde $P = 0,008$ °K zou geweten kunnen worden aan een bijdrage aan de elektrische veldgradiënt door de omringende atomen. Deze bijdrage kan berekend worden uit c_o/a_o van holmium in vergelijking met de c_o/a_o van een perfect hexagonaal-dichtste-pakking rooster. Deze berekening, volgens een methode van Das e.a.¹¹⁾¹²⁾, geeft echter een bijdrage tot P van $-0,002$ °K, dus met het verkeerde teken.

Voor Tb wordt de beste overeenkomst met de experimentele punten gevonden voor de theoretische krommen met $a' = 0,152 \pm 0,002$ °K en $P = 0,013 \pm 0,004$ °K. De a' stemt goed overeen met de resultaten van andere metingen en met de berekening van Bleaney en Hill (tabel I). De waarde van P is iets kleiner dan door Lounasmaa gevonden en door Bleaney en Hill geschat.

Nauwkeurigheid. De punten in fig. 1 en 2 zijn gemiddelden van een aantal in een klein temperatuurgebied liggende metingen. Ten gevolge van de spreiding in de punten is er een onnauwkeurigheid in de

C_N versus T kromme van 2% boven $0,1^\circ\text{K}$ tot 5% bij de laagste temperaturen. Een kleine systematische fout kan veroorzaakt worden door de onzekerheid in de weerstand van de messing strip. Bij deze metingen kon, doordat de totale entropie bekend was, als reeds beschreven, hiervoor gecorrigeerd worden. De overeenstemming van de experimentele en theoretische C_N versus T krommen over een groot temperatuurgebied wijst er op dat geen van de temperatuur afhankelijke fouten, zoals die te verwachten zijn bij grote weerstand tussen preparaat en messing of tussen thermometer en messing, optreden. Hieruit, en uit de overeenkomst van de h.f.s. constanten met de door anderen gevonden waarden, blijkt dat met deze methode metingen met een goede nauwkeurigheid (2%) verricht kunnen worden tot een temperatuur van $0,1^\circ\text{K}$, en met een iets mindere nauwkeurigheid (5%) tot $0,05^\circ\text{K}$.

LITERATUUR

- 1) Bleaney, B., Proc. Internat. Conf. on Magnetism and Crystallography, Kyoto, Japan, (1961) en J. appl. Phys. **34** (1963) 1024.
- 2) Kurti, N. en Safrata, R.S., Phil. Mag. **3** (1958) 780.
- 3) Heltemes, E.C. en Swenson, C.A., J. chem. Phys. **35** (1961) 1264.
- 4) Bleaney, B. en Hill, R.W., Proc. phys. Soc. **78** (1961) 313.
- 5) Dreyfus, B., Goodman, B.B., Lacase, A. en Trolliet, G., Compt. Rend. **253** (1961) 1764.
- 6) Lounasmaa, O.V. en Roach, P.R., Phys. Rev. **128** (1962) 622.
- 7) Hervé, J. en Veillet, P., Compt. Rend. **252** (1961) 99.
- 8) Lounasmaa, O.V., Phys. Rev. **128** (1962) 1136.
- 9) Gordon, J.E., Dempsey, C.W. en Soller, T., Phys. Rev. **124** (1961) 724.
- 10) Postma, H., niet gepubliceerd.
- 11) Das, T.P. en Pomeranz, M., Phys. Rev. **123** (1961) 2070.
- 12) Wikner, E.G. en Burns, G., Physics Letters **2** (1962) 225.
- 13) Rosenberg, H.M., Phil. Trans. Ray. Soc. (London) **A247** (1955) 441.

HOOFDSTUK IV

SOORTELIJKE WARMTE VAN ENIGE NIKKELHEXAMMINEHALIDEN

Inleiding

Onder de antiferromagnetische stoffen nemen de verbindingen waar de magnetische ionen een vlak gecentreerd kubisch (f.c.c.) rooster vormen, een bijzondere plaats in. In een f.c.c.-ionenrooster is het namelijk niet mogelijk de ionen te verdelen in twee subroosters van ionen met parallelle spin, zodanig, dat van elk ion alle naaste burens tot het andere subrooster behoren. Elk van de twaalf naaste burens van een ion heeft weer vier naaste burens onder deze twaalf ionen. Het is dus niet mogelijk dat voor elk ion de spins van de twaalf naaste burens antiparallel zijn. Het gemiddelde aantal burens met antiparallelle spins is hoogstens acht.

De tot nu toe onderzochte antiferromagneten met f.c.c.-structuur vallen in twee groepen uiteen. De eerste groep bestaat uit stoffen waarvan op grond van de kristalstructuur een grote exchange-wisselwerking tussen op een na naaste burens verwacht kan worden. (Deze wisselwerking wordt verder n.n.n.-wisselwerking genoemd, en de exchange-constante $J_{n,n,n}$; de wisselwerking tussen naaste burens wordt n.n.-wisselwerking genoemd en de exchange-constante $J_{n,n}$). Dit zijn zouten met de NaCl-structuur. Aan weerszijden van de diamagnetische ionen liggen de n.n.n.-magnetische ionen. Aangezien de exchange-wisselwerking relatief groot kan zijn als de magnetische ionen en het tussenliggende diamagnetische ion op een lijn liggen¹⁾²⁾, is in deze zouten de n.n.n.-wisselwerking soms zelfs groter dan de n.n.-wisselwerking.

De tweede groep bestaat uit stoffen waarvoor op grond van de structuur te verwachten is, dat de n.n.n.-wisselwerking klein is vergeleken bij de n.n.-wisselwerking.

Voor de eerste groep volgt uit de theorie van het moleculaire veld³⁾, dat $-\theta/T_N$ tussen 1 en 5 ligt, afhankelijk van de verhouding van n.n.- en n.n.n.-wisselwerking. Zoals blijkt uit tabel I voldoen de zouten uit de eerste groep hieraan.

Voor $J_{n,n,n} = 0$ geldt volgens de theorie van het moleculaire veld dat $\theta/T_N = -3$ ³⁾. Echter volgens theorieën van Li⁴⁾ en Ziman⁵⁾ is er helemaal geen overgang naar de antiferromagnetische toestand.

Tot de zouten met $J_{n,n,n} \ll J_{n,n}$ behoren MnS (ZnS-structuur),

Tabel I

Kristal	Kristal-structuur	T_N °K	$-\theta$ °K	$-\theta/T_N$	S
NiO ²⁴⁾	NaCl	520	2470	3,8	1
CoO ²⁵⁾	NaCl	290	280	0,97	3/2
FeO ²⁵⁾	NaCl	198	570	2,9	2
MnS ²⁵⁾	NaCl	165	528	3,2	5/2
MnO ²⁵⁾	NaCl	122	610	5	5/2
MnS ⁷⁾	ZnS	100	938	9,4	5/2
K_2IrCl_6 ⁹⁾	K_2PtCl_6	3,08	32	10,5	1/2
$(NH_4)_2IrCl_6$ ⁹⁾	K_2PtCl_6	2,16	20	9,3	1/2
$Ni(NH_3)_6Cl_2$	K_2PtCl_6	1,00(1,45)	9	9(6)	1
$Ni(NH_3)_6Br_2$	K_2PtCl_6	0,61	7	11	1
$Ni(NH_3)_6I_2$	K_2PtCl_6	0,305	3	10	1

K_2IrCl_6 en $(NH_4)_2IrCl_6$ (K_2PtCl_6 -structuur). Voor deze zouten is respectievelijk gemeten voor $-\theta/T_N$: 9,4, 10,5 en 9,3⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾.

Aan $Ni(NH_3)_6Hal_2$ (Hal betekent Cl, Br of I) zijn statische susceptibiliteitsmetingen gedaan door Palma - Vittorelli e.a.¹⁰⁾. De zouten blijken bij hoge temperatuur te voldoen aan de wet van Curie-Weiss. De Weiss-constante θ is voor het Cl-, Br- en I-zout respectievelijk $-9^\circ K$, $-7^\circ K$ en $-3^\circ K$. Tussen $1^\circ K$ en $4^\circ K$ wordt de susceptibiliteit vrijwel onafhankelijk van de temperatuur. Watanabe vond voor het chloride: $\theta = -8^\circ K$ ¹¹⁾. De soortelijke warmte van het chloride en het bromide is gemeten door Ukei en Kanda¹²⁾. In $Ni(NH_3)_6Cl_2$ vinden zij een scherp maximum bij $1,5^\circ K$. Bij hogere temperaturen dan $1,5^\circ K$ is de soortelijke warmte nog vrij groot (2,5 J/mole graad) en weinig afhankelijk van de temperatuur. Bij $Ni(NH_3)_6Br_2$ is de soortelijke warmte tussen 1 en $2^\circ K$ bijna constant; er is geen scherp maximum waargenomen.

In dit hoofdstuk worden de metingen van de soortelijke warmte aan nikkelhexamminen beschreven, die wij verricht hebben voor temperaturen van $0,08^\circ K$ tot $1,6^\circ K$.

Kristalstructuur

De nikkelfhexaminehaliden hebben de K_2PtCl_6 -structuur¹³⁾ (fig. 1). De nikkeli-onen vormen een vlak gecentreerd kubisch rooster met roosterconstante a_0 . Elk Ni^{++} -ion is omgeven door een kubus (ribbe: $\frac{1}{2}a_0$) bestaande uit halogeenionen op de hoekpunten en NH_3 -moleculen op de zijden. De a_0 van het Cl-, Br- en I-zout is respectievelijk 10,064 Å, 10,34 Å, 10,875 Å.

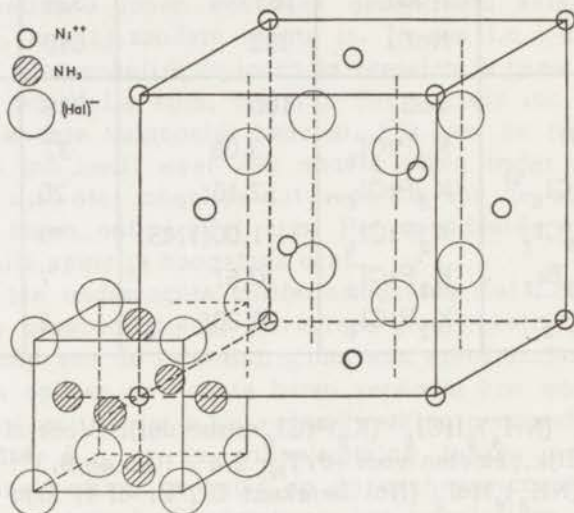


Fig. 1. Kristalstructuur van nikkelfhexaminehalide.
Voor een van de Ni-ionen is de gehele omgeving getekend.

Meetmethode

De soortelijke warmtemetingen zijn verricht met de continue methode (zie hfst. II). Omdat van deze zouten geen eenkristallen van voldoende grootte beschikbaar waren, zijn de metingen aan poeders verricht. Het verkrijgen van een goed warmtecontact tussen poeder en de messing strip C (hfst. II, fig. 1) is in dit geval moeilijker. Om goed contact te verkrijgen hebben we het poeder gemengd met Apiezon-N vet. Dit mengsel hebben wij op twee manieren in contact gebracht met de messing strip C.

1e. Het mengsel in een doosje van $2 \times 1 \times 1$ cm met messing

schotjes op een afstand van 2 mm van elkaar.

2e. Het mengsel in een doosje van $2 \times 1 \times 1$ cm waarin een bosje koperdraden (50 à 100 draden met 0,4 mm doorsnede) gestoken wordt.

Zowel de messing schotjes als het bosje koperdraden worden via koperdraden bij D (hfst. II, fig. 1) met de messing strip verbonden. Hoewel in de twee gevallen het contactoppervlak metaal-mengsel ongeveer even groot is (10 cm^2), geeft de eerste methode een zeer slecht warmtecontact, en de tweede methode een goed contact. Dit zou verklaard kunnen worden door een sterke krimp van het mengsel bij afkoeling; in het eerste geval raakt het mengsel los van de schotjes, in het tweede geval krimpt het juist vast om de koperdraden. De twee methoden zijn getoetst door verpoederde zouten te meten waarvan de soortelijke warmte bekend is. Bij de tweede methode bleek er goede overeenstemming te zijn tussen de gemeten soortelijke warmte van $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en de bekende soortelijke warmte tot $0,1^\circ\text{K}$. Beneden $0,08^\circ\text{K}$ bleek de soortelijke warmte systematisch te groot. Hieruit blijkt dat bij $0,08^\circ\text{K}$ de thermische overgangswaerstand preparaat-strip van de orde van grootte is van de thermische weerstand van de strip ($\dot{Q} = 80(T_w^2 - T_k^2)$ erg/sec). Dit is in goede overeenstemming met de door Kurti e.a.¹⁴⁾ gemeten overgangswaerstand van een zout-glycerol mengsel naar koperdraden ($\dot{Q} = 10^3(T_w^3 - T_k^3)$ erg/sec per cm^2 contactoppervlak).

De bij de experimenten gebruikte hoeveelheid zout varieerde van 800 mg tot 50 mg. Wanneer kleine hoeveelheden werden gebruikt, werd aan het mengsel ongeveer 500 mg diamagnetisch Al-aluin toegevoegd om een geschikte verhouding vet-poeder te behouden zonder verkleining van het contactoppervlak.

Meetresultaten

$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$. De soortelijke warmte per mole (C_m) versus temperatuurkromme voor $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ (fig. 2) vertoont een piek bij $1,45^\circ\text{K}$ en een bij $1,02^\circ\text{K}$. Bij temperaturen lager dan 1°K neemt de soortelijke warmte sterk af, ongeveer evenredig met $T^{2,7}$ en zij bereikt een minimum bij $0,2^\circ\text{K}$. Na aftrekken van de geëxtrapoleerde met $T^{2,7}$ dalende soortelijke warmte beneden $0,2^\circ\text{K}$ blijft er een soortelijke warmte over die evenredig is met T^{-2} .

$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Br}_2$. De C_m versus T kromme (fig. 3) heeft een scherp maximum bij $T = 0,61^\circ\text{K}$; de hoogte is ongeveer 14 J/mole graad . De soortelijke warmte bij lage temperatuur kan weer gesplitst worden in een deel evenredig met T^{-2} en een deel dat ongeveer evenredig is met $T^{2,6}$. De evenredigheidsconstante van de T^{-2} term is veel groter dan

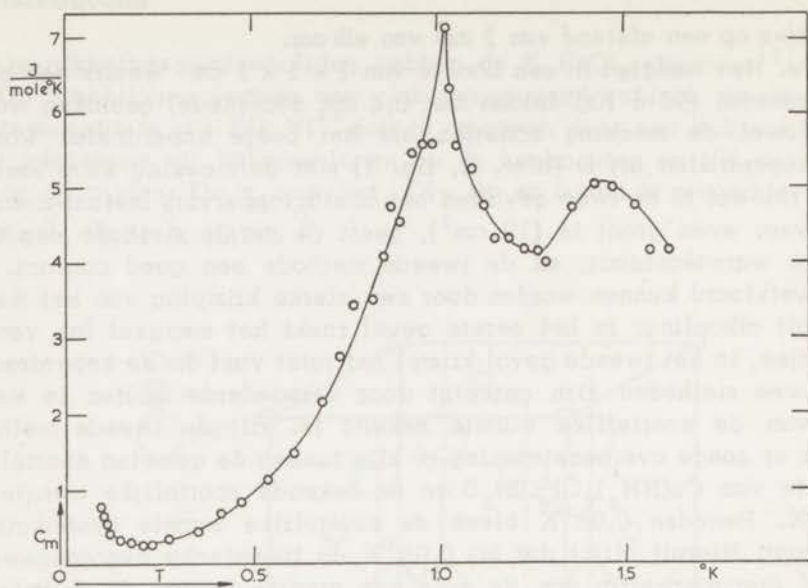


Fig. 2. Soortelijke warmte van $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$.

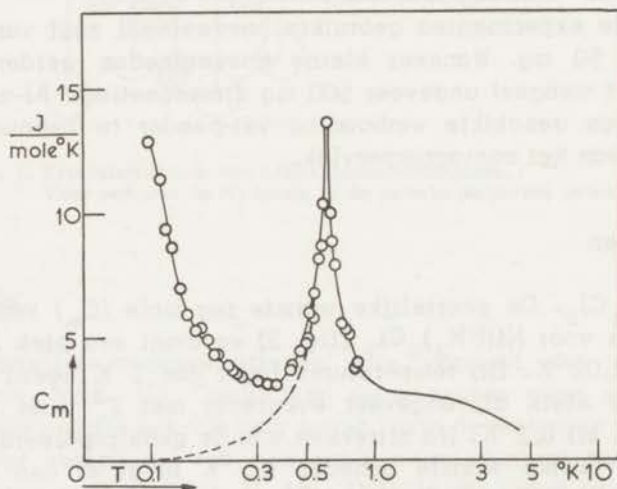


Fig. 3. Soortelijke warmte van $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Br}_2$.
 Het gedeelte van de kromme boven 1°K geeft de meetresultaten van Ukei en Kanda weer.
 De streeplijn geeft de soortelijke warmte na aftrek van de T^{-2} -anomalie.

voor het chloorzout.

$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{I}_2$. De C_m versus T kromme (fig. 4) heeft een zeer hoge piek bij $T = 0,305^\circ\text{K}$ (≈ 40 J/mole graad). Ook bij temperaturen boven $0,305^\circ\text{K}$ blijft de soortelijke warmte groot.

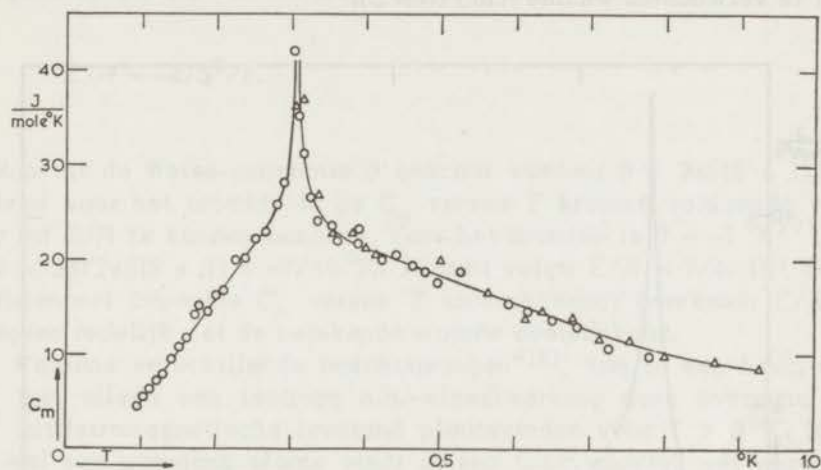


Fig. 4. Soortelijke warmte van $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{I}_2$.

Discussie

Ukei en Kanda¹²⁾ hebben de soortelijke warmte van het chloride en het bromide gemeten tussen 4°K en 1°K . Bij het chloride vinden zij een maximum in de soortelijke warmte bij $1,5^\circ\text{K}$. Zij vinden echter geen aanduiding voor het maximum bij $1,02^\circ\text{K}$. Ook is de door hen gemeten soortelijke warmte ongeveer 20% groter dan die wij gemeten hebben. Deze verschillen en het voorkomen van twee maxima kunnen wellicht toegeschreven worden aan chemische instabiliteit van het zout. Twee maxima kunnen optreden wanneer een gedeelte van het zout wat van het ammonia verloren heeft. Door deze verschillen tussen de metingen van Ukei en Kanda en onze metingen is geen betrouwbare bepaling van het entropieverschil in dit temperatuurgebied mogelijk.

De soortelijke warmte van $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Br}_2$ kan volgens de streeplijn in fig. 4 gesplitst worden in een deel corresponderend met de magnetische ordening en een anomalie waarvan de T^{-2} start gemeten is. Dat de soortelijke warmte bij hogere T inderdaad de magnetische soortelijke warmte is wordt bevestigd door berekening van

het bijpassende entropieverschil. Voor deze berekening worden, boven 1°K , de resultaten van Ukei en Kanda gebruikt die goed aangesloten kunnen worden bij onze metingen. De gevonden waarde van het resulterende entropieverschil komt goed overeen met de voor $S = 1$ te verwachten waarde $R\ln 3$ (fig. 5).

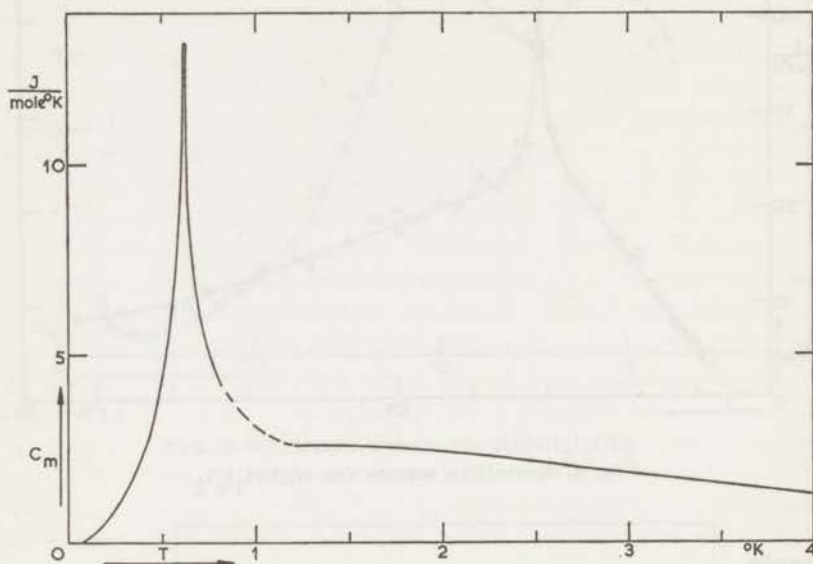


Fig. 5. Magnetische soortelijke warmte van $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Br}_2$.

Voor $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{I}_2$ zijn geen soortelijke warmtemetingen in het temperatuurgebied van vloeibaar He gedaan. Het totale entropieverschil kunnen we uit onze metingen berekenen. De benodigde extrapolatie naar $T > 1^{\circ}\text{K}$ en $T < 0,1^{\circ}\text{K}$ geeft geen grote onnauwkeurigheid omdat die temperatuurgebieden slechts een bijdrage van ongeveer 17% tot het totale entropieverschil leveren, zodat de fout ten gevolge van onnauwkeurige extrapolatie slechts enkele procenten kan bedragen. Gevonden wordt: $\Delta S = (5,3 \pm 0,3)R$. Dit is veel meer dan het entropieverschil $R\ln 3$, corresponderend met de magnetische overgang. Dit wijst er op dat er naast de soortelijke warmte van magnetische oorsprong ook een andere anomalie aanwezig is. In de reeks chloride-, bromide- en jodidezout vindt de magnetische overgang bij telkens lagere temperatuur plaats terwijl de andere anomalie der soortelijke warmte bij telkens hogere temperatuur ligt. Bij het jodide vallen zij over elkaar. Wij zullen eerst de soortelijke warmte corresponderend met de magnetische overgang bespreken en daarna de andere anomalie.

De overgang naar de antiferromagnetische toestand. In de geordende toestand zullen, voor een f.c.c.-rooster, van de twaalf naaste burens van een ion er acht antiparallel en vier parallel zijn. Daarom zal het energieverval E tussen de toestand bij $T = \infty$ en bij $T = 0^\circ\text{K}$ volgens de theorie van het moleculaire veld voldoen aan:

$$E/R = -4JS^2/k.$$

J kan uit de Weiss-constante θ geschat worden: $\theta = 2zS(S+1)J/3k$. Alleen voor het bromide is de C_m versus T kromme voldoende volledig om E/R te kunnen bepalen. Voor het bromide is $\theta = -7^\circ\text{K}^{10)}$, dus $J/k = 3\theta/2zS(S+1) = -7/16^\circ\text{K}$. Hieruit volgt: $E/R = 7/4$. Uit de experimenteel bepaalde C_m versus T kromme wordt berekend: $E/R = 2,0$ hetgeen redelijk met de berekende waarde overeenkomt.

Volgens verschillende beschouwingen⁴⁾⁵⁾, kan in een f.c.c.-rooster met alleen een isotrope n.n.-wisselwerking geen overgang naar de antiferromagnetische toestand plaatsvinden voor $T > 0^\circ\text{K}$. Indien er wel een overgang plaats vindt in een f.c.c.-rooster met voornamelijk n.n.-wisselwerking, dan is, volgens deze beschouwingen, de oorzaak daarvan hetzij een zwakke n.n.n.-wisselwerking of anisotropie van de n.n.-wisselwerking. Voor zwakke n.n.n.-wisselwerking heeft Anderson⁹⁾ op basis van de spingolftheorie de schatting gemaakt dat $kT_N \approx |J_{n,n}^{2/3} \cdot J_{n,n,n}^{1/3}|$. Cooke e.a.⁹⁾ suggereren dat voor anisotrope n.n.-wisselwerking geldt: $kT_N \approx |J_{n,n,z}|^{1/2}$, ($J_x + J_y + J_z = 0$).

Uit tabel I blijkt echter dat voor de onderzochte antiferromagnetische stoffen met f.c.c.-structuur, waarvoor kleine $J_{n,n,n}/J_{n,n}$ te verwachten is, $-\theta/T_N$ ongeveer tien is. Dit suggereert dat wellicht algemeen voor antiferromagnetische stoffen met f.c.c.-structuur met kleine $J_{n,n,n}/J_{n,n}$ onafhankelijk van de spin geldt: $-\theta/T_N \approx 10$.

Niet-magnetische anomalie. Er is in de C_m versus T kromme een anomalie die kennelijk niet correspondeert met de overgang naar de antiferromagnetische toestand. Deze anomalie kan niet veroorzaakt worden door h.f.s.-wisselwerking. Van de nikkelkernen hebben 99% geen magnetisch moment, dus h.f.s.-wisselwerking kan alleen plaatsvinden tussen de nikkelionen en de kernen van de omringende ionen. De temperatuur waarbij de anomalie in het jodide optreedt is echter opvallend hoog en correspondeert met een veld van de orde van 10^6 Oe ter plaatse van de halogeen- of waterstofkern. Quadrupoolwisselwerking met de jodiumkern ($I = 5/2$) zou voor het entropieverval $2R \ln 3$ en dus samen met de magnetische term $2R \ln 3 + R \ln 3 = 3,3 R$ per mole geven. We vinden in het jodide echter voor het entropieverval $5,3 R$

per mole; dit sluit dus quadrupoolwisselwerking met de halogeenen als oorzaak van de anomalie uit.

Wij kunnen de anomalie echter wel toeschrijven aan de NH_3 -groepen. Protonresonantie-experimenten van Kim¹⁵⁾ wijzen er op dat bij 1,6°K de NH_3 -groepen van $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ nog een rotatievrijheidsgraad hebben.

Door Palma-Vittorelli e.a.¹⁰⁾¹⁶⁾ is gevonden dat wanneer $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{I}_2$ beneden 19,5°K wordt afgekoeld de electronspin-resonantielijn (E.S.R.) sterk verbreed wordt. Bij dezelfde temperatuur vertoont de soortelijke warmte een scherp maximum¹⁷⁾. De E.S.R.-lijnverbreding is ook voor het chloor- en het broomzout gevonden bij respectievelijk $T = 34^\circ\text{K}$ en 75°K ¹⁰⁾¹⁶⁾. Volgens Stevens¹⁸⁾ zijn deze verschijnselen het gevolg van het vastvriezen van de zes NH_3 -groepen om het Ni^{++} -ion in een bepaalde configuratie ten opzichte van elkaar. Het temperatuurgebied waarin de E.S.R.-lijnverbreding intreedt is smal en ook de piek in de soortelijke warmte is scherp. Dit wijst er op dat het vastvriezen een coöperatief proces is, wat bevestigd is door de experimenten van Aiello e.a.¹⁹⁾.

Beneden de temperatuur van de E.S.R.-lijnverbreding bevindt elke NH_3 -groep zich in een situatie waarin vrije rotaties verhinderd worden door de potentiaalbarrières veroorzaakt door de omgeving. Bij oneindig hoge barrière blijft de grondtoestand van een NH_3 -groep achtvoudig ($=2^3$) ontaard ten gevolge van de verschillende standen die de protonspins kunnen innemen. De invloed van een eindige barrière is bestudeerd zowel voor NH_3 - als CH_3 -groepen door o.a. Wilson²⁰⁾ en Lin en Swalen²¹⁾. Zij laten zien dat voor een eindige barrière de mogelijkheid van tunnels de achtvoudige ontaarding opheft. De acht niveaus worden gesplitst in twee viertallen; de grootte van de splitsing ΔE hangt af van de hoogte van de barrière. Bij zeer lage temperatuur bevinden alle NH_3 -groepen zich in het laagste quartet, dus de entropievermindering is $k\ln 2$ per NH_3 -groep of $6R\ln 2$ per mole. Voor $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{I}_2$ is voor de entropievermindering gevonden: $5,3 R$; dit komt goed overeen met $R\ln 3 + 6R\ln 2 = 5,26 R$. Bovenstaande tunnelhypothese geeft dus een goede verklaring voor de, met de soortelijke warmte anomalie corresponderende, entropievermindering. Uit de soortelijke warmte kan de grootte van de splitsing ΔE berekend worden. Voor het Cl- en het Br-zout is ΔE berekend uit de coëfficiënt van de T^{-2} functie die de soortelijke warmte in het lage temperatuurgebied beschrijft. Voor het jodide is van de gemeten soortelijke warmte de magnetische afgetrokken. Deze magnetische soortelijke warmte is verkregen door uit te gaan van de magnetische soortelijke warmte van $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Br}_2$ (fig. 5) en hiervan de temperatuur-

schaal met een factor $T_N(I)/T_N(Br)$ in te krimpen. Uit de temperatuur waarbij het maximum van de resterende soortelijke warmte optreedt is ΔE voor het jodiumzout te berekenen. $\Delta E/k$ is voor het Cl-, Br- en I-zout respectievelijk $0,045^\circ K$, $0,12^\circ K$ en $0,72^\circ K$.

Om de tunnelhypothese verder te toetsen zijn soortelijke warmtemetingen verricht aan $Ni(ND_3)_6I_2$. In dit zout zullen de potentiaalbarrières hetzelfde zijn als in het NH_3 -zout, maar t.g.v. het grotere traagheidsmoment van ND_3 zal de tunnelfrequentie, en dus ook ΔE , kleiner zijn. Om een vergelijking van de resultaten van het $Ni(NH_3)_6I_2$ en $Ni(ND_3)_6I_2$ mogelijk te maken is het nodig de hoogte van de barrières te berekenen. Eerst worden nu de meetresultaten van het $Ni(ND_3)_6I_2$ besproken en vervolgens worden de hoogten van de barrières berekend.

$Ni(ND_3)_6I_2$. In het temperatuurgebied van $0,045^\circ K$ tot $0,25^\circ K$ werd gemeten met de switchmethode (zie hfst. II); het gewicht van het preparaat was 30 mg. Van $0,1^\circ K$ tot $0,7^\circ K$ werd gemeten met de continue methode waarbij een preparaat van 130 mg gebruikt werd (dit preparaat werd vervaardigd door dr. T. Garofano). De C_m versus T kromme (fig. 6) laat zien dat de piek, corresponderend met de magnetische overgang, bij $0,35^\circ K$ ligt; dit is een iets hogere temperatuur dan voor het $Ni(NH_3)_6I_2$ gevonden is. Voor temperaturen lager dan $0,3^\circ K$ neemt C_m af evenredig met $T^{2,8}$.

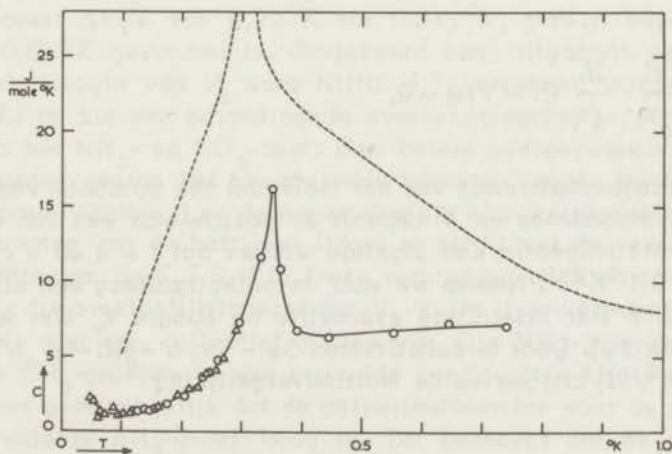


Fig. 6. Soortelijke warmte van $Ni(ND_3)_6I_2$.

De streeplijn geeft de soortelijke warmte van $Ni(NH_3)_6I_2$ weer.

Δ : switchmethode

\circ : continue methode

In het gehele gemeten temperatuurgebied boven $0,1^\circ\text{K}$ is de soortelijke warmte lager dan bij het $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{I}_2$. De anomalie is verschoven naar lagere temperatuur. Beneden $0,1^\circ\text{K}$ neemt de soortelijke warmte weer toe, ongeveer evenredig met T^{-2} ; $C_m T^2 = (55 \pm 10) \cdot 10^{-4} \text{J}$ graad/mole. Boven $0,5^\circ\text{K}$ blijft de soortelijke warmte groter dan voor de magnetische soortelijke warmte alleen te verwachten is (vergelijk fig. 5). De oorzaak hiervan is niet duidelijk; hogere niveaus van de gehinderde rotatie van de ND_3 -groepen liggen te hoog om hier al invloed te hebben.

Voor ND_3 zullen, volgens Wilson²⁰, de $27(=3^3)$ mogelijke protonspintoestanden zich, ten gevolge van de mogelijkheid tot tunnelen, splitsen in een groep van 11 en een van 16. Er geldt dan het volgende verband tussen ΔE en de T^{-2} start van de soortelijke warmte:

$$\frac{C_m T^2}{R} = \frac{11 \times 16}{27^2} (\Delta E)^2.$$

Hieruit volgt $\Delta E/k = 0,05^\circ\text{K}$.

Hoogte van de potentiaalbarrières. De Schrödingervergelijking van een NH_3 -molecuul dat om een vaste as kan draaien is

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2I}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0,$$

I is het traagheidsmoment van het molecuul ten opzichte van de drieduidige symmetrie-as en φ bepaalt de positie van een van de protonen. Uit rotatiespectra kan afgeleid worden dat $I = 4,40 \text{ g cm}^2$ ofwel $\hbar/(2Ik) = 9,1^\circ\text{K}^2$. Nemen we voor de potentiaalberg een sinusvormige potentiaal met drietallige symmetrie en hoogte V_0 dan wordt $V = \frac{1}{2}V_0(1 + \cos 3\varphi)$. Door te substitueren $3\varphi = 2x$, $a = \frac{4}{9}(E - \frac{1}{2}V_0)/(\hbar^2/2I)$ en $s = \frac{4}{9}V_0/(\hbar^2/2I)$ krijgen we de Mattieuvergelijking

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + (a - \frac{1}{2}s \cos 2x) \psi = 0$$

of
$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + (b - 3 \cos^2 x) \psi = 0$$

waarin $b = a + \frac{1}{2}s = \frac{4}{3}E/(2I/\hbar^2)$. De eigenwaarden van deze vergelijking waarvoor de bijbehorende ψ de goede periodiciteit bezit zijn getabelleerd door Kilb²³). Uit de grootte van de splitsing ΔE vinden we voor s de waarden 27, 21,4 en 12,2 voor respectievelijk het chloride, bromide en jodide. Hieruit volgt voor de hoogte van de potentiaalbarrières V_0 respectievelijk: $V_0/k = 555^\circ\text{K}$, 435°K en 250°K .

Tabel II

zout	α_0 Å	$\Delta E/k$ °K	V_0/k °K
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$	10,064	0,045	555
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Br}_2$	10,34	0,12	435
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{I}_2$	10,875	0,72	250
$\text{Ni}(\text{ND}_3)_6\text{I}_2$		0,05	250

In $\text{Ni}(\text{ND}_3)_6\text{I}_2$ is het traagheidsmoment I van ND_3 tweemaal zo groot als voor NH_3 . Hieruit volgt dat ook s nu tweemaal zo groot is. Dit reduceert $\Delta E/k$ van $0,72^\circ\text{K}$ tot $0,035^\circ\text{K}$, terwijl experimenteel $\Delta E/k = 0,05^\circ\text{K}$ gevonden is. Omgekeerd kan, uitgaande van $\Delta E/k = 0,05^\circ\text{K}$ de hoogte van V_0 voor $\text{Ni}(\text{ND}_3)_6\text{I}_2$ berekend worden: $V_0/k = 230^\circ\text{K}$. Er is dus een bevredigende overeenstemming tussen de resultaten van het NH_3 - en ND_3 -zout. Een betere overeenstemming is niet te verwachten gezien het benaderende karakter van de theorie (sinusvormige potentiaalberg) en de experimentele nauwkeurigheid.

De hoogten van de barrières lijken in strijd met de verklaring van de verbreding van de E.S.R.-lijn. Deze verbreding vindt bij een temperatuur plaats die aanzienlijk lager is dan V_0/k . De lijnverbreding is echter het gevolg van een collectief proces van alle NH_3 -groepen tezamen. Nadat de NH_3 -groepen in een bepaalde configuratie zijn vastgevroren is het zeer goed mogelijk dat de potentiaalbarrière voor de rotatie van een individuele NH_3 -groep hoog is. Dit betekent dat de potentiaalberg voornamelijk veroorzaakt wordt door de omliggende NH_3 -moleculen. Dus de potentiaalberg moet lager worden wanneer de NH_3 -groepen verder van elkaar liggen. Dit blijkt, zoals in tabel II te zien is, inderdaad het geval te zijn; de hoogte van de potentiaalberg V_0 neemt af met toenemende afmeting van de eenheidscel en wel evenredig met α_0^{-12} .

LITERATUUR

- 1) Anderson, P.W., *Phys. Rev.* **79** (1950) 350.
- 2) Anderson, P.W., "Magnetism" (G.T. Rado en H. Suhl, ed). Vol. 1, hfst. 2. Academic Press Inc., New York (1963).
- 3) Anderson, P.W., *Phys. Rev.* **79** (1950) 705.
- 4) Li, Yin-Juan, *Phys. Rev.* **84** (1951) 721.
- 5) Ziman, J.M., *Proc. Phys. Soc. A* **66** (1953) 89.
- 6) Carter, W.S., *Proc. Phys. Soc.* **76** (1960) 969.
- 7) Carter, W.S. en Stevens, K.W.H., *Proc. Phys. Soc. B* **69** (1956) 1006.
- 8) Griffiths, J.H.E., Owen, J., Park, J.G. en Partridge, M.F., *Proc. Roy. Soc.* **250** (1959) 84.
- 9) Cooke, A.H., Lazenby, R., McKim, F.R., Owen, J. en Wolf, W.P., *Proc. Roy. Soc.* **250** (1959) 97.
- 10) Palma-Vittorelli, M.B., Palma, M.U., Drewes, G.W.J., en Koerts, W., *Physica* **26** (1960) 922.
- 11) Watanabe, T.J., *Phys. Soc. Japan* **16** (1961) 1131.
- 12) Ukei, K. en Kanda, E.J., *Phys. Soc. Japan* **16** (1961) 2061.
- 13) Wyckoff, R.W.G., *Crystal Structures* (Interscience Publishers, Inc., New York 1948) hfst. X.
- 14) Kurti, N., Robinson, F.H.N., Simon, F. en Spohr, D.A., *Nature* **178** (1956) 450.
- 15) Kim, P.H., *J. Phys. Soc. Japan* **15** (1960) 445.
- 16) Palma-Vittorelli, M.B., Palma, M.U. en Persico, F., *J. Phys. Soc. Japan, Suppl. B* **1** (1962) 475.
- 17) Voorhoeve, mej. H.M., ongepubliceerd.
- 18) Stevens, K.W.H., correspondentie met W.J. Huiskamp.
- 19) Aiello, G., Palma, M.U. en Persico, F., *Physics Letters*, **11** (1964) 117.
- 20) Wilson, E.B. Jr., *J. Chem. Phys.* **3** (1935) 276.
- 21) Lin, C.C. en Swalen, J.D. *Rev. Mod. Phys.* **31** (1959) 841.
- 22) Townes, C.H. en Schawlow, A.L. *Microwave Spectroscopy*. McGraw-Hill Co. (1955) New York.
- 23) Kilb, R.W., *Tables of Mathieu Eigenvalues and Eigenfunctions for Special Boundary Conditions*, Dept. of Chem. Harvard Univ. (1956).
- 24) Smart, J.M., *Phys. Rev.* **86** (1952) 968.
- 25) Nagamiya, T., Yosida, K., en Kubo, R., *Adv. in Physics* **4**(1955)1.

HOOFDSTUK V

DE FERROMAGNETISCHE ZOUTEN $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ EN $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Inleiding

Op het ogenblik zijn verschillende ferromagnetische isolatoren bekend. Voor veel van deze stoffen is echter vergelijking met de huidige theorieën over ferromagnetisme (spingolf- en statistische theorieën) moeilijk.

De overgang in CrBr_3 ¹⁾ naar het ferromagnetisme vindt bij vrij hoge temperatuur plaats ($T_c = 37^\circ\text{K}$). Bij deze temperatuur levert de soortelijke warmte afkomstig van de roostergolven een grote bijdrage tot de totale soortelijke warmte waardoor de magnetische soortelijke warmte niet nauwkeurig te bepalen is. Dit geldt in nog sterkere mate voor de ferromagnetische metalen²⁾ Fe, Ni, Gd; terwijl bovendien te verwachten is dat deze metalen niet goed beschreven worden door de eenvoudige spingolftheorie, omdat de exchange-wisselwerking over langere afstand dan de naaste burens werkt¹⁶⁾.

Andere moeilijkheden zijn er bij dysprosiumethylsulfaat³⁾ en gadoliniumtrichloride⁴⁾. Hier zijn de overgangstemperaturen laag, maar exchange-wisselwerking speelt slechts een secundaire rol; dit maakt een theoretische interpretatie moeilijk.

De koperzouten $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zijn gunstig om de magnetische eigenschappen te bestuderen omdat de Curie-temperatuur voldoende laag is om de roosterterm in de soortelijke warmte te kunnen verwaarlozen ten opzichte van de magnetische soortelijke warmte, maar toch nog zo hoog, dat ook voor temperaturen ver beneden T_c metingen mogelijk zijn.

Aan deze zouten hebben wij metingen der soortelijke warmte verricht in het temperatuurgebied van $0,1 T_c$ tot $2 T_c$, voor het K-zout ook in drie magneetvelden. Verder werd de magnetisatie gemeten in de ferromagnetische toestand en de susceptibiliteit in veld nul voor temperaturen boven T_c .

Kristalstructuur

$\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hebben een tetragonale structuur⁵⁾. Er zijn twee koperionen per eenheidscel op equivalente

plaatsen $(0, 0, 0)$ en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, elk omgeven door een lichtelijk vervormde octaëder bestaande uit vier chloorionen en twee watermoleculen (fig. 1). De chloorionen liggen in het a - a vlak in een ruit. De langste diagonaal van deze ruit ligt voor een der twee koperionen van de eenheidscel in de $(1, 1, 0)$ richting, voor het andere in de $(1, \bar{1}, 0)$

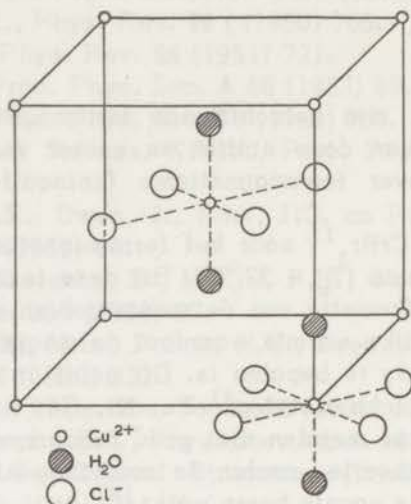


Fig. 1. Eenheidscel van $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

De K^+ -ionen liggen op $(0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4})$, $(0, 0, \frac{3}{4})$ en $(\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4})$. De lengte van de c -as is $7,88 \text{ \AA}$ en van de a -as $7,45 \text{ \AA}$.

De afmetingen van de eenheidscel van het NH_4^+ -zout verschillen hiervan weinig; $c_0 = 7,95 \text{ \AA}$; $a_0 = 7,58 \text{ \AA}$.

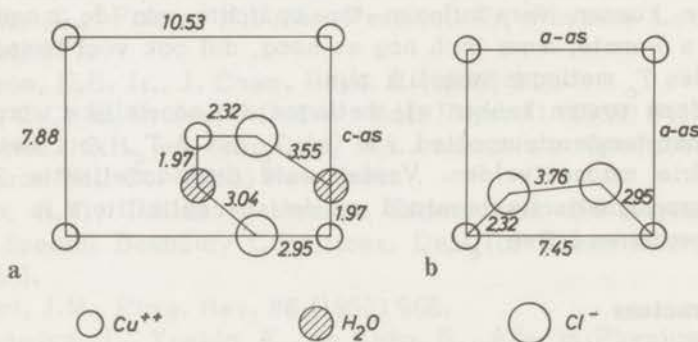


Fig. 2. a) $(1, 1, 0)$ vlak.
b) $(0, 0, 1)$ vlak.

richting. Elk koperion heeft acht naaste burenen, voor het K-zout, op een afstand van 6,6 Å. De onderlinge ligging van de naaste koperburenen en de tussenliggende chloorionen en watermoleculen is getekend in fig. 2a. De op een na naaste burenen liggen voor het K-zout op een afstand van 7,45 Å (fig. 2 b). Voor het NH_4 -zout zijn de afstanden ongeveer een tiende ångström groter. De kristalstructuur verschilt slechts weinig van de kubisch ruimtelijk gecentreerde (b.c.c.) structuur; de *c*-as is slechts 6% langer dan de *a*-as.

Meetmethode

Voor de experimenten zijn platte eenkristallen gebruikt met gewichten van 0,2 tot 0,8 gram. De metingen der soortelijke warmte zijn gedaan met de continue methode (zie hfst. II). In het lage temperatuurgebied zijn de metingen op de in hoofdstuk II beschreven wijze verricht; voor metingen in de buurt van 1°K is het ceriummagnesiumnitraat van de thermometer vervangen door MnNH_4 - of CoCs -tuttonzout; ook is hier een andere messing strip gebruikt met een geleidingsvermogen van 30 erg/sec graad². De susceptibiliteit is gemeten met een Hartzhornbrug bij een frequentie van 225 Hz ofwel met een ballistische galvanometer.

Meetresultaten

Susceptibiliteit. De *g*-waarden hebben axiale symmetrie rond de langste diagonaal van de chloorruiten: $g_{\parallel} = 2,38$ en $g_{\perp} = 2,06$. De *g*-waarde langs de *c*-as is dus 2,06 terwijl in het *a*-vlak de, uit de susceptibiliteit volgende, *g*-waarde isotroop is en gelijk aan $2,22^{6)7)}$.

De adiabatische susceptibiliteit van eenkristallen van beide zouten is gemeten zowel met het meetveld parallel met de *c*-as als loodrecht er op. De kristallen zijn met apiezon-N vet tussen messing plaatjes geplakt. Om goed warmtecontact te krijgen zijn platte kristallen gebruikt (ongeveer $0,2 \times 1 \times 1$ cm). De gemeten waarden zijn omgerekend tot waarden voor een bolvormig kristal met behulp van de demagnetisatiefactor *N*. *N* werd bepaald door de susceptibiliteit te meten van een stukje Armco-ijzer in de vorm van de gebruikte kristallen¹⁸⁾. De experimentele waarden van χ_o , χ' en χ'' zijn gecorrigeerd voor *N* met behulp van de formules van Miedema e.a.⁸⁾.

De susceptibiliteit van $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ volgt de Curie-Weiss-wet tot ongeveer 1,8°K. Uit onze metingen beneden 4°K vinden we $\theta = 1,2 \pm 0,1$ °K, zowel voor de *a*-as als voor de *c*-as. Dit verschilt niet

veel van de door van den Broek e.a.⁹⁾ gevonden waarden: $\theta = 1,068^\circ\text{K}$ voor de c -as en $\theta = 1,043^\circ\text{K}$ in de $(1, 0, 1)$ -richting. Voor $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vinden we in het helium-temperatuurgebied $\theta = 0,95 \pm 0,1^\circ\text{K}$ zowel voor de a -as als voor de c -as.

Beneden 1°K neemt de susceptibiliteit voor beide zouten sterk toe en bereikt een maximum waarde van $1/N$ per cm^3 (binnen de nauwkeurigheid van 5% waarmee N bekend is) bij een temperatuur $T_c = 0,88^\circ\text{K}$ voor het kaliumzout en $T_c = 0,70^\circ\text{K}$ voor het ammoniumzout.

Voor beide zouten wordt de ballistische susceptibiliteit X_0 voor de a -as voor temperaturen lager dan T_c onafhankelijk van de temperatuur. Voor de c -as neemt X_0 enigszins af met dalende temperatuur; de afname is ongeveer 3% tussen T_c en $0,1 T_c$.

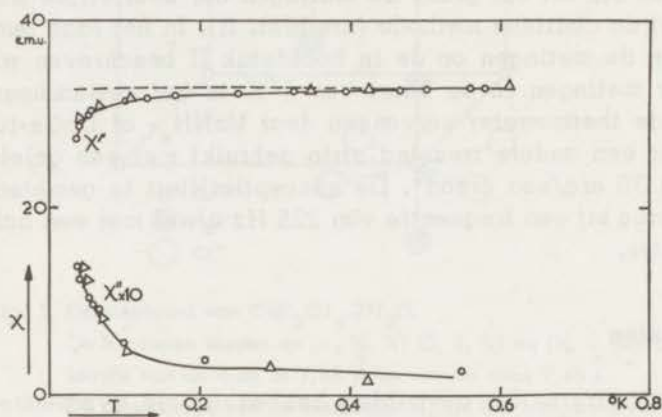


Fig. 3. De susceptibiliteit van $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

De gestreepte lijn geeft de ballistische susceptibiliteit weer, de getrokken lijn de susceptibiliteit bij de frequentie van 225 Hz.

De wisselstroom-susceptibiliteiten X' en X'' werden gemeten met een frequentie van 225 Hz en een amplitude van $0,05 \text{ Oe}$. X' en X'' blijken voor beide zouten dezelfde temperatuurafhankelijkheid te hebben in de a - en de c -richting. Figuur 3 geeft de susceptibiliteit tegen temperatuurkromme voor het ammoniumzout. Voor zeer lage temperaturen, $T \ll T_c$, neemt X' af en bereikt een waarde $X'/X_0 = 0,8$ bij $T = 0,05 T_c$; bij deze temperatuur is $X''/X_0 = 0,05$.

In tabel I is de susceptibiliteit in veld nul gegeven voor $T > T_c$; uit de gemeten waarden zijn zowel de waarden voor een bolvormig preparaat als voor een oneindig lange cylinder afgeleid.

Tabel I

De susceptibiliteit van twee koperzouten voor temperaturen boven T_c .

CuK ₂ Cl ₄ ·2H ₂ O a-as			Cu(NH ₄) ₂ Cl ₂ ·2H ₂ O c-as		
T (°K)	χ/C (°K ⁻¹)	χ/C ∞ cyl. (°K ⁻¹)	T (°K)	χ/C (°K ⁻¹)	χ/C ∞ cyl. (°K ⁻¹)
1.27	5.1	5.5	1.21	6.0	6.5
1.22	6.0	6.6	1.13	6.7	7.3
1.18	6.6	7.3	1.07	7.8	8.5
1.15	7.9	8.9	1.02	9.0	10.1
1.12	8.9	10.2	0.980	10.3	11.7
1.10	9.8	11.4	0.949	11.4	13.2
1.074	11.2	13.2	0.928	12.6	14.8
1.039	13.0	16.0	0.904	13.9	16.7
1.031	14.7	18.5	0.883	15.5	19.1
1.012	16.2	21.0	0.864	17.3	22.0
1.002	17.5	23.4	0.848	19.0	24.7
0.990	19.5	26.8	0.832	21.8	29.4
0.976	22.0	32.2	0.817	24.1	33.9
0.951	24.6	38.2	0.802	27.2	40.5
0.939	27.8	46.5	0.790	30.7	48.8
0.929	31.8	57.6	0.779	34.0	57.8
0.922	36.4	76.0	0.767	38.6	72.1
0.916	40.5	96.0	0.756	44.5	96.4
0.910	45.0	126	0.745	50.8	129
0.88	70.0		0.70	82.5	

Tabel II

De magnetisatie in een veld van 400 Oe voor CuK₂Cl₄·2H₂O gemeten in de richting van de c-as.

T	$M/M(0)$	T	$M/M(0)$
0.198	0.96	0.532	0.85 ^s
0.239	0.95	0.629	0.78 ^s
0.272	0.94 ^s	0.661	0.73 ^s
0.365	0.91	0.762	0.65
0.447	0.88	0.805	0.56
0.488	0.87	0.870	0.35

Voor het kaliumzout is de susceptibiliteit, dM/dH , in longitudinale velden gemeten. De susceptibiliteit blijft de waarde van $1/N$ per cm^3 houden tot het veld een waarde bereikt heeft die van de temperatuur afhangt en die voor $T \ll T_c$ ongeveer gelijk is aan 100 Oe. In hogere velden daalt de susceptibiliteit snel en wordt vrijwel nul in velden van 400 Oe. De overeenkomstige magnetisaties voor de c -richting zijn gegeven in tabel II. Er is geen waarneembaar verschil tussen de waarden voor de a - en de c -richting. De magnetisatie is gegeven relatief ten opzichte van de magnetisatie $M(0)$ bij $T = 0^\circ\text{K}$, die verkregen is door extrapolatie. $M(T)/M(0)$ is namelijk nauwkeuriger bekend dan $M(T)$ omdat deze laatste van de Curie-Weiss-constante θ afhangt die gebruikt is bij de calibratie in het helium-temperatuurgebied. De temperaturen in tabel II zijn die welke gemeten zijn als het veld nul was. Gedurende de magnetisatie zal de temperatuur iets stijgen, maar bij de gebruikte velden zal dit een klein effect zijn¹⁷⁾.

Soortelijke warmte. In beide zouten is een sterk maximum in de soortelijke warmte-temperatuurkromme bij de overgangstemperatuur T_c zoals die uit de susceptibiliteitsmetingen gevonden is; $T_c = 0,88^\circ\text{K}$ voor $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en $T_c = 0,70^\circ\text{K}$ voor $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Bij de continue meetmethode (hfst. II) is het moeilijk om de hoogte van de

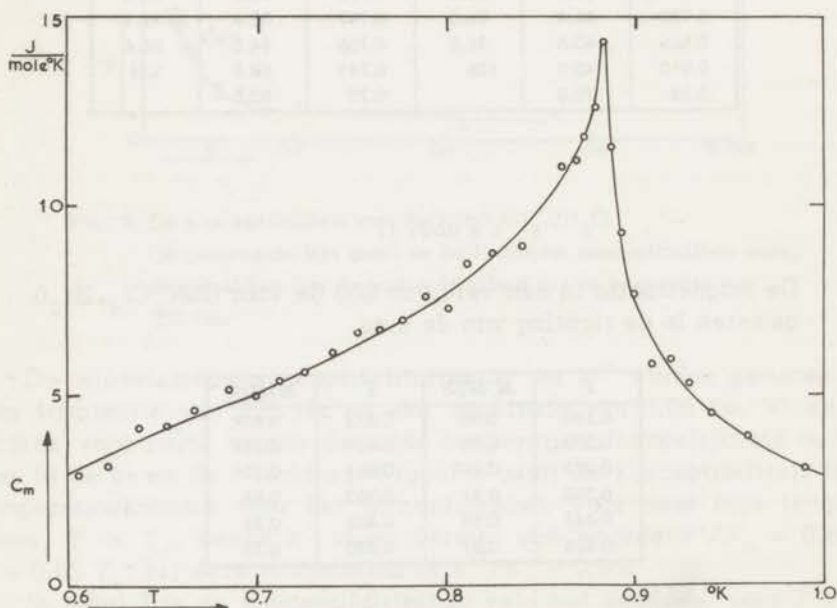


Fig. 4. De soortelijke warmte van $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tussen $0,6$ en 1°K .

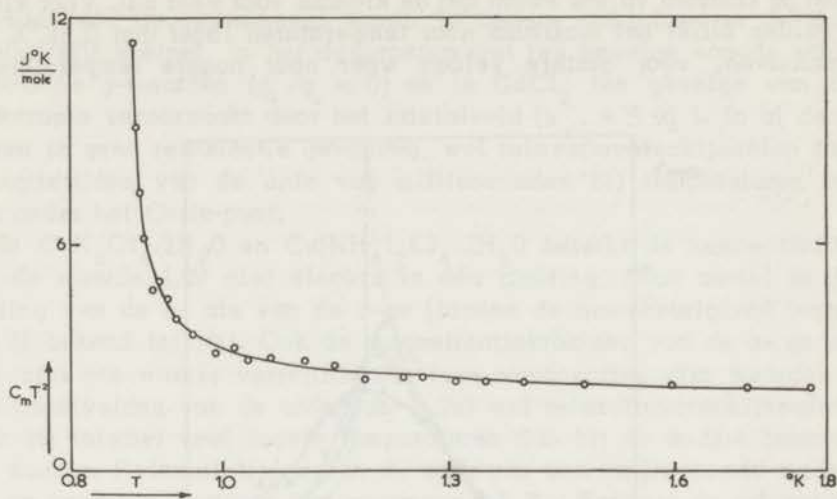


Fig. 5. De magnetische soortelijke warmte van $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bij temperaturen boven T_c . De soortelijke warmte is uitgezet als $C_m T^2$.

piek goed te meten omdat dT/dt bij de temperatuur van de piek erg klein wordt en de relatieve fout er in groot. Voor het ammonium- en kaliumzout is respectievelijk gevonden als piekhoogte: 13J/mole graad en 14J/mole graad. Voor beide zouten is de soortelijke warmte gemeten tot 0,04 °K. Er is een minimum bij ongeveer 0,1°K; bij lagere temperaturen neemt de soortelijke warmte weer toe ten gevolge van de h.f.s.-wisselwerking in de koperionen. De soortelijke warmte van het kaliumzout voor temperaturen in de buurt van T_c is gegeven in fig. 4. De soortelijke warmte boven T_c is gegeven in fig. 5; hier is $C_m T^2$ tegen T uitgezet. $C_m T^2$ wordt ongeveer constant bij 1,5 °K en heeft daar een waarde van 2,15 J graad/mole. Deze waarde komt goed overeen met de resultaten van van den Broek e.a.⁹⁾. Uit paramagnetische relaxatiemetingen vinden zij $C_m T^2 = 2,13$ J graad/mole. Zij vinden echter dat C_m al beneden 3°K van de T^{-2} wet afwijkt en dat de afwijking bij 1,7°K 20% is, terwijl uit onze metingen blijkt dat de afwijking pas bij 1,3°K 20% is. Voor $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is $C_m T^2 = 1,12$ J graad/mole.

Soortelijke warmte in magneetveld. Voor $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is de invloed van magneetvelden op de soortelijke warmte gemeten. Er zijn metingen verricht in drie velden (185 Oe, 370 Oe en 970 Oe) in de richting van de a -as (fig. 6). Voor temperaturen tussen 0,3 en 0,7°K

vallen de krommen vrijwel samen met de kromme voor veld nul. Voor kleine velden blijkt het maximum naar temperaturen lager dan $0,88^\circ\text{K}$ te verschuiven, voor grotere velden weer naar hogere temperaturen.

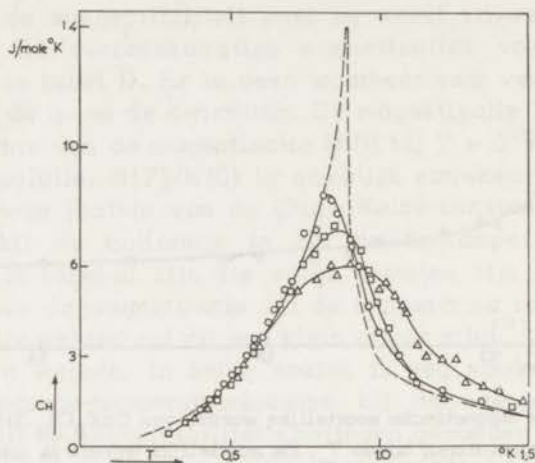


Fig. 6. De invloed van magneetvelden op de soortelijke warmte van

$\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. De velden zijn gericht langs de a -as.

○ $H = 185$ Oe

△ $H = 970$ Oe

□ $H = 370$ Oe

--- $H = 0$ Oe.

Discussie.

Vergelijking met enkele andere ferromagneten. Dysprosiummethylsulfaat wordt ferromagnetisch bij $0,13^\circ\text{K}$. Het ferromagnetisme wordt door Cooke e.a.³⁾ toegeschreven aan dipool-dipool-wisselwerking. Gadoliniumtrichloride wordt ferromagnetisch bij $2,2^\circ\text{K}$ en hier zijn, volgens Wolfe e.a.⁴⁾, zowel dipool-dipool-wisselwerking als exchange-wisselwerking van belang. Ook in cobalt- en mangaan ammoniumtuttonzout⁸⁾ is een uitgesproken ferromagnetisch gedrag gevonden, maar dat is het gevolg van het onder een hoek staan van de spinrichtingen van de twee subroosters in een antiferromagnetische ordening. Al deze ferromagneten stemmen goed overeen wat de susceptibiliteit betreft. In één richting, voor het dysprosiummethylsulfaat en het gadoliniumtrichloride de voorkeursrichting genoemd en voor de tuttonzouten de K_3 -richting, bereikt de susceptibiliteit een waarde van $1/N$ per cm^3 , dus $3/4 \pi$ voor bolvormige preparaten, hetgeen aanwijst dat het uitwendige veld vrijwel volkomen door het demagneti-

serende veld gecompenseerd wordt. In andere richtingen is de susceptibiliteit kleiner, in het dysprosiumzout ten gevolge van de sterk anisotrope g -waarden ($g_{\perp}/g_{\parallel} \approx 0$) en in GdCl_3 ten gevolge van de anisotropie veroorzaakt door het kristalveld ($\chi_{\parallel} \approx 5 \chi_{\perp}$). In al deze zouten is geen remanentie gevonden, wel relaxatieverschijnselen met relaxatietijden van de orde van milliseconden bij temperaturen tot vlak onder het Curie-punt.

In $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bereikt de susceptibiliteit de waarde $1/N$ niet slechts in één richting, maar zowel in de richting van de a - als van de c -as (binnen de nauwkeurigheid waarmee N bekend is: 5%). Ook de magnetisatiekrommen van de a - en de c -as zijn erg weinig verschillend. Geen remanenties zijn waargenomen (meetvelden van de orde van 1 Oe) wel relaxatieverschijnselen, maar bij relatief veel lagere temperaturen dan bij de andere besproken zouten. Relaxatietijden van de orde van een milliseconde traden pas op voor temperaturen van ongeveer $0,1 T_c$. Wanneer de relaxatieverschijnselen toegeschreven worden aan de bewegingen van de grenzen tussen de magnetische domeinen, dan kan men kortere relaxatietijden verwachten voor het zeer isotrope koperzout in vergelijking met de anisotrope bovengenoemde zouten. Voor de twee koperzouten is de anisotropie-energie van de orde $10^{-2} kT_c$. Volgens berekeningen gebaseerd op beschouwingen van Kittel¹⁰) zal de domeindikte 10^{-2} à 10^{-3} cm zijn; het aantal spins in een domeingrens ongeveer 30. In dysprosiummethylsulfate en GdCl_3 is de anisotropie-energie van de orde kT_c ; in dit geval zal de domeindikte ongeveer 10^{-4} cm zijn en komen tussen de domeinen slechts 180° -grenzen voor.

Entropie. Wanneer we de gemeten soortelijke warmte-temperatuurkromme boven $1,5 T_c$ extrapoleren volgens een T^{-2} wet en beneden $T = 0,05$ °K volgens een $T^{3/2}$ wet, dan vinden we voor de totale entropie: $S = 6,00$ J/mole graad voor het K-zout en $S = 5,61$ J/mole graad voor het NH_4 -zout. Theoretisch is voor de entropie een waarde van $R \ln 2 = 5,76$ J/mole graad te verwachten. De mogelijke oorzaken van de verschillen tussen gemeten en te verwachten entropie zijn in hoofdstuk II besproken; hierbij komt nog als mogelijke oorzaak voor een te lage entropie dat koperzout-oplossing in het kristal ingesloten is, waardoor het werkelijke gewicht van het zout kleiner is dan het gemetene.

Bepaling van de exchangeconstante J . De waarde van J kan gevonden worden uit:

- 1) De Curie-Weiss-constante θ gemeten in het vloeibare helium-temperatuurgebied.
- 2) De soortelijke warmteconstante $C_m T^2$ gemeten bij temperaturen $T \gg T_c$.

3) Het energieverval E tussen de paramagnetische toestand bij $T = \infty$ en de ferromagnetische toestand bij $T = 0$. De gebruikte formules zijn;

$$\theta = 2zS(S+1)J/3k,$$

$$C_m T^2/R = 2zS^2(S+1)^2 J^2/3k^2$$

$$E/R = \int C_m dT = 2S^2|J|/k;$$

z , het aantal naaste burens, is in dit geval 8, S , het spinquantumgetal, is voor Cu^{++} -ionen $\frac{1}{2}$.

De waarden voor J op deze wijze gevonden zijn gegeven in tabel III en blijken in goede overeenstemming te zijn. Ono en Ohtsuka⁷⁾ hebben voor het K-zout uit de vorm van de paramagnetische resonantielijnen een wat grotere waarde voor J gevonden: $J/k = 0,36^\circ\text{K}$.

Tabel III

Verschillende wijzen om de exchangeconstante J te verkrijgen.

$\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Berekend uit	$J/k(^\circ\text{K})$	Berekend uit	$J/k(^\circ\text{K})$
$\theta = 1,2^\circ\text{K}$	0,30	$\theta = 0,95^\circ\text{K}$	0,24
$E = 5,50 \text{ J/mole graad}$	0,33	$E = 3,96 \text{ J/mole graad}$	0,24
$C_m T^2 = 2,15 \text{ J graad/mole}$ $T \gg T_c$	0,295	$C_m T^2 = 1,12 \text{ J graad/mole}$ $T \gg T_c$	0,21
$C_m (T < T_c)$ spingolftheorie	0,282	$C_m (T < T_c)$ spingolftheorie	0,222

p. 53
Voetnoot Vergelijking met de spingolftheorie. In de spingolftheorie van Bloch is de spontane magnetisatie $M(T)$ van een ferromagneet gegeven door:

$$M(T) = M(0) [1 - a_0 (kT/J)^{3/2}]$$

$$C_m(T) = b_0 (kT/J)^{3/2}$$

Hierin zijn a_0 en b_0 numerieke constanten en J is de exchangeconstante. Deze theorie is opgesteld voor een systeem van identieke

spins met Heisenberg exchange-wisselwerking tussen de naaste buren. Er is aangenomen dat de spingolfdichtheid zo klein is dat de wisselwerking tussen spingolven verwaarloosd kan worden. Ook is aangenomen dat de energie van een spingolf met golflengte λ evenredig is met λ^{-2} . Dyson¹¹⁾ berekende afwijkingen van de formules van Bloch ten gevolge van de afwijkingen van het energiespectrum van de λ^{-2} -wet en van de interactie van spingolven. Hij vindt voor een ferromagneet met identieke spins en Heisenberg exchange-wisselwerking tussen naaste buren:

$$M(T) = M(0) [1 - a_0(kT/J)^{3/2} - a_1(kT/J)^{5/2} - a_2(kT/J)^{7/2} - a_3(kT/J)^4 \dots]$$

$$C_m(T)/R = b_0(kT/J)^{3/2} + b_1(kT/J)^{5/2} + b_2(kT/J)^{7/2} + b_3(kT/J)^4 \dots$$

$$\log c_m = \log \left(b_0 \left(\frac{k}{J} \right)^{3/2} \right) + \frac{3}{2} \log T + \frac{b_1}{b_0} \frac{kT}{J}$$

De termen evenredig met $(kT/J)^{5/2}$ en $(kT/J)^{7/2}$ zijn afkomstig van de afwijkingen van het energiespectrum, de $(kT/J)^4$ term is de eerste term afkomstig van de wisselwerking tussen spingolven. De coëfficiënten a_1 en b_1 hangen af van de kristalstructuur, a_3 en b_3 hangen ook af van de spin. Omdat de kristalstructuur slechts weinig van de b.c.c.-structuur afwijkt, zijn de waarden voor de b.c.c.-structuur gebruikt:

$$\begin{array}{ll} a_0 = 5,87 \times 10^{-2} & b_0 = 5,68 \times 10^{-2} \\ a_1 = 4,25 \times 10^{-3} & b_1 = 1,56 \times 10^{-2} \\ a_2 = 8,8 \times 10^{-4} & b_2 = 6,45 \times 10^{-3} \\ a_3 = 7,2 \times 10^{-4} & b_3 = 1,85 \times 10^{-3} \end{array}$$

Uit deze formules blijkt dus dat de soortelijke warmte gevoeliger is voor afwijkingen van Bloch's $T^{3/2}$ -wet dan de magnetisatie (b.v. $a_1/a_0 = 0,07$, $b_1/b_0 = 0,27$). Voor $kT/J = 1$, wat correspondeert met een temperatuur $T \approx 0,3 T_c$, is de totale relatieve bijdrage van de correctietermen op Bloch's formule 40%.

In fig. 7 zijn de berekende en gemeten soortelijke warmten voor beide zouten tegen de temperatuur uitgezet. Een kleine h.f.s.-bijdrage aan de soortelijke warmte, die alleen in de omgeving van $0,05^\circ\text{K}$

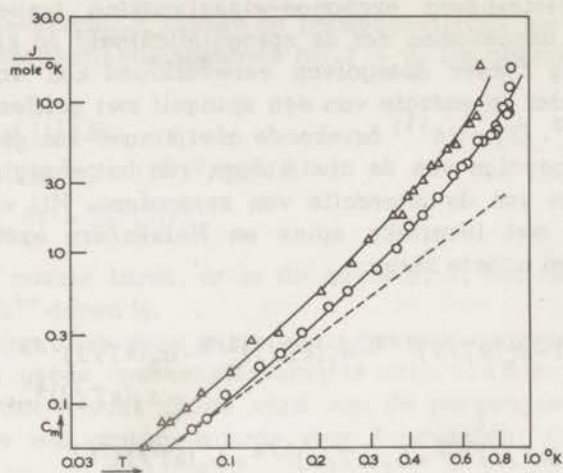


Fig. 7. Vergelijking met de spingolftheorie. De getrokken lijnen geven de soortelijke warmte berekend met de formule van Dyson.

Daarbij is gebruikt voor het K-zout: $J/k = 0,282^\circ\text{K}$ en voor het NH_4 -zout $J/k = 0,222^\circ\text{K}$.

○ K-zout

△ NH_4 -zout

De gestreeptelij geeft, voor het K-zout, de bijdrage van Bloch's $T^{3/2}$ term.

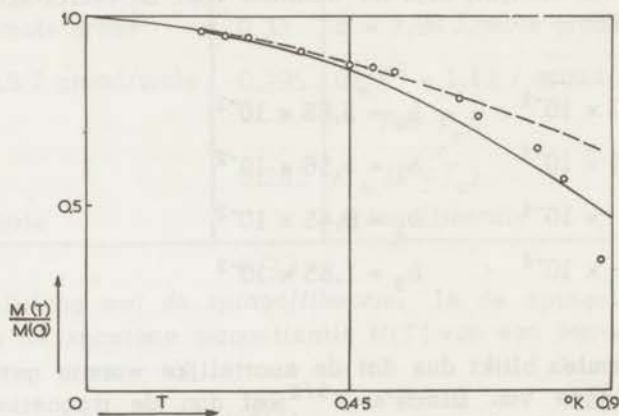


Fig. 8. Spontane magnetisatie van $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als functie van de temperatuur.

De gestreepte lijn correspondeert met Bloch's formule, de getrokken lijn met Dyson's formule. Voor beide is $J/k = 0,282^\circ\text{K}$ gebruikt.

van belang is, is afgetrokken. Door de parameter J aan te passen is over een groot temperatuurgebied overeenstemming te krijgen voor beide zouten; de temperatuur varieert meer dan een factor tien in dit gebied en de soortelijke warmte een factor honderd. De gestreepte lijn geeft voor het K-zout het verloop van de $T^{3/2}$ -term. De met de krommen van fig. 7 corresponderende waarden van J/k zijn voor het K- en NH_4 -zout respectievelijk $0,282^\circ\text{K}$ en $0,222^\circ\text{K}$. Ook de op deze wijze gevonden waarden van J/k komen goed overeen met de op andere wijze gevonden waarden (tabel III).

De spontane magnetisatie is als functie van de temperatuur gemeten voor $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ook hiervan zijn de resultaten vergeleken met de spingolftheorie. De resultaten zijn gegeven in fig. 8. De getrokken lijn geeft $M(T)/M(0)$ berekend volgens Dyson's formules met de J 's uit de soortelijke warmte gevonden; de gestippelde lijn geeft de $T^{3/2}$ -term van Bloch. Het verschil tussen de curven is, gezien ook de meetnauwkeurigheid, niet groot genoeg om de toepasbaarheid van de correctietermen van Dyson te beoordelen. Volgens fig. 8 zijn er al bij $T = 0,5 T_c$ afwijkingen van Dyson's formules, terwijl de eenvoudige $T^{3/2}$ -wet tot hogere temperaturen gevolgd wordt. Dit suggereert dat de goede overeenkomst in fig. 7 tussen gemeten en berekende soortelijke warmte tot zulke hoge temperaturen min of meer toevallig zou kunnen zijn*.

Soortelijke warmte in magneetvelden. Uit fig. 6 blijkt dat relatief kleine velden grote invloed op de soortelijke warmte hebben; 185 Oe, corresponderend met een Zeemanenergie $g\mu_B H/k$ van 10^{-2}°K , verlaagt de soortelijke warmte van $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bij $0,9^\circ\text{K}$ met 40%. De soortelijke warmtekrommen kunnen niet met het moleculaire veldmodel beschreven worden zoals bij GdCl_3^{21} . Volgens de moleculaire veldtheorie zouden de soortelijke warmtepieken veel scherper moeten zijn dan is waargenomen. De hoogte van de pieken zou respectievelijk ongeveer 14 J/mole graad, 10 J/mole graad, 9 J/mole graad en 8,5 J/mole graad moeten zijn voor de veldsterkten van 0 Oe, 185 Oe, 370 Oe en 970 Oe.

Berekeningen met de spingolftheorie voor temperaturen lager dan T_c geven voor $H = 970$ Oe goede overeenstemming in het gebied waar de soortelijke warmte in veld vrijwel niet van de veld nul soortelijke

* Recente experimenten met hogere nauwkeurigheid hebben laten zien dat reeds boven $0,2 T_c$ afwijkingen van Dyson's theorie optreden. Door J iets te groot te nemen is in fig. 7 toch een schijnbaar goede overeenkomst ontstaan. Volgens deze experimenten is voor het K-zout $J/k = 0,31^\circ\text{K}$ en voor het NH_4 -zout $J/k = 0,24^\circ\text{K}$ (Miedema, A.R., Wielinga, F.R. en Huiskamp, W.J., wordt gepubliceerd in Physica).

warmte afwijkt. Daar waar de soortelijke warmte-in veld-kromme duidelijk afwijkt van de kromme zonder veld geeft de spingolftheorie resultaten die te dicht bij de veld nul-kromme liggen; b.v. bij $T = 0,764^{\circ}\text{K}$ is $C_{H=0} = 7,5$ J/mole graad zowel berekend als gemeten; $C_{H=970} = 6,1$ J/mole graad berekend en $C_{H=970} = 5,5$ J/mole graad gemeten. Bij hogere temperaturen worden de afwijkingen nog groter. Dus de spingolftheorie blijkt voor deze kleine velden goed op te gaan tot $T = 0,7T_c$. Dat de theorie niet meer goed opgaat bij hogere temperaturen is te verwachten en wijst weer op de mogelijkheid dat de goede overeenstemming in fig. 7 tot vlak bij T_c toevallig is.

De h.f.s.-soortelijke warmte. De term in de soortelijke warmte die aan de hyperfijnstructuur der Cu-ionen moet worden toegeschreven is gemeten bij temperaturen lager dan $0,1 T_c$. Deze term is evenredig met T^{-2} . De soortelijke warmteconstante $C_{h.f.s.} T^2$ is vrijwel gelijk voor beide zouten n.l. $(6 \pm 2) \cdot 10^{-4}$ J graad/mole. De experimentele nauwkeurigheid is laag omdat de warmtecapaciteit van het lege apparaat (voornamelijk afkomstig van het CMN) relatief groot is (50%). De waarde van $C_{h.f.s.} T^2$ is wat kleiner dan gevonden is in andere zouten, b.v. in tuttonzouten is $C_{h.f.s.} T^2 = 10 \cdot 10^{-4}$ J graad/mole.

Statistische theorieën. Wij kunnen de resultaten van verschillende statistische theorieën vergelijken met de resultaten van het experiment.

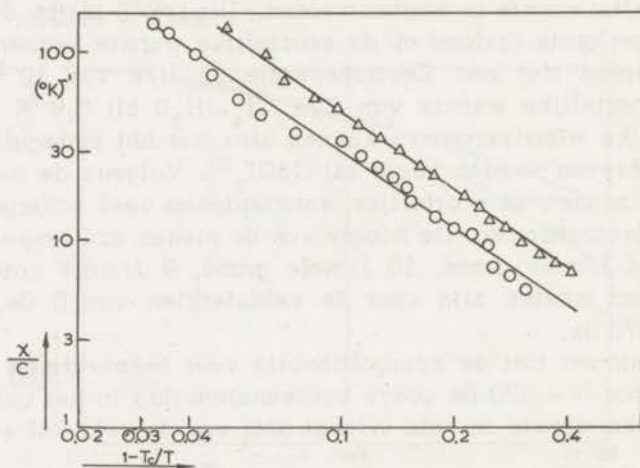


Fig. 9. Susceptibiliteit van $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bij temperaturen boven T_c . De susceptibiliteit kan beschreven worden met: $X = \frac{A}{C} (1 - T_c/T)^{-n}$.

○ K-zout, a-as

△ NH_4 -zout, c-as.

Voor ferromagneten met alleen naaste buren (n.n.)-interactie zijn ontwikkelingen van de partitiefunctie voor hoge temperaturen uitgevoerd. Voor een ferromagneet met Heisenberg exchange-wisselwerking wordt, volgens Domb en Sykes¹³⁾, verwacht dat de susceptibiliteit bij temperaturen boven T_c voldoet aan: $\chi = A/C (1 - T_c/T)^n$ met $n = -4/3$. In fig. 9 is de susceptibiliteit, omgerekend voor een oneindig lange cylinder, uitgezet tegen $1 - T_c/T$. Het blijkt dat de susceptibiliteit inderdaad aan bovenstaande relatie voldoet; de exponenten n zijn voor het K- en NH_4 -zout respectievelijk $-1,36$ en $-1,37$. De coëfficiënten A/C zijn respectievelijk $1,3$ en $2,0$ graad^{-1} .

Om de experimentele resultaten omtrent de soortelijke warmte van beide zouten met de theorieën te vergelijken is deze uitgezet tegen T/T_c in fig. 10. De twee krommen vallen nu vrijwel samen. Het NH_4 -zout is iets lager dan het K-zout, wat ook te verwachten was gezien de te lage entropie voor het NH_4 -zout gevonden. De getrokken kromme tussen de punten correspondeert met een entropie $R \ln 2$ per mole.

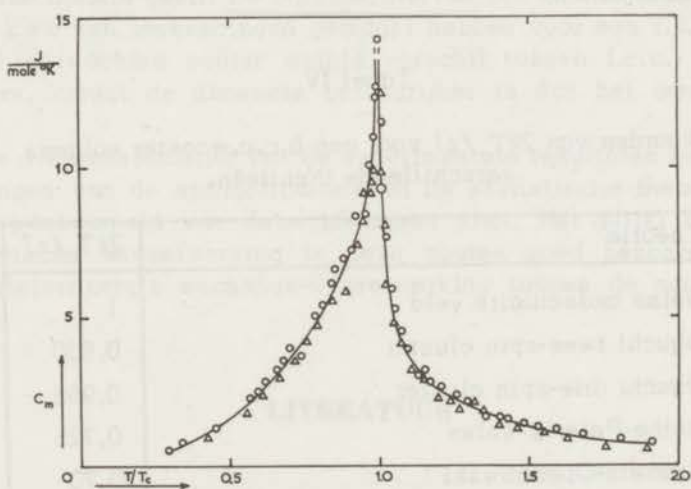


Fig. 10. Soortelijke warmte van de twee koperzouten uitgezet op een gereduceerde temperatuurschaal. De getrokken lijn correspondeert precies met de entropie van $R \ln 2$ per mole.

○ K-zout
 △ NH_4 -zout.

Voor deze kromme is:

$$\frac{2kT_c}{zJ} = 0,75^*$$

$$(S_\infty - S_c)/k = 0,222$$

$$(E_\infty - E_c)/kT_c = 0,384.$$

Voor J werden de gemiddelde waarden van tabel III gebruikt: $J/k = 0,302^\circ\text{K}$ en $J/k = 0,227^\circ\text{K}$ voor respectievelijk het K- en het NH_4 -zout, waaruit, als gemiddelde voor beide zouten volgt: $J/kT_c = 0,333$; S_c is de entropie bij het overgangspunt, $S_c = k \ln 2$, $E_\infty - E_c$ is de energie die van het magnetische systeem afgevoerd is bij de overgangstemperatuur.

Het verband tussen T_c en J voor een b.c.c.-rooster volgens verschillende theorieën is gegeven in tabel IV (grotendeels ontleend aan Strieb e.a.¹⁴).

Tabel IV

Waarden van $2kT_c/zJ$ voor een b.c.c.-rooster volgens verschillende theorieën.

Theorie	$2kT_c/zJ$
Weiss moleculaire veld	1
Oguchi twee-spin cluster	0,930
Oguchi drie-spin cluster	0,965
Bethe-Peierls-Weiss	0,725
Kramers-Opechowski	0,70
Tahir-Kheli-ter Haar	0,718
Kasteleyn- van Kranendonk	0,721
Strieb-Callen-Horwitz drie-spin cluster	0,762

* Recente nauwkeuriger experimenten geven $2kT_c/zJ = 0,71 \pm 0,04$.

De drie-clustertheorie van Strieb, Callen en Horwitz¹⁴⁾, die in tegenstelling tot de meeste andere voldoet aan het consistentie-criterium van Kasteleijn en van Kranendonk^{14,15)}, blijkt goed met het experiment te kloppen, maar gezien de meetnauwkeurigheid zijn ook de theoretisch gevonden waarden van $2kT_c/zJ = 0,72$ niet in strijd met het experiment.

Domb en Sykes¹³⁾ hebben $(S_\infty - S_c)/k$ en $(E_\infty - E_c)/kT_c$ berekend voor f.c.c.-ferromagneten met Heisenberg en met Ising exchange-wisselwerking

$$(S_\infty - S_c)/k = 0,265; 0,102$$

$$(E_\infty - E_c)/kT_c = 0,439; 0,150.$$

De eerste kolom is voor Heisenberg, de tweede voor Ising exchange-wisselwerking. De waarden voor de boven het overgangspunt afgevoerde entropie en energie blijken experimenteel wat kleiner te zijn dan deze theorie geeft. De oorzaak hiervan zou kunnen zijn dat Domb en Sykes hun berekeningen gemaakt hebben voor een f.c.c.-rooster; zijzelf verwachten echter weinig verschil tussen f.c.c.- en b.c.c.-roosters, omdat de dimensie belangrijker is dan het aantal naaste burenen.

De overeenstemming van de experimentele resultaten met de voorspellingen van de spingolftheorie en de statistische theorieën laten de toepasbaarheid van deze theorieën zien. Het blijkt dus dat de magnetische wisselwerking in deze zouten goed beschreven wordt door Heisenberg's exchange-wisselwerking tussen de naaste burenen.

LITERATUUR

- 1) Tsubokawara, I., J. Phys. Soc. Japan 15 (1960) 1664.
- 2) Hofmann, J.A., Paskin, A., Taur, K.J. en Weiss, R.J., J. Phys. Chem. Solids 1 (1956) 45.
- 3) Cooke, A.H., Edmonds, D.T., Finn, C.B.P. en Wolf, W.P., Proc. Int. Conf. Magnetism, Kyoto, Japan 1 (1961) 157.
- 4) Wolf, W.P., Leask, M.J.M., Mangum, B. en Wyatt, W.P., Proc. Int. Conf. Magnetism, Kyoto, Japan 1 (1961) 158.
- 5) Chrobak, L., Z. Krist, 88 (1935) 34.

- 6) Abe, H., Ono, K., Hayashi, I., Shimada, J., en Iwanaga, K., J. Phys. Soc. Japan **9** (1954) 814.
- 7) Ono, K. en Ohtsuka, M., J. Phys. Soc. Japan **13** (1958) 206.
- 8) Miedema, A.R., van den Broek, J., Postma, H. en Huiskamp, W.J., Commun. Leiden no. 318a; Physica **25** (1959) 1177.
- 9) Van den Broek, J., Van der Marel, L.C., en Gorter, C.J., Commun. Leiden, no. 327a; Physica **27** (1961) 661.
- 10) Kittel, C., Introduction to solid state physics (John Wiley & Sons, New York 1960).
- 11) Dyson, F.J., Phys. Rev. **102** (1956) 1217 en 1230.
- 12) Leask, M.J.M., Wolf, W.P., en Wyatt, A.F.G., Proc. VIII^e conf. on low temp. Phys., London (1962) 50.
- 13) Domb, C. en Sykes, M.F., Phys. Rev. **128** (1962) 168.
- 14) Strieb, B. Callen, H.B. en Horwitz, G., Phys. Rev. **130** (1963) 1798.
- 15) Kasteleyn, P.W. en van Kranendonk, J. Physica **22** (1956) 317.
- 16) Marshall, W., Proc. VIII^e conf. on low temp. Phys., London (1962) 215.
- 17) De Klerk, D., Proefschrift, Hoofdstuk 1 (1948).
- 18) Huiskamp, W.J., Diddens, A.N., Severiens, J.C., Miedema, A.R. en Steenland, M.J., Commun. no. 308b; Physica **23** (1957) 605.

HOOFDSTUK VI

 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Inleiding

De soortelijke warmte van $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ is gemeten door Geballe en Giauque¹⁾ voor temperaturen tussen 0,25 en 2°K en door Duyckaerts²⁾ voor temperaturen boven 2°K. Deze metingen laten een maximum in de soortelijke warmte zien bij ongeveer 1,4°K en een minimum bij 0,4°K. De vorm van de soortelijke warmte versus temperatuurkromme lijkt op die van een Schottky-kromme; de hoogte van het maximum is echter ongeveer de helft van de hoogte, die een Schottky-kromme voor twee niveaus bereikt. De afgevoerde entropie bij 0,4°K is $\frac{1}{2}R \ln 2$ per mole. Dit is een merkwaardig resultaat, omdat de koperionen in een ²S toestand zijn en geen aangeslagen toestanden beneden 10⁴°K hebben, zodat een magnetische ordening in het kopersysteem met een entropieverandering van $R \ln 2$ zou moeten corresponderen.

De susceptibiliteit is als functie van de temperatuur gemeten aan poeders door de Haas en Gorter³⁾. Benzie en Cooke⁴⁾ hebben metingen verricht aan eenkristallen. De susceptibiliteit blijkt tussen kamertemperatuur en 2°K de Curie-Weiss-wet $\chi = C/(T-\theta)$ te volgen met een anisotrope Curie-Constante C . De Weiss-constante θ , bepaald uit metingen tot in het vloeibare He-gebied, is isotroop en is gelijk aan $-0,60 \pm 0,05$ °K. Voor $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ vond Kobayashi⁵⁾ een dergelijk gedrag voor de susceptibiliteit; voor dit zout geldt: $\theta = -0,46 \pm 0,05$ °K.

Kristalstructuur

De kristalstructuur van $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ is onderzocht door Beevers en Lipson⁶⁾ en door Bacon en Curry⁷⁾ (fig. 1). Er zijn twee koperionen per eenheidscel op de plaatsen (0, 0, 0) en ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0). De omgeving van de twee koperionen is niet gelijk. Beide zijn omgeven door een lichtelijk vervormde octaëder bestaande uit zes zuurstof atomen, waarvan er vier tot H_2O -moleculen behoren en twee tot SO_4 -groepen (fig. 2). De zuurstofatomen behorende tot de H_2O -moleculen vormen ongeveer een vierkant. De Cu-O afstanden zijn iets verschillend voor de twee soorten koperionen.

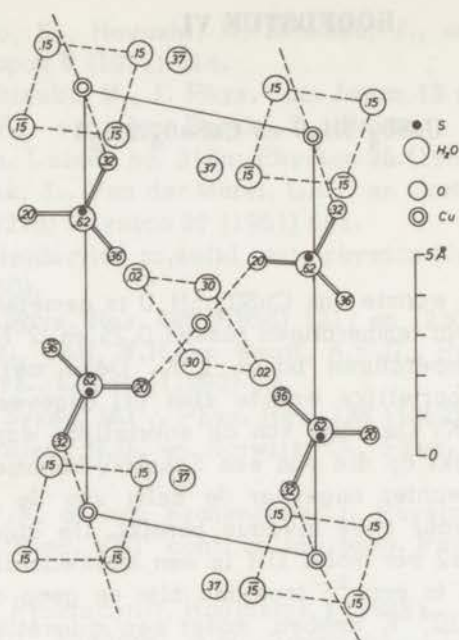


Fig. 1. Projectie van de kristalstructuur van $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ op het α -b-vlak.

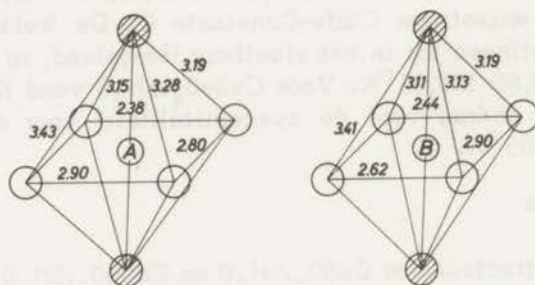


Fig. 2. Omgeving der koperionen
 A koperion op $(0, 0, 0)$
 B koperion op $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
 De gearceerde zuurstofatomen behoren tot de SO_4 -groepen.

Elk koperion heeft twee buren van gelijke soort op een afstand van 5,986 Å en twee op een afstand van 6,141 Å. Van de ongelijke soort zijn er twee buren op een afstand 5,56 Å en twee op 6,74 Å.

De koperionen bevinden zich in een elektrisch veld van ongeveer kubische symmetrie met een tetragonale component. De tetragonale assen worden gevormd door de verbindinglijn van twee zuurstofatomen van SO_4 -groepen.

De hoek tussen de tetragonale assen is ongeveer 90° . De g -waarden zijn door Bagguley en Griffiths⁸⁾ bepaald door middel van paramagnetische resonantie bij kamertemperatuur. Voor beide soorten ionen vinden zij evenwijdig aan de tetragonale as: $g_{//} = 2,47$ en loodrecht op de as: $g_{\perp} = 2,06$. De susceptibiliteit is dus het kleinst in de richting (α) loodrecht op beide tetragonale assen. In het vlak van de tetragonale assen is de susceptibiliteit ongeveer isotroop; de richtingen van de bissectrices van de hoeken, gevormd door de tetragonale assen, worden β en γ genoemd. De hoeken die de magnetische assen α , β en γ met de kristalassen a , b en c maken zijn: (154° , 64° , 51°), (66° , 85° , 42°), (80° , 27° , 103°). Voor $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zijn deze metingen niet verricht.

Metingen

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. De soortelijke warmte van $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ is gemeten met de continue methode (zie hfst. II). Er zijn eenkristallen gebruikt met gewichten variërend van 0,02 tot 1,5 g. De gemeten soortelijke warmte per mole, C_m , is gegeven in fig. 3. De soortelijke warmte bereikt een minimum bij $0,25^\circ\text{K}$ en loopt op voor lagere temperaturen ongeveer evenredig met T^{-2} : $C_m T^2 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ J graad/mole. In fig. 4 zijn ook de metingen van Geballe en Giaque en van Duyckaerts weergegeven. De kromme, die de punten van Duyckaerts verbindt met de punten van dit experiment, heeft een maximum bij $T = 1,5^\circ\text{K}$ van 1,48 J/mole graad. De gestreepte kromme in het hoge temperatuurgebied is verkregen door de soortelijke warmte van het rooster af te trekken. De uit het magnetische systeem afgevoerde entropie is bij $0,4^\circ\text{K}$: 2,80 J/mole graad; dit is 3% minder dan $\frac{1}{2}R \ln 2$.

De susceptibiliteitsmetingen zijn verricht met de Hartshornbrug met 225 Hz; χ'' was verwaarloosbaar klein. De resultaten, gemeten in de richting van de magnetische assen α , β , en γ , zijn weergegeven in fig. 5 en 6. Met onze meetmethode kunnen slechts relatieve susceptibiliteitsmetingen verricht worden. Bij hogere temperaturen volgt de susceptibiliteit een Curie-Weiss-wet met $\theta = -0,60^\circ\text{K}$. Met behulp hiervan zijn onze relatieve susceptibiliteitsmetingen genormaliseerd.

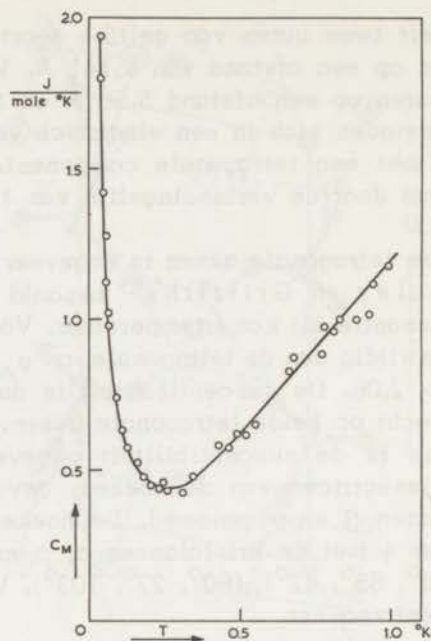


Fig. 3. Soortelijke warmte van $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ beneden 1°K .

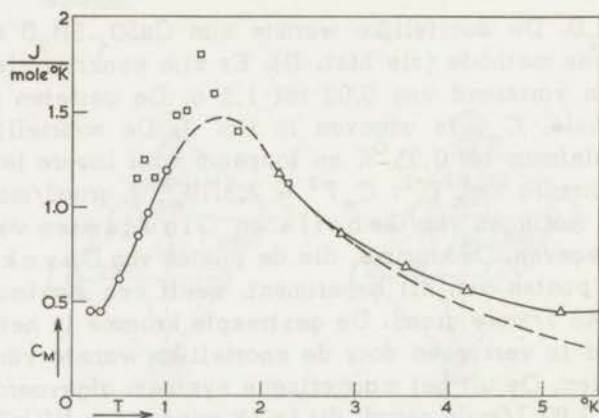


Fig. 4. Soortelijke warmte van $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tussen $0,2$ en 6°K .

De gestreepte lijn is verkregen door de roostersoortelijke warmte af te trekken.

□: Geballe en Giauque

○: dit experiment

△: Duyckaerts.

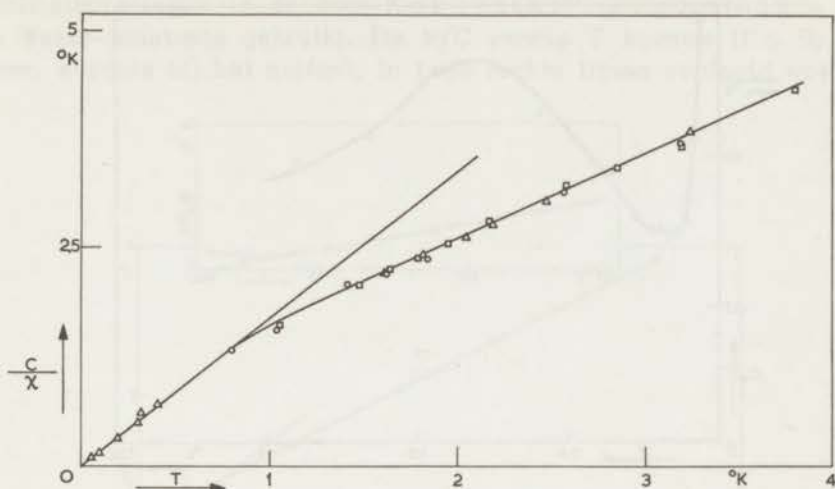


Fig. 5. C/χ als functie van T voor $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

O: α -as, \square : β -as, Δ : γ -as.

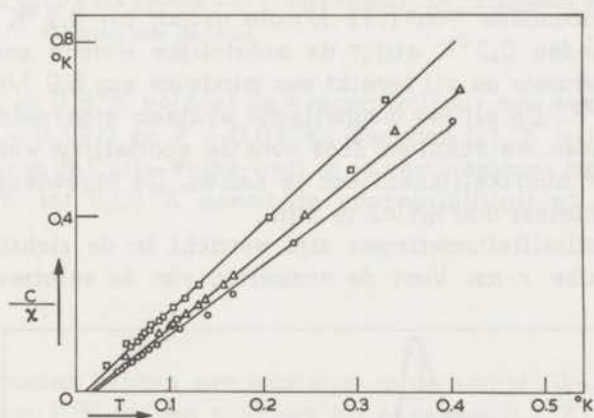


Fig. 6. C/χ als functie van T voor $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ voor temperaturen beneden $0,4^\circ\text{K}$.

O: α -as, \square : β -as, Δ : γ -as.

Beneden 1°K volgt de susceptibiliteit niet langer de Curie-Weiss-wet met $C = g^2 \mu^2 S(S+1)/3k$ en $\theta = -0,60^\circ\text{K}$ maar volgt nu de Curie-Weiss-wet met een enigszins anisotrope θ van ongeveer $0,02^\circ\text{K}$ en een Curie-constante, die voor de α -, β - en γ -richting respectievelijk gelijk is aan $0,61C$, $0,48C$ en $0,55C$.

$\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. De soortelijke warmte van $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ is gemeten aan kristallen van $0,8\text{ g}$, $0,4\text{ g}$ en $0,12\text{ g}$. Fig. 7 geeft de resultaten

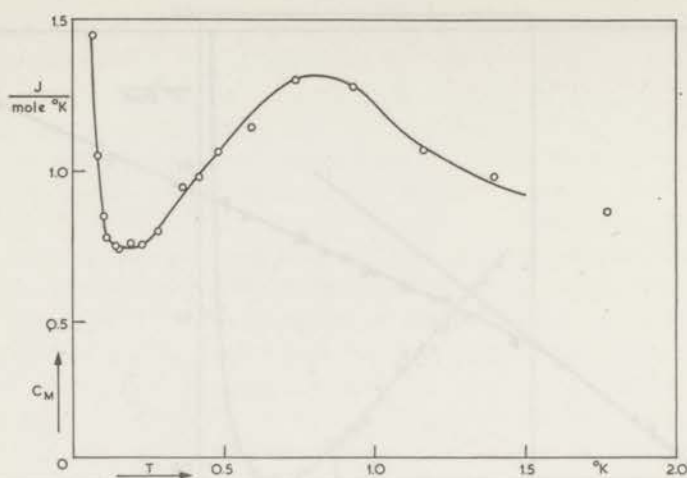


Fig. 7. Soortelijke warmte van $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ beneden $1,5^\circ\text{K}$.

in het hogere temperatuurgebied, terwijl fig. 8 de resultaten in het gebied beneden $0,1^\circ\text{K}$ weergeeft. Bij $0,8^\circ\text{K}$ heeft de soortelijke warmte een breed maximum van $1,32 \text{ J/mole graad}$; bij $0,2^\circ\text{K}$ is er een minimum. Beneden $0,2^\circ\text{K}$ stijgt de soortelijke warmte snel met afnemende temperatuur en zij bereikt een maximum van $6,0 \text{ J/mole graad}$ bij $T = 0,045^\circ\text{K}$. De uit het magnetische systeem afgevoerde entropie bij $0,2^\circ\text{K}$ kunnen we schatten door voor de soortelijke warmte boven $1,5^\circ\text{K}$ een T^{-2} afhankelijkheid aan te nemen. De afgevoerde entropie blijkt dan 6% kleiner dan $\frac{1}{2}R\ln 2$ te zijn.

De susceptibiliteitsmetingen zijn verricht in de richting van de kristallografische c-as. Voor de normering van de relatieve suscep-

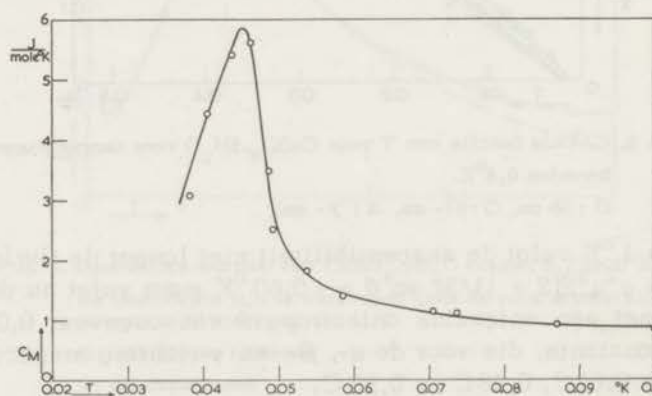


Fig. 8. Soortelijke warmte van $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ beneden $0,1^\circ\text{K}$.

tibiliteitsmetingen is de door Kobayashi⁵⁾ gevonden waarde van de Weiss-constante gebruikt. De χ/C versus T kromme (fig. 9) kan weer, evenals bij het sulfaat, in twee rechte lijnen verdeeld worden.

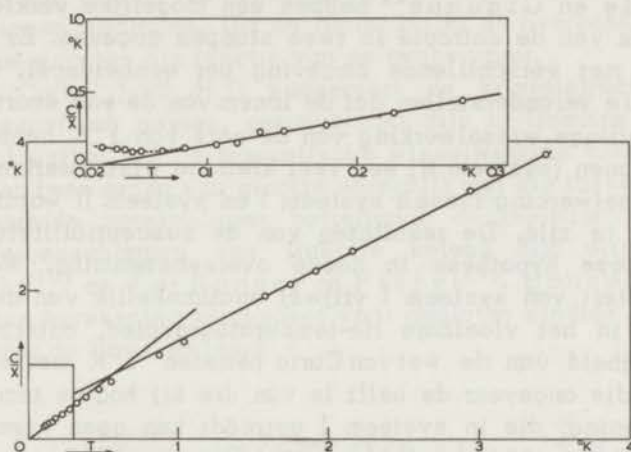


Fig. 9. C/χ als functie van T voor $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gemeten in de richting van de c -as.

Tussen 0,1 en 0,8^oK voldoet de susceptibiliteit aan een Curie-Weiss-wet met $C' = 0,53 C$ en $\theta' = 0,03$ ^oK. Beneden 0,1^oK wijkt de susceptibiliteit af van de Curie-Weiss-wet; er is een maximum bij $T = 0,05$ ^oK. Van 0,05^oK tot 0,03^oK neemt de susceptibiliteit af met ongeveer 20%.

Discussie

Beide zouten hebben een maximum in de soortelijke warmte in de omgeving van 1^oK en een minimum bij ongeveer 0,2^oK. De soortelijke warmte van het selenaat stijgt bij lagere temperatuur weer snel en bereikt bij $T = 0,045$ ^oK een maximum van 6 J/mole graad. Ook bij het sulfaat neemt de soortelijke warmte beneden 0,2^oK toe, maar de aanwezigheid van een scherp maximum kon hier niet waargenomen worden, daar met deze meetmethode niet bij een voldoende lage temperatuur gemeten kon worden. De uit het magnetische systeem afgevoerde entropie bij 0,2^oK is, voor beide zouten, vrijwel $\frac{1}{2}R \ln 2$ per mole. Dit is de helft van de totaal beschikbare entropie. De susceptibiliteit volgt voor beide zouten boven 1^oK een Curie-Weiss-wet met een Weiss-constante van de orde van $-0,5$ ^oK. Beneden 1^oK gaat

de susceptibiliteit een Curie-Weiss-wet volgen met een Curie-constante, welke ongeveer de helft is van de bij hogere temperatuur gevonden waarde.

Geballe en Giauque¹⁾ hebben een mogelijke verklaring voor het afvoeren van de entropie in twee stappen gegeven. Er zijn twee koperionen met verschillende omgeving per eenheidscel. Geballe en Giauque veronderstellen dat de ionen van de ene soort (systeem I) een onderlinge wisselwerking van de orde van 1°K hebben terwijl de andere ionen (systeem II) een veel kleinere wisselwerking hebben. Ook de wisselwerking tussen systeem I en systeem II wordt verondersteld klein te zijn. De resultaten van de susceptibiliteitsmetingen zijn met deze hypothese in goede overeenstemming. Wanneer de susceptibiliteit van systeem I vrijwel onafhankelijk van de temperatuur wordt in het vloeibare He-temperatuurgebied, ontstaat er een quasi-geldigheid van de wet van Curie beneden 1°K met een Curie-constante, die ongeveer de helft is van die bij hogere temperaturen.

De ordening, die in systeem I optreedt kan geen normale ferro- of antiferromagnetische ordening zijn; het soortelijke warmtemaximum bij 1°K is veel breder en vlakker dan de scherpe pieken, die samengaan met de overgang naar de ferro- of antiferromagnetische toestand (zie b.v. hfst. IV en V). Een dergelijk breed maximum is echter ook gevonden in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁹⁾. In fig. 10 is de soorte-

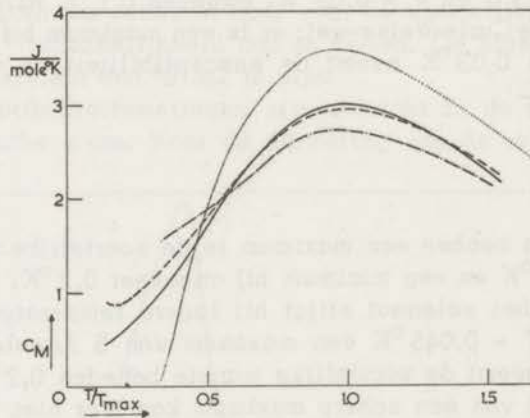


Fig. 10. Vergelijking van de soortelijke warmte-maxima in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
 — $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 - - - $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 - · - · - $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 · · · · Schottky-kromme voor twee niveaus.

lijke warmte van $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ op een gereduceerde temperatuurschaal uitgezet. De soortelijke warmte van $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ is in deze figuur met twee vermenigvuldigd, omdat, volgens de hypothese, slechts de helft van de Cu^{++} -ionen bijdragen. Uit de figuur blijkt de overeenkomst van de soortelijke warmten als functie van de temperatuur.

Voor $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ suggereert de kristalstructuur dat de ionen, magnetisch gezien, gerangschikt zijn in lineaire ketens. Het is zeer plausibel dat de magnetische wisselwerking tussen de ionen in de keten twee orden van grootte verschilt van die tussen de ketens.

Uitgebreide berekeningen betreffende de thermische en magnetische eigenschappen van lineaire ketens zijn uitgevoerd door Griffiths¹⁰⁾ en door Bonner en Fisher¹¹⁾. Bonner en Fisher hebben hun berekening uitgevoerd voor gesloten eindige ringen van N spins met de Hamiltoniaan:

$$H = -2J \sum_{i=1}^N \{ S_i^z S_{i+1}^z + \gamma (S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y) \} - g\mu_B \sum_{i=1}^N \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_i .$$

Voor $\gamma = 0$ is dit het Ising-model; voor $\gamma = 1$ gaat de Hamiltoniaan over in

$$H = -2J \sum_{i=1}^N \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} - g\mu_B \sum_{i=1}^N \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_i$$

en hebben we het Heisenberg-model. De berekeningen zijn uitgevoerd voor ringen van twee tot en met elf spins. De eigenschappen van oneindig lange ketens kunnen hieruit, met goede nauwkeurigheid, geëxtrapoléerd worden. Voor het Ising-model heeft Onsager¹²⁾ exacte berekeningen uitgevoerd voor oneindig lange ketens. De resultaten van de berekeningen voor de Heisenberg-wisselwerking en voor de Ising-wisselwerking zijn weergegeven in fig. 11 tezamen met de soortelijke warmte van $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Om een goede overeenkomst te krijgen is voor J/k van $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $1,57^\circ\text{K}$ genomen. Dit is in goede overeenstemming met de waarde van J/k , die gevonden wordt uit de T^{-2} -term van de soortelijke warmte bij hogere temperatuur: $C_m T^2/R = 1,0^\circ\text{K}$; J/k kan hieruit gevonden worden met behulp van de formule $2C_m T^2/R = 2S^2(S+1)^2 z J^2/3k^2$ ¹³⁾, waarin z het aantal buren is. Voor $z = 2$ volgt hieruit $J/k = 1,6^\circ\text{K}$. Uit fig. 11

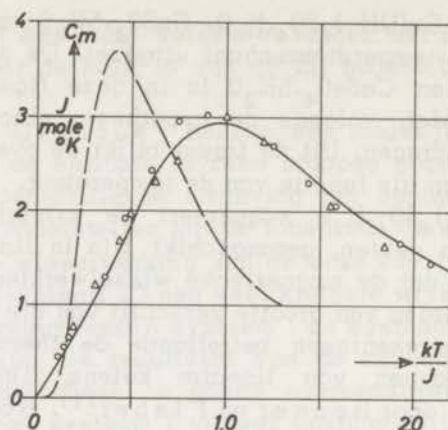


Fig. 11. Vergelijking van de soortelijke warmte van $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ en $Cu(NH_3)_4 \cdot SO_4 \cdot H_2O$ met de berekende soortelijke warmte van Bonner en Fisher.

- berekende soortelijke warmte volgens Bonner en Fisher
 - - - berekende soortelijke warmte volgens Onsager
 Δ : $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
 O : $Cu(NH_3)_4 \cdot SO_4 \cdot H_2O$

blijkt dat de soortelijke warmte van $Cu(NH_3)_4 \cdot SO_4 \cdot H_2O$ en $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ goed beschreven wordt door het Heisenberg-model.

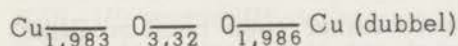
De totale magnetische energie $E_o = \int_{T=0}^{T=\infty} C_m dT$ kan uit fig. 4 ge-

vonden worden. Volgens het moleculaire veldmodel zou deze energie gelijk zijn aan $2N|J|S^2$. Volgens berekeningen van Bethe¹⁴⁾ en Hulthen¹⁵⁾ is deze energie voor een keten met antiferromagnetische Heisenberg-wisselwerking gelijk aan $2N|J|\ln 2 - \frac{1}{2}N|J|$ of $E_o/N|J| = 0,888$. Dit verschilt een factor 1,77 met wat het moleculaire veldmodel voorspelt. Uit fig. 4 vinden we $E_o = 1,37 R J/mole$ of $E_o/|J|N = 0,87$. De resultaten voor $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ zijn dus in goede overeenstemming met de berekeningen van Bethe en Hulthen.

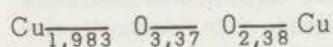
Uit de soortelijke warmte- en de susceptibiliteitsmetingen is dus gebleken, dat er in $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ twee systemen van magnetische ionen bestaan; systeem II heeft een kleine wisselwerking en blijft paramagnetisch tot zeer lage temperatuur terwijl systeem I bestaat uit lineaire ketens met relatief grote wisselwerking tussen de ionen in de keten en kleine wisselwerking tussen de ketens. In tegenstelling met $Cu(NH_3)_4 \cdot SO_4 \cdot H_2O$ is het hier niet gemakkelijk de ligging van de

lineaire ketens uit de kristalstructuur af te leiden. Voor de ionen op de plaatsen (0, 0, 0) zouden de volgende exchange-paden een rol kunnen spelen (fig. 1):

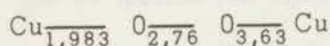
langs de a -as:



langs de c -as:

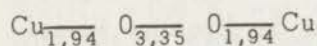


of

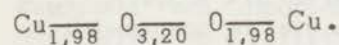


voor de ionen op $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$:

langs de a -as:



langs de c -as:



Hieruit, en uit de beschreven experimenten, is niet op te maken welke ionen systeem I en welke systeem II vormen. Wittekoek e.a.¹⁶⁾ hebben echter door middel van proton-resonantie-experimenten bepaald, dat de ionen op (0, 0, 0) de lineaire ketens vormen.

Bij 0,045°K treedt in de soortelijke warmte van het selenaat een maximum op (fig. 8). Bij ongeveer dezelfde temperatuur bereikt ook de susceptibiliteit een maximum hetgeen suggereert, dat hier een overgang naar de antiferromagnetische toestand plaatsvindt. Ook bij het sulfaat stijgt de soortelijke warmte bij zeer lage temperatuur, maar het maximum kon met deze meetmethode niet bereikt worden. Om het kopersulfaat bij nog lagere temperatuur te kunnen bestuderen werden door Miedema demagnetisatie-experimenten uitgevoerd waarbij het kopersulfaat, in een veld van 3000 Oe, door een koelzout voorgekoeld wordt tot 0,1°K. Bij deze temperatuur en veldsterkte is de entropie van systeem I vrijwel geheel afgevoerd. De demagnetisatie-experimenten hebben aangetoond dat ook in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ systeem II in de

antiferromagnetische toestand overgaat. De overgangstemperatuur is $0,029^{\circ}\text{K}$.

Slotbeschouwing

Er zijn in kopersulfaat en koperselenaat twee onafhankelijke systemen van koperionen. Systeem I bestaat uit lineaire ketens waarvan de eigenschappen goed overeenkomen met de berekeningen van Bonner en Fisher aan lineaire ketens met antiferromagnetische Heisenberg-wisselwerking; dit systeem verliest zijn magnetische entropie in de buurt van 1°K . Systeem II blijft paramagnetisch tot zeer lage temperatuur en gaat in de antiferromagnetische toestand over bij $0,029^{\circ}\text{K}$ en $0,045^{\circ}\text{K}$ voor respectievelijk het sulfaat en het selenaat.

Zowel in het $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ als in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ laten de lineaire ketens zich tot zeer lage temperatuur door de theorie van geïsoleerde lineaire ketens beschrijven. Onsager heeft de overgangstemperatuur T_N berekend voor wisselwerking tussen de ketens, uitgaande van het Ising-model.

In $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zal, ten gevolge van de dipolaire wisselwerking, de wisselwerking tussen de ketens, J' , van de orde van 1% van de wisselwerking J binnen de ketens zijn⁹⁾. Voor het Ising-model geldt volgens Onsager voor $J'/J = 0,01$ en $J/k = 3,4^{\circ}\text{K}$: $T_N = 1,73^{\circ}\text{K}$. Gevonden is echter: $T_N = 0,37^{\circ}\text{K}$. Het is aannemelijk te maken dat de Heisenberg-wisselwerking een lagere overgangstemperatuur geeft dan de Ising-wisselwerking. Bonner en Fisher hebben aangetoond dat de soortelijke warmte van een lineaire keten met antiferromagnetische Heisenberg-wisselwerking bij lage temperatuur lineair met de temperatuur afneemt:

$$C(T) = 0,350 Nk(kT/|J|).$$

Voor de energie $U(T)$ van de ketens geldt dus

$$U(T) = U(0) + 0,175 N|J|(kT/J)^2.$$

De vrije energie $F(T)$ is:

$$F(T) = U - TS = U(0) - 0,175R|J|(T/J)^2.$$

Experimenten van Haseda en Miedema⁹⁾ hebben aangetoond dat de overgang naar lange afstandsordering tussen de ketens gepaard gaat met een λ -anomalie in de soortelijke warmte, terwijl iets beneden de overgangstemperatuur, T_N de soortelijke warmte vrijwel nul wordt, dus ook $S = 0$. Dus iets beneden T_N geldt voor de vrije energie $U(T) = U(0) - U'$ waarin U' de energie is corresponderend met de ordening tussen de ketens. U' is met de moleculaire veldbenadering te schatten: $U' = N|J'|z'S^2$ waarin z' het aantal naaste burens is in omliggende ketens. De overgang zal dus plaats vinden wanneer

$$N|J'|z'S^2 \approx 0,175 R|J|(T/J)^2$$

of

$$T_N^2 \approx |J| \cdot |J'|z'S^2 / 0,175.$$

Voor $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ geeft dit (met $J/k = -3,4^\circ\text{K}$, $z' = 4$, $J'/J = 0,01$) $T_N = 0,8^\circ\text{K}$, wat, gezien de ruwheid der schatting van J'/J redelijk met de experimenteel gevonden waarde, $0,37^\circ\text{K}$, overeenkomt.

Voor $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ vinden we, volgens bovenstaande methode met $J/k = 1,57^\circ\text{K}$, $z' = 2$ en $T_N \leq 0,03^\circ\text{K}$: $J'/J \leq 10^{-4}$. Gezien de aanwezigheid van dipool-dipoolwisselwerking en de resultaten van Bagguley en Griffiths is zo een kleine J'/k niet te verwachten. Een alternatieve verklaring voor het ongeordend blijven tot zeer lage temperatuur kan gevonden worden in een tegenwerking van de twee magnetische systemen bij het vormen van lange afstandsordering. De susceptibiliteit beneden 1°K wijst op een ferromagnetische wisselwerking in systeem II. Wanneer nu voor systeem I antiferromagnetische en voor systeem II ferromagnetische lange afstandsordering energetisch het voordeligst is, zou de wisselwerking tussen de systemen beide ordeningen kunnen tegenwerken waardoor het overgangspunt verlaagd wordt. Een aanwijzing dat deze situatie inderdaad bestaat wordt gevonden in de resultaten van de tweetrapsdemagnetisatie-experimenten van Miedema. Uit deze experimenten blijkt dat het maximum van de susceptibiliteit in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de waarde voor een ferromagneet benadert, en dat de antiferromagnetische toestand welke beneden $0,029^\circ\text{K}$ ontstaat, een zeer laag drempelveld heeft.

LITERATUUR

- 1) Geballe, T.H. en Giauque, W.F., *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1962) 3513.
- 2) Duyckaerts, G., *Soc. Roy. Scien. de Liege* **10** (1951) 284.
- 3) De Haas, W.J. en Gorter, C.J. *Commun. Leiden* no. **210d** (1930).
- 4) Benzie, R.J. en Cooke, A.H., *Proc. Phys. Soc.* **64** (1951) 124.
- 5) Kobayashi, H., niet gepubliceerd.
- 6) Beevers, C.A. en Lipson, H., *Proc. Roy. Soc.* **A146** (1934) 570.
- 7) Bacon, G.E. en Curry, N.A., *Proc. Roy. Soc. A* **266** (1962) 95.
- 8) Bagguley, D.M.S. en Griffiths, J.H.E., *Proc. Roy. Soc. A* **201** (1950) 366.
- 9) Haseda, T. en Miedema, A.R., *Commun. Leiden* no. 329 c; *Physica* **27** (1961) 1102.
- 10) Griffiths, R.B., *Phys. Rev.* **135** (1964) **A 659**.
- 11) Bonner, J.C. en Fisher, M.E., *Phys. Rev.* **135** (1964) **A 640**.
- 12) Onsager, L., *Phys. Rev.* **65** (1944) 117.
- 13) Van Vleck, J.H., *J. Chem. Phys.* **5** (1937) 320.
- 14) Bethe, H., *Z. Phys.* **71** (1931) 205.
- 15) Hulthen, L., *Arkiv Mat. Astron. Fysik*, **25 A** (1938) no. 11.
- 16) Wittekoek, S., Poulis, N.J. en Miedema, A.R., *Physica*, **30** (1964) 1051.

HOOFDSTUK VII

WARMTEGELEIDING

Inleiding

De warmtegeleiding λ door fononen in kristallen wordt, onder aanname dat de snelheid v en de gemiddelde vrije weglengte l onafhankelijk van de frequentie zijn analoog aan de warmtegeleiding door gassen, gegeven door $\lambda = 1/3 C_v l v$ (C_v is de rooster-soortelijke warmte). Bij voldoende lage temperatuur zal C_v evenredig met T^3 zijn en zal v onafhankelijk van de temperatuur zijn. Wanneer de verstrooiing van de fononen alleen aan de kristalgrenzen plaatsvindt zal ook l onafhankelijk van de temperatuur zijn zodat λ evenredig met T^3 wordt. C_v is voor vele kristallen ongeveer bekend, hetzij berekend uit de geluidssnelheid, hetzij uit directe metingen. In het Debijemodel hangt v met C_v samen volgens: $C_v = 0,4\pi^2 k^4 T^3 / \hbar^3 v^3$. Deze formules zijn slechts benaderingen; de snelheid v is niet hetzelfde voor transversale en longitudinale golven en bovendien is v in het algemeen niet isotroop.

Het meten van de warmtegeleiding bij lage temperaturen is in het bijzonder interessant voor magnetische stoffen daar hier de warmtegeleiding beïnvloed kan worden door interactie tussen de fononen en magnetische ionen of atomen. Wanneer, bijvoorbeeld, de magnetische ionen in een magnetisch veld geplaatst worden zullen zij als verstrooiingscentra optreden voor fononen, in het bijzonder voor die welke een energie hebben corresponderend met de magnetische splitsing. Dit is inderdaad aangetoond in holmiumaethylsulfaat¹⁾. Ook kunnen belangrijke effecten verwacht worden ten gevolge van splitsingen die niet veroorzaakt worden door een uitwendig magneetveld maar door elektrische kristalvelden of door de onderlinge magnetische wisselwerking van de magnetische ionen.

Naast vermindering van de warmtegeleiding kan de aanwezigheid van magnetische ionen ook een bijdrage leveren tot de warmtegeleiding zoals reeds voorspeld is door Fröhlich en Heitler²⁾ en door Akhiezer³⁾. De geleiding door spingolven kan in ferromagneten, indien de vrije weglengte onafhankelijk van de temperatuur is, een bijdrage leveren welke evenredig is met T^2 ^{4,5,6)}. Wanneer de vrije weglengte l_{spg} van de spingolven bepaald wordt door de interactie tussen de spingolven, dan zal, volgens berekeningen van Dyson¹⁰⁾,

l_{spg} evenredig met $T^{-7/2}$ zijn en zal de geleiding door de spingolven zelfs toenemen bij afnemende temperatuur. Om deze effecten waar te nemen is het gunstig metingen te doen bij zeer lage temperaturen omdat hier de roostergeleiding een bekende temperatuurafhankelijkheid heeft en omdat het magnetische systeem een relatief grote entropie heeft.

In de in dit hoofdstuk beschreven experimenten komt de warmte in de vorm van fononen in het preparaat. Het is duidelijk dat de bijdrage van de spins tot de warmtegeleiding alleen waargenomen kan worden indien er een goed warmtecontact tussen spinsysteem en fononen aanwezig is. In geval van een slecht warmtecontact tussen spinsysteem en roostergolven wordt dus alleen de roostergeleiding waargenomen. Men mag verwachten dat bij temperaturen die zo laag zijn dat de magnetische ionen geen vrijheidsgraad (dus geen entropie) meer bezitten, het spin-roosterwarmtecontact slecht wordt.

Upadhyaya en Sinha^{11,12)} berekenen dat de spin-roosterrelaxatietijd voor antiferromagneten evenredig met T^{-5} is en voor ferromagneten vinden zij een exponentiële temperatuurafhankelijkheid.

De magnetische ionen kunnen dus de warmtegeleiding zowel verminderen als vermeerderen; de verschillende mogelijkheden worden geschetst in fig. 1.

I. Er is enige verstrooiing van fononen door de magnetische ionen. Van hogere naar lagere temperatuur gaande zien we eerst λ steiler dan T^3 dalen en vervolgens minder steil dan T^3 totdat de warmtege-

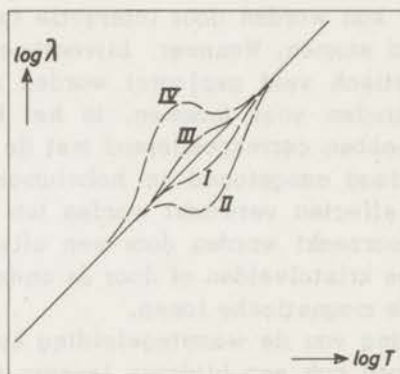


Fig. 1. Verschillende manieren waarop de magnetische ionen de warmtegeleiding kunnen beïnvloeden.

- I Enige verstrooiing van fononen aan de spins.
- II Veel verstrooiing.
- III Enige extra geleiding door de spins.
- IV Veel extra geleiding door de spins.

De getrokken lijn geeft de T^3 afhankelijkheid weer.

leiding weer op de, ook bij hogere temperatuur gevolgd, T^3 terecht komt.

II. Er is veel verstrooiing in een klein temperatuurgebied. In dit geval kan er, indien de verstrooiing bij dalende temperatuur zo snel afneemt dat de vrije weglengte sneller dan T^{-3} toeneemt, een maximum in de warmtegeleiding optreden.

III. Er is enige extra geleiding door het spinsysteem; λ neemt minder snel dan T^3 af. Bij lage temperatuur, waar het spin-roostercontact slecht wordt, wordt alleen de fononengeleiding waargenomen.

IV. Er is veel extra geleiding door het spinsysteem. In dit geval kan de totale warmtegeleiding zelfs toenemen met afnemende temperatuur. Bij zeer lage temperatuur echter zal, ten gevolge van het verminderde spin-roostercontact, weer alleen de fononengeleiding waargenomen worden.

Omdat in één stof zowel verstrooiing door de spins als extra geleiding kan optreden, kan de warmtegeleiding een gecompliceerde temperatuurafhankelijkheid te zien geven.

Meetmethode

De warmtegeleiding wordt bepaald door de temperatuur te meten op twee plaatsen van het staafvormige preparaat (T_1 en T_2), terwijl een constante warmtestroom \dot{Q} door het preparaat loopt.

Er geldt: $\dot{Q} = \lambda (0/L) dT/dx$, waarin λ de warmtegeleidingscoëfficiënt, 0 de doorsnede en L de lengte van het preparaat is. Wanneer T_1 en T_2 slechts weinig verschillen (wat voor deze experimenten steeds het geval was) kunnen we voor bovenstaande uitdrukking schrijven: $\dot{Q} = \lambda 0 (T_1 - T_2)/L$.

Apparaat. Het apparaat is schematisch getekend in fig. 2. De warmtestroom \dot{Q} wordt ontwikkeld door met een wisselveld van 225 Hz foucaultstromen op te wekken in twee koperen ringen H, zoals ook beschreven is in hfst. II bij de switchmethode. De ringen zijn via de koperdraad L (dikte 1,5 mm) verbonden met een messing kapje. Het kapje is met apiezon-N vet aan de bovenzijde van het preparaat geplakt. Het contactoppervlak is ongeveer $0,8 \text{ cm}^2$. Aan de onderzijde van het preparaat is op dezelfde wijze een messing kapje aangebracht dat verbonden is met het koelzout. De thermometers bestaan uit ceriummagnesiumnitraat-eenkristallen. Om opwarming van de thermometers en thermometerleidingen door foucaultstromen te voorkomen zijn de thermometerkristallen geplakt op draadplaat (zie hfst. II). Het draadplaat is via litze-draad verbonden met messing stripjes die met apiezon-N vet op het preparaat geplakt zijn. Het geheel is omgeven door

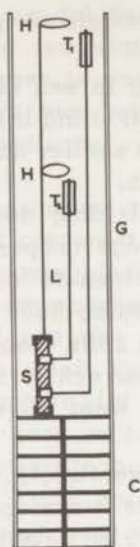


Fig. 2. Schematische tekening van het warmtegeleidingsapparaat.

- C koelzout
- S preparaat
- L koperdraad
- H koperen ringen
- T_1 en T_2 thermometers
- G schermbuis.

een glazen schermbuis. De schermbuis wordt gekoeld zoals in hfst. 2 voor de switchmethode beschreven is. De afmetingen van de preparaten waren meestal: lengte 2 cm, doorsnede 4×4 mm, afstand thermometeransluitingen 1 cm.

Uitvoering der metingen. De thermometers volgen de Curie-wet. Zij worden geijkt in het temperatuurgebied van vloeibaar helium. De relatie tussen susceptibiliteit en temperatuur kan dan echter niet goed genoeg bepaald worden om de kleine temperatuurverschillen, die in deze experimenten van belang zijn, voldoende nauwkeurig te kunnen meten. Daarom worden de thermometers ook tegen elkaar geijkt bij ongeveer $0,2^\circ\text{K}$. Hierdoor is het mogelijk de absolute fout in $T_1 - T_2$ veel kleiner te maken dan de absolute fout in T_1 of T_2 .

Nadat het koelzout door adiabatistische demagnetisatie is afgekoeld tot ongeveer $0,01^\circ\text{K}$ wordt er warmte ontwikkeld in de ringen H. Na enige tijd verloopt de temperatuur van de thermometer niet of nauwelijks meer; er is dan blijkbaar een vrijwel stationnaire toestand

waarin een constante warmtestroom \dot{Q} door het preparaat loopt. De thermometers geven nu de temperatuur van het preparaat bij de aansluitingen aan en de warmtegeleiding kan bepaald worden. Vervolgens wordt de warmtestroom vergroot; ten gevolge van de warmteweerstand tussen preparaat en koelzout stijgt de gemiddelde temperatuur van het preparaat en kan de warmtegeleiding bij deze hogere temperatuur bepaald worden. Voor een meting mag de temperatuurgradiënt over het preparaat niet te klein zijn. Bij een bepaalde warmtestroom wordt de gemiddelde temperatuur van het preparaat in hoofdzaak bepaald door de thermische overgangswaerstand tussen preparaat en koelzout. De voornaamste bijdrage tot deze weerstand wordt nabij $0,1^\circ\text{K}$ geleverd door de thermische overgangswaerstand tussen preparaat en messing kapje. Hiervoor geldt: $\dot{Q} = a \cdot 0' \cdot (T_p^4 - T_k^4) = a \cdot 0' \cdot T_p^4$, waarin a een constante van de orde $10^5 \text{ erg/graad}^4 \text{ sec cm}$ is, $0'$ het contactoppervlak ($0,8 \text{ cm}^2$) is en T_p en T_k de temperaturen van preparaat en koelzout zijn. Wanneer we als goed meetbare temperatuurgradiënt nemen: $\Delta T = 10^{-2} T$ dan wordt de grootste meetbare λ :

$$\lambda_{\max} = \frac{L}{0} \frac{\dot{Q}}{\Delta T} = 5 \cdot 10^7 T^3 \text{ erg/graad sec cm.}$$

De temperatuur waarbij gemeten kan worden wordt, voor goed geleidende preparaten, begrensd door de eindige koelcapaciteit van het koelzout. Als men in de tijd die nodig is om een instelling van de thermometers te bereiken een hoeveelheid warmte toevoert die vergelijkbaar is met de koelcapaciteit van het koelzout zal men geen stationnaire toestand bereiken. Bij experimenten aan zeer goed geleidende preparaten bleek $0,5^\circ\text{K}$ de maximum temperatuur te zijn waarbij de thermometers zich konden instellen zonder merkbare opwarming van het koelzout.

Nauwkeurigheid. De meetnauwkeurigheid blijkt meestal niet bepaald te worden door de fouten in de calibratie maar door de susceptibiliteit van het lege apparaat die de bepaling van de temperatuur van de thermometers onzeker maakt. Deze susceptibiliteit is in een afzonderlijk experiment bepaald en blijkt af te hangen van de temperatuur van het koelzout en dus van de totale warmte die via het preparaat aan het koelzout is toegevoerd. Voor deze susceptibiliteit wordt een correctie toegepast, maar daar zeer kleine magnetische verontreinigingen van de schermhuis al een aanzienlijke invloed kunnen hebben bij 1°K kan hierdoor bij de metingen dicht bij 1°K een niet onaanzienlijke fout ontstaan. Bij de laagste temperaturen kan het

warmtelek een belangrijke fout geven. De invloed van het warmtelek hangt o.a. af van de verdeling daarvan over de twee thermometers en het warmtecontact thermometer-preparaat; het is dus moeilijk om een correctie voor het warmtelek aan te brengen.

Resultaten

Ceriummagnesiumnitraat (fig. 3). De warmtegeleiding is gemeten in een richting loodrecht op de trigonale as. Voor $T > 0,1^{\circ}\text{K}$ kan λ beschreven worden door $\lambda = 1,45 \cdot 10^6 T^3$ erg/graad sec cm.

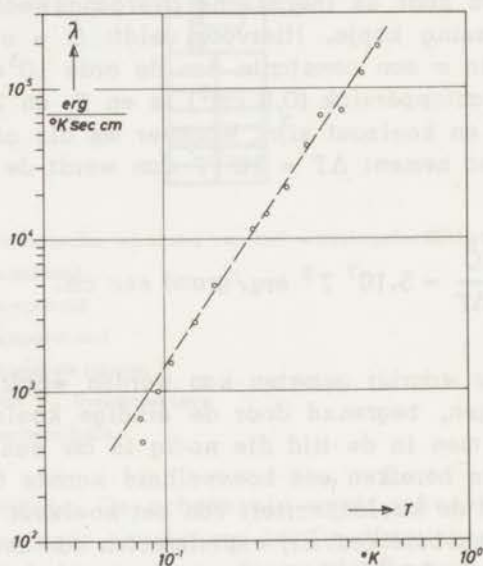


Fig. 3. Warmtegeleiding van ceriummagnesiumnitraat loodrecht op de trigonale as. De streeplijn is evenredig met T^3 .

Cobaltcesiumtuttonzout (fig. 4). Uit een eenkristal werden twee preparaten gemaakt (I en II). De meting van de warmtegeleiding aan I voor $1,5^{\circ}\text{K} < T < 30^{\circ}\text{K}$ werd verricht door C. van Baarle en F.W. Gorter. Het resultaat zal enigszins beïnvloed zijn door een barst evenwijdig aan de meetrichting over een lengte van 6 mm. (De thermometeransluitingen waren 14 mm van elkaar). Het preparaat werd afgeslepen tot de barst geen invloed meer had en vervolgens bij lage temperatuur gemeten. Ten gevolge van de grote warmtegeleiding kon slechts beneden $T = 0,5^{\circ}\text{K}$ gemeten worden. Preparaat II werd alleen in het hoge temperatuurgebied gemeten.

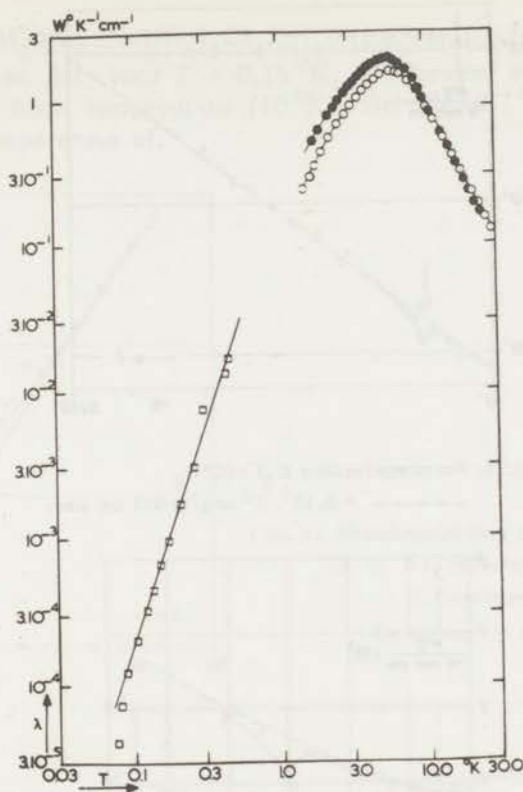


Fig. 4. Warmtegeleiding van cobaltcesiumtungstozout. De metingen boven 1°K zijn verricht door C. van Baarle en F.W. Gorter.
 ● preparaat I.
 □ preparaat I, afgeslepen.
 ○ preparaat II.

$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (fig. 5 en 6). De warmtegeleiding is gemeten in de richting van de *c*-as. Tussen $0,1^{\circ}\text{K}$ en $0,5^{\circ}\text{K}$ voldoet λ aan: $\lambda = 8 \cdot 10^5 T^3 \text{ erg/graad cm sec}$. Bij de temperatuur waar de soortelijke warmte een maximum heeft (fig. 7), heeft λ een minimum. Bij $0,1^{\circ}\text{K}$ is λ weer op de T^3 kromme teruggekeerd.

Chroomkaliumaluin (fig. 8). Voor temperaturen in de buurt van $0,5^{\circ}\text{K}$ is λ evenredig met T^3 ; voor lagere temperaturen neemt λ echter langzamer af. De metingen van Garrett⁷⁾ (verricht volgens een geheel andere methode) zijn ook gegeven in fig. 5 en blijken vrij goed met onze metingen overeen te komen.

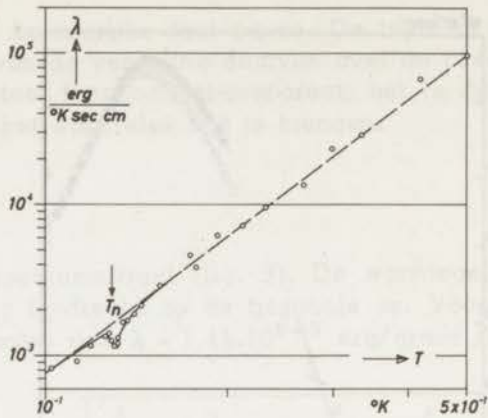


Fig. 5. Warmtegeleiding $K_3Fe(CN)_6$
 ----- = $8 \cdot 10^5 \cdot T^3$ erg/graad cm sec.

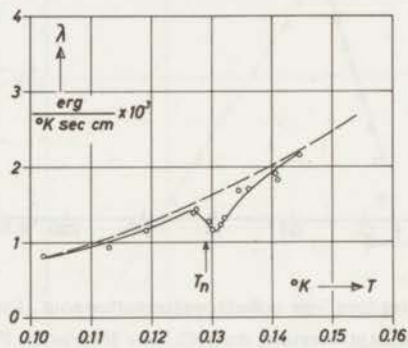


Fig. 6. Warmtegeleiding $K_3Fe(CN)_6$ beneden $0,15^\circ K$
 ----- = $8 \cdot 10^5 T^3$ erg/graad cm sec.

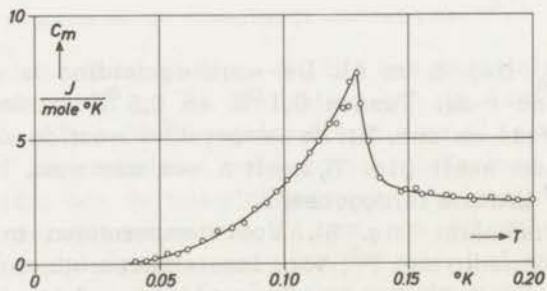


Fig. 7. Soortgelijke warmte van $K_3Fe(CN)_6$.

$\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (fig. 9 en 10). In $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is gemeten dat, voor $T > 0,15^\circ\text{K}$, λ ongeveer evenredig met T is tot relatief hoge temperatuur (10°K). Beneden $0,1^\circ\text{K}$ neemt λ zeer steil met de temperatuur af.

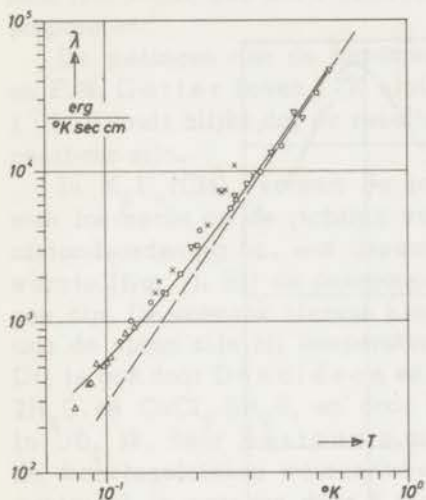


Fig. 8. Warmtegeleiding chroomkaliumaluin.

○ □ Δ: verschillende meetseries.
X: metingen van Garrett.

De streeplijn is evenredig met T^3 .

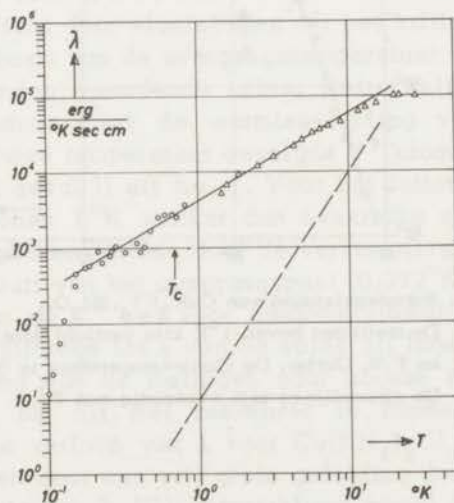


Fig. 9. Warmtegeleiding van $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Δ: metingen boven 1°K verricht door C. van Baarle en F.W. Gorter. Tussen $0,15^\circ\text{K}$ en 10°K is de warmtegeleiding evenredig met $T^{1,18}$.

De Curie-temperatuur is $0,70^\circ\text{K}$. De getrokken lijn is evenredig met $T^{1,18}$, de streeplijn is evenredig met T^3 .

De warmtegeleiding van $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ volgt bij zeer lage temperatuur een T^3 wet maar gaat tussen $T = 0,4^\circ\text{K}$ en $T = 0,65^\circ\text{K}$ over in een T^3 afhankelijkheid met een ongeveer twee maal zo kleine evenredigheidscoëfficiënt.

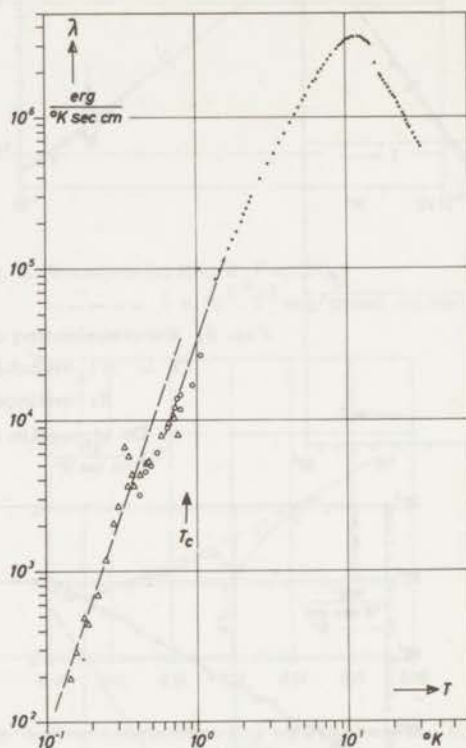


Fig. 10. Warmtegeleiding van $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

De metingen boven 1°K zijn verricht door C. van Baarle en F.W. Gorter. De Curie-temperatuur is $0,88^\circ\text{K}$.

De streeplijnen zijn evenredig met T^3 .

Discussie

Van de gemeten stoffen blijken cobaltcesiumtuttonzout en ceriummagnesiumnitraat zeer goed een T^3 wet te volgen. Bij zeer lage temperatuur, waar geen fonon-fonon processen meer optreden zal voor ideale kristallen gelden, dat de vrije weglengte van de fononen ongeveer gelijk is aan de kleinste afmeting van het preparaat¹³⁾. We kunnen

voor beide stoffen de vrije weglengte berekenen. Voor het tuttonzout gebruiken we de voor zinkammoniumtuttonzout bepaalde $\theta^{19)}$. Voor ceriummagnesiumnitraat is C_v bepaald door Bayley⁸⁾. Voor het tuttonzout krijgt men $l = 3,7$ mm; voor ceriummagnesiumnitraat is $l = 1,6$ mm. Het blijkt dus dat l ongeveer gelijk is aan de doorsnede van de preparaten.

De metingen aan de ferromagneten verricht door C. van Baarle en F.W. Gorter boven 1°K sluiten goed aan bij de metingen beneden 1°K . Hieruit blijkt dat de resultaten ook na herhaald afkoelen reproduceerbaar zijn.

In $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ vormen de ionen lineaire ketens. De meetrichting was loodrecht op de richting van de ketens. Bij $0,13^\circ\text{K}$ treedt lange afstandsordening op, wat gepaard gaat met een piek in de soortelijke warmte (fig. 7). Bij de overgangstemperatuur heeft de warmtegeleiding een dip. De oorzaak hiervan kan een extra verstrooiing van de fononen aan de spins zijn bij temperaturen in de buurt van het overgangspunt. Dit is ook door Donaldson en Edmond⁹⁾ waargenomen voor $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en door Slack¹⁴⁾ in MnO , CoO en CoF_2 . Ook in UO_2 is, door Bertoux e.a.¹⁵⁾, een dergelijke vermindering van de warmtegeleiding waargenomen. Een nadere verklaring van dit verschijnsel is gegeven door Kawasaki¹⁶⁾ en Stern¹⁷⁾. Analoog aan de verstrooiing van licht door vloeistoffen bij het kritische punt worden de fononen in de buurt van de overgangstemperatuur verstrooid door de, over korte afstanden, geordende spins. Betrekkelijk dicht onder de overgangstemperatuur komt de warmtegeleiding van $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ weer op de, ook bij hoge temperatuur gevolgde T^3 kromme. We hebben hier dus te doen met geval II uit fig. 1. Voor het tuttonzout neemt de warmtegeleiding beneden 1°K sterker dan evenredig met T^3 af. Ook dit zou veroorzaakt kunnen worden door de verstrooiing van de fononen aan de spins in de buurt van het overgangspunt ($0,072^\circ\text{K}^{18)}$.

De afwijking van de T^3 wet voor chroomkaliumaluin kan wijzen op een magnetische bijdrage tot λ van de spins bij lagere T (geval III in fig. 1). Uitbreiding van de metingen naar hogere temperaturen is echter noodzakelijk om dit met zekerheid te kunnen constateren.

Het merkwaardige verloop van λ voor $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kan wellicht verklaard worden door een vrij grote geleiding door het spinsysteem aan te nemen (zie fig. 1, III); dit verklaart zowel het vlakke verloop van λ bij hogere T als het steile afvallen bij lage T , waar, ten gevolge van het exponentieel afnemen van de spin-roosterrelaxatietijd, het spinsysteem niet meer tot de warmtegeleiding kan bijdragen. Merkwaardig blijft echter dat er niets te zien is van het overgangspunt ($T_c = 0,70^\circ\text{K}$) en dat het magnetische systeem al ver boven het Curie-punt invloed op de geleiding heeft. De warmtegeleiding van

$\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is ongeveer een factor 10 groter dan van $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dit is misschien de reden dat de spingeleiding hier relatief veel minder invloed heeft; de $\lambda \sim T$ kromme lijkt op geval I in fig. 1 zodat hier het spinsysteem misschien zelfs, in tegenstelling tot in het ammoniumzout, de warmtegeleiding door verstrooiing verkleint.

Conclusie. Het is gebleken dat kristalwaterhoudende kristallen goed reproduceerbare resultaten kunnen geven zelfs wanneer ze meerdere malen worden afgekoeld. De warmtegeleiding laat zich in de eenvoudigste gevallen beschrijven met een T^3 wet en de vrije weglengte der fononen kan ruwweg gelijk aan de kristaldoorsnede zijn.

In magnetische kristallen komen anomalieën voor die vermoedelijk toegeschreven kunnen worden aan verstrooiing van fononen door de spins of aan warmtegeleiding door het spinsysteem. Een quantitative interpretatie van de resultaten is nog moeilijk te geven; verdere uitbreiding van het voor metingen bruikbare temperatuurgebied en waarnemingen in magneetvelden zouden hiervoor uitgevoerd moeten worden.

LITERATUUR

- 1) Morton, I.P. en Rosenberg, H.M., Phys. Rev. Let. 8 (1962) 200.
- 2) Fröhlich, H., en Heitler, W., Proc. Roy. Soc. A 135 (1936) 640.
- 3) Akhieser, A. en Pomeranchuk, I., Journ. of Phys. 8 (1944) 216.
- 4) Sato, H., Progr. Theor. Phys. Kyoto 13 (1955) 119.
- 5) Douthett, D. en Friedberg, S.A., Phys. Rev. 121 (1961) 1662.
- 6) Friedberg, S.A., en Harris, E.D., Proc. VIII^e conf. on low temp. Phys., London (1962).
- 7) Garrett, C.G.B., Phil. Mag. 41 (1950) 621.
- 8) Bailey, C.A., Phil. Mag. 4 (1959) 833.
- 9) Donaldson, R.H., en Edmonds, D.T., Phys. Let. 2 (1962) 130.
- 10) Dyson, F.J., Phys. Rev. 102 (1956) 1217 en 1230.
- 11) Upadhyaya, U.N. en Sinha, K.P., Phys. Rev. 130 (1963) 939.
- 12) Sinha, K.P. en Upadhyaya, U.N., Phys. Rev., 127 (1962) 432.
- 13) Casimir, H.B.G., Physica 5 (1938) 495.
- 14) Slack, G.A. en Newman, R., Phys. Rev. Let. 1 (1958) 359.
- 15) Bertoux, O., Thomas, P. en Weil, L., Comp. Rend, 253 (1961) 2043.
- 16) Kawasaki, K., Progr. Theor. Phys. 29 (1963) 801.
- 17) Stern, H.J., J. Phys. Chem. Solids 26 (1965) 153.
- 18) Miedema, A.R., Niet gepubliceerd
- 19) Hill, R.W., en Smith, P.L., Proc. Phys. Soc. A 66 (1953) 228.

SUMMARY

In this thesis experiments are described on the thermal and magnetic properties of some substances below 1°K . The main purpose of this research is to study the influence on the thermal and magnetic behaviour of the ordering that occurs at low temperatures.

The second chapter describes two methods for measuring heat capacities. In the first method the sample is connected by a known thermal resistance to a CrK-alum cooling salt. A cerium magnesium nitrate thermometer is in good thermal contact with the sample. After adiabatic demagnetization of the cooling salt the sample is cooled down via the thermal resistance and the heat capacity can be determined from observations of the cooling rate. In the second method the calorimeter, consisting of sample, thermometer and heater, is connected to a cooling salt via a thermal switch. The thermal switch consists of several tin or lead wires which have a good thermal conductivity in the normal state and a very poor conductivity in the superconducting state. After the calorimeter is cooled down to a low temperature through the switch which is kept in the normal state, the thermal contact is broken. The heat capacity of the sample is then derived in the conventional way by measuring the temperature before and after a known amount of heat has been added.

Chapter III gives an account of the heat capacity measurements on the rare earth metals terbium and holmium. Below 1°K only the heat capacity due to the hyperfine interaction is important, since the lattice, electronic, and magnetic heat capacity are negligibly small in this temperature region. From the heat capacity data the magnetic and electric h.f.s. parameters a' and P are derived.

In chapter IV the results of measurements on $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Br}_2$ and $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{I}_2$ are described. The thermal properties of these salts are of interest at low temperatures for two reasons. Firstly: the magnetic ions form a face-centered-cubic (f.c.c.) lattice. In a f.c.c. lattice no simple two-sublattice antiferromagnetism is possible. Secondly: the presence of the ammonia groups may give rise to a heat capacity anomaly corresponding to a decrease of some degree of freedom for the ammonia groups. Sharp maxima in the heat capacity, corresponding to the transition to the antiferromagnetic state, have been observed at 0.6°K and 0.305°K for the Br- and the I-salt respectively. For the chloride the transition to the antiferromagnetic state is accompanied by two peaks in the heat capacity at 1.45°K and 1.02°K . In addition to the sharp magnetic anomaly a large

Schottky anomaly in the heat capacity is observed which can be attributed to a splitting of the energy states for the proton nuclear spins due to a hindered rotation, i.e. tunneling, of the ammonia molecules. This tunneling hypothesis is corroborated by a measurement of the heat capacity of $\text{Ni}(\text{ND}_3)_6\text{I}_2$. It is found that a replacement of protons by deuterons causes a shift of the heat capacity anomaly to much lower temperatures corresponding to a much lower tunneling frequency of the ND_3 molecules.

In chapter V the heat capacity and susceptibility of two ferromagnetic copper compounds $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are presented. Assuming Heisenberg interaction between nearest neighbours only, the heat capacity between $0.1 T_c$ and $0.5 T_c$ (T_c is the Curie temperature) can be described by the theory of spin waves as formulated by Dyson. The exchange constants derived from 1) the Weiss constant, 2) the total magnetic energy, 3) the heat capacity constant $C_m T^2$ for $T > T_c$ and 4) the heat capacity at $T < T_c$ by means of the spin wave theory, are in satisfactory agreement with each other. Further, the susceptibility above T_c and the fraction of the total energy and entropy removed above T_c in short range order processes are compared with predictions from statistical theories. From the measurements described in this chapter the conclusion can be drawn that above as well as below T_c the properties of these salts can be described by theories based on Heisenberg nearest neighbour interaction.

Chapter VI gives the results of heat capacity and susceptibility measurements on $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. From the measurements it can be concluded that two, almost independent, systems of magnetic ions exist in these salts. The ions of system I form linear chains with an interaction energy J along the chains of the order of $J/k = 1^\circ\text{K}$. The heat capacity of system I agrees with theoretical calculations based on chains with Heisenberg nearest neighbour interaction. The ions of system II have a much smaller interaction and stay in the paramagnetic state down to very low temperatures. The sulphate and the selenate become antiferromagnetic at 0.029°K and 0.045°K respectively.

Chapter VII starts with a description of an apparatus for measuring thermal conductivity in the temperature range from 0.1°K to 1°K . Measurements are performed on single crystals. The measurements on cerium magnesium nitrate and CoCs-tutton salt of the thermal conductivity show a T^3 temperature dependence. The phonon-mean-free-path, calculated from the thermal conductivity, is of the order of the dimensions of the samples. The thermal conductivity of

$K_3Fe(CN)_6$ too shows a T_3 temperature dependence except in the neighbourhood of the temperature of the magnetic transition where it shows a dip. The thermal conductivity of CrK-alum departs from a T^3 law below $0.5^\circ K$. The thermal conductivity of the ferromagnets $CuK_2Cl_4 \cdot 2H_2O$ and $Cu(NH_4)_2Cl_4 \cdot 2H_2O$ shows an appreciable departure from the T^3 temperature dependence.

The influence of the magnetic ions on the thermal conductivity is discussed. It is concluded that the observed deviations from the T^3 law can be ascribed to this influence.

Op verzoek van de Faculteit der Wiskunde en Natuurwetenschappen geef ik hier een kort overzicht van mijn studie.

Aan het R.K. Lyceum te Leiden legde ik in 1955 het eindexamen H.B.S.-B af waarna ik mijn studie in de Wis- en Natuurkunde aan de Rijksuniversiteit te Leiden begon. In 1959 behaalde ik het kandidaatsdiploma met studierichting *a'* waarna ik werkzaam was in het Kamerlingh Onnes Laboratorium waar ik deelnam aan de onderzoeken op het gebied der adiabatische demagnetisatie, die onder de dagelijkse leiding staan van Dr. W.J. Huiskamp. Ik werd ingedeeld bij de werkgroep K IV van de Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie.

Ter voorbereiding van mijn doctoraal examen volgde ik colleges bij prof. Dr. S.R. de Groot, prof. Dr. P. Mazur, Prof. Dr. J.A. Goedkoop en Dr. J.A.M. Cox.

Na mijn doctoraal examen, afgelegd in juni 1962, werd ik aangesteld als wetenschappelijk medewerker van de reeds genoemde Stichting F.O.M.

In nauwe samenwerking met Dr. A.R. Miedema heb ik de in dit proefschrift beschreven onderzoeken verricht. Enige tijd werd ook samengewerkt met Prof. T. Haseda uit Sendai (Japan) en Dr. W.T. Duffy jr. uit Santa Clara (V.S.). Bij de experimenten werd ik bijgestaan door de heren J.N. Haasbroek, K.W. Mess en R.F. Wielinga.

Vanaf februari 1964 vervul ik mijn militaire dienstplicht; sinds mei 1964 ben ik als vaandrig werkzaam bij het Fysisch Laboratorium Rijksverdedigingsorganisatie T.N.O. te Den Haag.

Bij mijn onderzoeken ondervond ik behalve van de wetenschappelijke staf ook veel hulp en medewerking van de technische en administratieve staf van het Kamerlingh Onnes Laboratorium, waarbij in het bijzonder de steun van de heren J. van Weesel en A.R.B. Gerritse onmisbaar was.

INSTITUUT-LORANTZ
voor theoretische natuurkunde
Huisvesting 18-Latjes-Nieuwland

