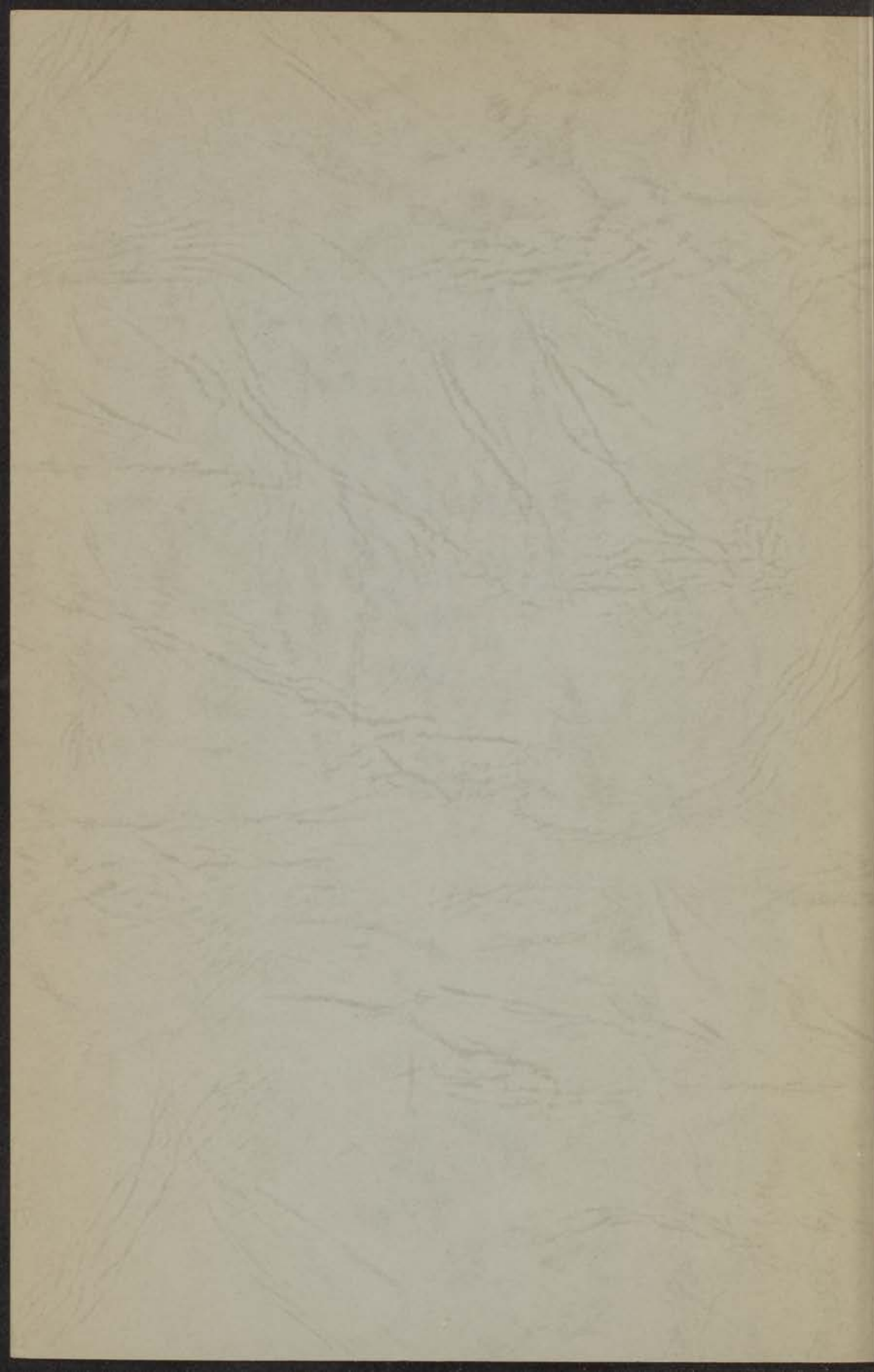


MAGNETISCHE RELAXATIE BIJ LAGE
TEMPERATUREN IN ENKELE
ANOMALE GEVALLEN

J. VAN DEN BROEK



MAGNETISCHE RELAXATIE BIJ LAGE
TEMPERATUREN IN ENKELE
ANOMALE GEVALLEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE
WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT
TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS
Mr. J. E. JONKERS, HOOGLERAAR IN DE FACULTEIT
DER RECHTSGELEERDHEID, PUBLIEK TE VERDEDIGEN
OP WOENSDAG 10 FEBRUARI 1960 TE 16 UUR

DOOR

JOHANNES VAN DEN BROEK

GEBOREN TE LEIDEN IN 1931



MONOMERISCHE FLÜSSIGHEITEN
TEMPERATUREN IN DENKELN
ANOMALE GEBIETE

PROF. DR. C. J. GORTER

INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHES CHEMIE
AN DER UNIVERSITÄT GIESSEN
LEHRSTUHL FÜR PHYSIKALISCHES CHEMIE
UND KOLLOIDCHEMIE

Promotor: Prof. Dr C.J. Gorter

UNIVERSITÄT GIESSEN



Inzake de verloop van de loop van de faculteit der Rijks- en
 Universiteit van Leiden in het onderstaande enkele gegevens betreffende
 mijn opleiding. Van 1945 tot 1948 volgde ik het onderwijs
 aan de N.B.N.-afdeling van het Christelijk Lyceum te Alphen aan
 den Rijn, waar vooral de lessen van dr. J. Griffioen en van
 wijlen dr. G.J. Wierma mijn belangstelling voor de natuur-
 wetenschappelijke aspecten. In 1948 behaalde ik het eindexamen
 N.B.N.-M. Kort daarna begon ik mijn studie aan de universiteit
 te Leiden, waar ik in januari 1952 het eindexamen in de
 Wetenschappen deed ik mijn intrade in het Koninklijk Open Labora-
 torium. Na een kort verblijf op de afdeling van dit labora-
 torium, die destijds geleid werd door ir. F.A.N. van der Burg,
 werd ik ingeschreven aan de wetenschap afdeling van de natuur-
 wetenschappen. Hier bleef ik onder leiding van dr. K.J. Binnendijk gedurende
 enkele tijd bezig met de voorbereiding van mijzelf voor de ver-
 legging van mijn proefschrift in Leiden. In 1952 werd ik
 1952 heb ik mijn proefschrift afgeleverd aan de natuurwetenschappen
 dr. L.C. van der Burg geleid, geleid van de paramagnetische
 relatie in het temperatuurbereik van vloeibaar helium. Na een
 vrij aanzienlijke uitbreiding en verbetering van de meetappara-
 tuur werd een aantal verbeteringen aan de natuur van ionen uit de
 literatuur verrijkt.

Inzake de verloop van de loop van de faculteit der Rijks- en
 Universiteit van Leiden in het onderstaande enkele gegevens betreffende
 mijn opleiding. Van 1945 tot 1948 volgde ik het onderwijs
 aan de N.B.N.-afdeling van het Christelijk Lyceum te Alphen aan
 den Rijn, waar vooral de lessen van dr. J. Griffioen en van
 wijlen dr. G.J. Wierma mijn belangstelling voor de natuur-
 wetenschappelijke aspecten. In 1948 behaalde ik het eindexamen
 N.B.N.-M. Kort daarna begon ik mijn studie aan de universiteit
 te Leiden, waar ik in januari 1952 het eindexamen in de
 Wetenschappen deed ik mijn intrade in het Koninklijk Open Labora-
 torium. Na een kort verblijf op de afdeling van dit labora-
 torium, die destijds geleid werd door ir. F.A.N. van der Burg,
 werd ik ingeschreven aan de wetenschap afdeling van de natuur-
 wetenschappen. Hier bleef ik onder leiding van dr. K.J. Binnendijk gedurende
 enkele tijd bezig met de voorbereiding van mijzelf voor de ver-
 legging van mijn proefschrift in Leiden. In 1952 werd ik
 1952 heb ik mijn proefschrift afgeleverd aan de natuurwetenschappen
 dr. L.C. van der Burg geleid, geleid van de paramagnetische
 relatie in het temperatuurbereik van vloeibaar helium. Na een
 vrij aanzienlijke uitbreiding en verbetering van de meetappara-
 tuur werd een aantal verbeteringen aan de natuur van ionen uit de
 literatuur verrijkt.

Aan mijn Ouders

Inzake de verloop van de loop van de faculteit der Rijks- en
 Universiteit van Leiden in het onderstaande enkele gegevens betreffende
 mijn opleiding. Van 1945 tot 1948 volgde ik het onderwijs
 aan de N.B.N.-afdeling van het Christelijk Lyceum te Alphen aan
 den Rijn, waar vooral de lessen van dr. J. Griffioen en van
 wijlen dr. G.J. Wierma mijn belangstelling voor de natuur-
 wetenschappelijke aspecten. In 1948 behaalde ik het eindexamen
 N.B.N.-M. Kort daarna begon ik mijn studie aan de universiteit
 te Leiden, waar ik in januari 1952 het eindexamen in de
 Wetenschappen deed ik mijn intrade in het Koninklijk Open Labora-
 torium. Na een kort verblijf op de afdeling van dit labora-
 torium, die destijds geleid werd door ir. F.A.N. van der Burg,
 werd ik ingeschreven aan de wetenschap afdeling van de natuur-
 wetenschappen. Hier bleef ik onder leiding van dr. K.J. Binnendijk gedurende
 enkele tijd bezig met de voorbereiding van mijzelf voor de ver-
 legging van mijn proefschrift in Leiden. In 1952 werd ik
 1952 heb ik mijn proefschrift afgeleverd aan de natuurwetenschappen
 dr. L.C. van der Burg geleid, geleid van de paramagnetische
 relatie in het temperatuurbereik van vloeibaar helium. Na een
 vrij aanzienlijke uitbreiding en verbetering van de meetappara-
 tuur werd een aantal verbeteringen aan de natuur van ionen uit de
 literatuur verrijkt.

Practical Prof. Dr. G. J. Gortel

van der Grinten

VOORWOORD

Teneinde te voldoen aan de wens van de faculteit der Wis- en Natuurkunde geef ik in het onderstaande enkele gegevens betreffende mijn opleiding. Van 1943 tot 1948 volgde ik het onderwijs aan de H.B.S.-afdeling van het Christelijk Lyceum te Alphen aan den Rijn, waar vooral de lessen van drs. J. Griffioen en van wijlen drs. G.J. Wiersma mijn belangstelling voor de wis- en natuurkunde opwekten. In 1948 behaalde ik het eindexamen H.B.S.-B. Kort daarop begon ik mijn studie aan de universiteit te Leiden, waar ik in januari 1952 het candidaatsexamen A aflegde. Vervolgens deed ik mijn intrede in het Kamerlingh Onnes Laboratorium. Na een kort verblijf op de radiokamer van dit laboratorium, die destijds geleid werd door ir. F.A.W. van den Burg, werd ik toegevoegd aan de werkgroep adiabatische magnetisatie. Hier hield ik me onder leiding van dr. M.J. Steenland gedurende enige tijd bezig met de voorbereiding van metingen van de warmtegeleiding van supergeleidend tin beneden 1°K . Sinds november 1952 heb ik deelgenomen aan het door prof. dr. C.J. Gorter en drs. L.C. van der Marel geleide onderzoek van de paramagnetische relaxatie in het temperatuurgebied van vloeibaar helium. Na een vrij aanzienlijke uitbreiding en verbetering van de meetapparatuur werd een aantal onderzoeken aan zouten van ionen uit de ijzergroep verricht.

Intussen volgde ik voor het doctoraal examen de colleges van wijlen prof. dr. H.A. Kramers, dr. N.G. van Kampen, prof. dr. R. Kronig, dr. J. Korringa, prof. dr. S.R. de Groot, dr. J. van Kranendonk, ir. F.A.W. van den Burg en prof. dr. J. Droste. Tentamens werden afgelegd bij dr. N.G. van Kampen en dr. J. van Kranendonk. In mei 1955 deed ik het doctoraal examen experimentele natuurkunde. Sinds oktober 1954 ben ik als assistent verbonden geweest aan het natuurkundig practicum voor precandidaten; in januari 1958 werd ik aangesteld als wetenschappelijk ambtenaar.

Na mijn doctoraal examen is de in de loop der jaren gegroeide samenwerking met dr. L.C. van der Marel voortgezet. Onder leiding van mijn promotor, prof. dr. C.J. Gorter, is het onderzoek van de paramagnetische relaxatie daarbij in twee richtingen verder uitgebreid. Er werden methoden ontworpen en uitgevoerd voor het meten van relaxatietijden van de orde van grootte van een seconde of langer; daarnaast werden meer systematisch dan vroeger metingen aan kristallen gedaan. Een deel van deze experimenten wordt in dit proefschrift beschreven. De metingen aan o.a. een

groep zouten van zeldzame aardēn zullen elders worden gepubliceerd. Bij de voorbereiding, uitvoering en uitwerking van de experimenten heb ik, naast de voortdurende steun van dr. L.C. van der Marel, hulp ontvangen van achtereenvolgens de heren B.U. Felderhof, S.L.Th. van Agt, I.J.N. Oedayrajsingh Varma en J. Lubbers en mej. N.J. van der Vlugt, allen Nat. Phil. Cand.. Een aparte vermelding verdient de samenwerking met dr. M.A. Lasheen (Universiteit van Alexandria, Egypte), die leidde tot de in dit proefschrift verder uitgewerkte onderzoeken aan het mangaanchloride. Verder hebben ook dr. J. Pačes (Praag) en dr. F. Gomez Beltran (Zaragoza) gedurende enige tijd aan het onderzoek deelgenomen. Veel medewerking werd ondervonden van de electronische afdeling van het laboratorium. Tenslotte dienen nog genoemd te worden de onontbeerlijke steun en de waardevolle adviezen die ontvangen werden van vele leden van de technische staf van het laboratorium, met name van de heer D. de Jong, die het cryogeen-technische deel van de experimenten verzorgde, de heer A.R.B. Geritse, die veel glashlazerswerk voor ons verrichte, en de heren J.H. Verbeek en H. van Zanten, die de constructie van respectievelijk het mechanische en het optische deel van de in hoofdstuk III beschreven fotografische opstelling voor hun rekening namen.

INHOUD

HOOFDSTUK I

Overzicht van de theorie	9
1. De statische susceptibiliteit	9
2. Paramagnetische relaxatie	18

HOOFDSTUK II

Uitbreiding van de fenomenologische theorie van de paramagnetische relaxatie	34
1. Afwijkingen van de formules van Casimir en duPré	34
2. Betrekkingen tussen de vormparameters	43
3. Plotselinge verandering van het magneetveld	48

HOOFDSTUK III

Meettechniek	52
1. De susceptibiliteitsmeting	52
2. De meting van lange relaxatietijden	64
3. Hulptechnieken	72

HOOFDSTUK IV

De metingen aan koper- en mangaanzouten	75
1. Koperchloride	75
2. Mangaanchloride	78
3. Koperkaliumchloride	85

HOOFDSTUK V

Discussie van de metingen aan koper- en mangaanzouten	93
1. Paramagnetische verzadiging	93
2. De soortelijke warmte van het spinsysteem	98
3. De invloed van de warmteweerstand van het kristalrooster	104
4. De relaxatieparameters	106

HOOFDSTUK VI	
De antiferromagnetische susceptibiliteit	111
1. Berekening van de susceptibiliteit	111
2. Vergelijking met de theorie van Nagamiya en Yosida	115
3. Vergelijking met de metingen	116
HOOFDSTUK VII	
De metingen aan cobaltzouten	121
1. Tuttonzouten	121
2. Cobaltfluosilicaat	136
HOOFDSTUK VIII	
Discussie van de metingen aan cobaltzouten	141
1. De isotherme susceptibiliteit	141
2. De adiabatische susceptibiliteit	143
3. De relaxatieverschijnselen	147
SAMENVATTING	149
SUMMARY	152

HOOFDSTUK I

OVERZICHT VAN DE THEORIE

De theorie die betrekking heeft op de in dit proefschrift beschreven experimenten bestaat in hoofdzaak uit twee gedeelten: de beschrijving van de magnetisatie van een stof in thermisch evenwicht als functie van temperatuur en magnetisch veld, en de beschrijving van het gedrag van deze magnetisatie bij verandering van het magneetveld. In het eerste deel van dit hoofdstuk wordt een overzicht gegeven van de theorie van het statisch magnetisme. De fenomenologische en de microscopische theorie van de paramagnetische relaxatie worden behandeld in het tweede gedeelte van dit hoofdstuk en in hoofdstuk II.

1. De statische susceptibiliteit

a. *Paramagnetisme.* Plaatst men een verzameling onafhankelijke magnetische dipolen met magnetisch moment μ in een magnetisch veld H , dan zullen deze zich bij voorkeur richten evenwijdig aan het veld. In die stand is de spectroscopische energie $E_m = -\mu \cdot H$ minimaal. Doet men dit experiment bij een temperatuur T , dan wordt de relatieve kans op een energie $E_m = E$ gegeven door de Boltzmannfactor $\exp(-E/kT)$. Berekent men hiermee de grootte van de magnetisatie (het magnetisch moment per volumeëenheid) M van de verzameling dipolen, dan vindt men de formule van Langevin:

$$M/N\mu = L(\mu H/kT) = \coth(\mu H/kT) - kT/\mu H \quad (1-01).$$

Hierin is N het aantal magnetische dipolen per volumeëenheid en k de constante van Boltzmann. Voor kleine waarden van a geldt de reeksontwikkeling $L(a) = a/3 - a^3/45 + \dots$; de eerste term hiervan leidt tot de wet van Curie:

$$M = CH/T \quad \text{met} \quad C = N\mu^2/3k \quad (1-02).$$

Gewoonlijk neemt men hierin voor de volumeëenheid het moleculair volume van de onderzochte stof. N is dan het getal van Avogadro ($= 6,025 \times 10^{23}$); C wordt in dit geval de Curieconstante genoemd. Het is gebruikelijk, de susceptibiliteit van een stof te definiëren als de verhouding van de grootte van magnetisatie en mag-

netisch veld, M/H . In afwijking daarvan zullen we hier steeds de differentiële susceptibiliteit

$$\chi = dM/dH \quad (1-03)$$

gebruiken. Als de wet van Curie geldt, vindt men voor de isotherme differentiële susceptibiliteit

$$\chi_0 = (\partial M / \partial H)_T = C/T \quad (1-02a).$$

De quantummechanica leert, dat de in het bovenstaande genoemde energie E_m slechts bepaalde discrete waarden kan hebben. Is het totale impulsmomentquantumgetal van een atoom of ion J , dan zijn deze waarden:

$$E_m = -m_j g \beta H, \quad \text{met} \quad m_j = J, J-1, \dots, -J.$$

Hierin wordt g de (spectroscopische) splitsingsfactor genoemd; $\beta = 0,9271 \times 10^{-20}$ erg/Oe is het Bohrmagneton. Berekent men hiermee opnieuw de magnetisatie M , dan ontstaat de formule van Brillouin:

$$\frac{M}{Ng\beta J} = B_J(g\beta JH/kT) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} \frac{g\beta JH}{kT} - \frac{1}{2J} \coth \frac{1}{2J} \frac{g\beta JH}{kT} \quad (1-04).$$

Hierin wordt $B_J(a)$ een Brillouinfunctie genoemd. Voor $J \rightarrow \infty$ gaat (1-04) over in de formule van Langevin; voor kleine H/T geldt weer de wet van Curie, waarin de Curieconstante nu $C = Ng^2 \beta^2 J(J+1)/3k$ is.

Het totale impulsmomentquantumgetal J , behorend bij de grondtoestand van een atoom of ion met gegeven electronenconfiguratie, kan voorspeld worden met de regels van **H u n d** (1). Met de aldus voorspelde J geeft (1-04) een goede beschrijving van de magnetische eigenschappen van een stof in gevallen waarin de atomen of ionen werkelijk vrij zijn, zoals bv. in een eenatomig paramagnetisch gas. In de gebruikelijke ionen kristallen echter treden grote afwijkingen op, met name in zouten van ionen uit de ijzergroep. **B o s e** (2) en **S t o n e r** (3) verkregen een wat betere overeenstemming met het experiment, door te veronderstellen, dat in deze zouten alleen de electronenspin S een bijdrage aan de magnetisatie geeft. De reden waarom het baanimpulsmoment L niet aan de magnetisatie bijdraagt, werd gezocht in het sterke inhomogene elektrische veld, dat ter plaatse van het magnetische ion heerst in een kristal (4), (5). Deze gedachte is uitgewerkt

door B e t h e (6), V a n V l e c k (7), (8), K r a m e r s (9) en anderen. Het elektrische veld blijkt de $(2L+1)$ -voudige ontarding van de grondtoestand ten gevolge van het baanimpulsmoment geheel of gedeeltelijk te kunnen opheffen, afhankelijk van het symmetriekarakter van het elektrische veld. Dank zij de spin-baanwisselwerking kan ook de $(2S+1)$ -voudige ontarding ten gevolge van de spin S geheel of gedeeltelijk worden opgeheven. Een algemeen geldige stelling van K r a m e r s (9) zegt, dat in een elektrisch veld de energieniveaux van een ion met een oneven aantal electronen minstens tweevoudig ontaard blijven („Kramersdoubletten“). De berekeningen van V a n V l e c k (7), (8) hebben o. a. tot resultaat, dat in eerste benadering de wet van Curie geldt, wanneer de energieniveaux van het magnetische ion verdeeld kunnen worden in twee groepen, zodanig dat in de ene groep de afstanden tot het laagste energieniveau klein zijn ten opzichte van kT , terwijl de andere groep bestaat uit energieniveaux waarvan de afstand tot het grondniveau groot is ten opzichte van kT . In dat geval geldt voor de differentiële susceptibiliteit in eerste benadering:

$$\chi_0 = (\partial M / \partial H)_T = C/T + \alpha_v \quad (1-05),$$

waarin de Curieconstante C en de constante α_v (die een van de temperatuur onafhankelijk paramagnetisme geeft) berekend kunnen worden uit de matrixelementen van het magnetisch moment tussen toestanden met splitsingen $\ll kT$ (indices n, n') respectievelijk tussen een van de toestanden met lage energie (index n) en een van de toestanden met energie $\gg kT$. (index n''):

$$C = N \frac{\sum_n \sum_{n'} |\mu_{nn'}|^2}{k \sum_n 1}, \quad \alpha_v = N \frac{\sum_n \sum_{n''} 2|\mu_{nn''}|^2 / (E_{n''} - E_n)}{\sum_{n''} 1} \quad (1-05a).$$

Om de energieniveaux en de matrixelementen te kunnen berekenen, heeft men numerieke gegevens nodig over het elektrische veld ter plaatse van het beschouwde magnetische ion. Aangezien deze meestal ontbreken, wordt voor een deel de omgekeerde weg gevolgd: uit gegevens over de energieniveaux (paramagnetische resonantie, spectroscopie) worden de coëfficiënten van de termen in de Hamiltoniaan berekend, die de invloed van de kubische, tetragonale etc. componenten van het elektrische kristalveld weergeven. Daarmee kunnen de golffuncties en de matrixelementen van het magnetisch moment dan gevonden worden. Een voorbeeld van een dergelijke procedure zijn de berekeningen, uitgevoerd door

A b r a g a m e n P r y c e (10) voor cobaltammoniumsulfaat en cobaltfluosilicaat. Het resultaat van deze berekeningen is een niveauschema, bestaande uit Kramersdoubletten op onderlinge afstanden van de orde $k.300^{\circ}\text{K}$. Bij lage temperaturen is alleen het laagste doublet bezet. Deze toestand wordt beschreven met een schijnbaar baanimpulsmoment $L' = 0$ en een schijnbare spin $S' = \frac{1}{2}$, waarvan de splitsingsfactor sterk anisotroop is en tussen ongeveer $g = 3$ en $g = 6$ varieert. Bij kamertemperatuur worden ook hogere niveaus bezet, zodat formule (1-05) alleen bij lage temperaturen geldt (ongeveer tot 50°K). De met de volledige formules van Van Vleck berekende susceptibiliteit van cobaltammoniumsulfaat (11) is in goede overeenstemming met de experimenten.

b. De invloed van wisselwerkingen tussen de ionen. In het bovenstaande is nog geen rekening gehouden met de invloed van de wisselwerkingen die tussen de magnetische ionen onderling kunnen bestaan. Een in vele opzichten bevredigende fenomenologische manier om deze wisselwerkingen in rekening te brengen, is gegeven in het door W e i s s (12) ingevoerde moleculaire veldmodel. Hierin wordt de gemiddelde invloed van de wisselwerking van een ion met zijn magnetische burens in het kristalrooster weergegeven als een op dat ion werkend „moleculair” magnetisch veld. Dit veld wordt verondersteld evenredig te zijn met de magnetisatie M van het kristal, zodat voor het totale op een ion werkende effectieve magneetveld H_e geldt:

$$H_e = H_u + \alpha_w M \quad (1-06).$$

Hierin is H_u het uitwendige magneetveld en α_w de coëfficiënt van het moleculaire veld. Voor het verband tussen de magnetisatie en het effectieve veld geldt de Brillouinfunctie,

$$M/N\mu = B_S(\mu H_e/kT) \quad (1-07),$$

waarin we in het vervolg het (effectieve) spinquantumgetal S zullen gebruiken in plaats van het totale impulsmomentquantumgetal J ; $\mu = g\beta S$. Voor kleine H_e/T geldt weer $M = CH_e/T$. Substitueren we hierin (1-06), dan vinden we voor $T > |C\alpha_w|$ de wet van Curie-Weiss,

$$M = CH_u/(T-\theta), \quad \text{met} \quad \theta = C\alpha_w \quad (1-08).$$

Als $\alpha_w > 0$ is, hebben de vergelijkingen (1-06) en (1-07) voor

temperaturen beneden de Curietemperatuur θ bij uitwendig veld $H_u = 0$ een oplossing, waarin magnetisatie en effectief veld niet nul zijn. Er is dus een spontane magnetisatie mogelijk, de stof is ferromagnetisch voor $T < \theta$.

Néel (13) wees er op, dat er ook wanneer er een negatieve coëfficiënt van het moleculaire veld optreedt, beneden een bepaalde overgangstemperatuur T_N spontaan een geordende toestand kan ontstaan. Deze gedachte is op basis van het moleculaire veldmodel verder uitgewerkt door Néel (13), Bitter (14) en Van Vleck (15). De eenvoudigste situatie treedt op, wanneer het kristalrooster kan worden verdeeld in twee subroosters, zodanig dat het op de magnetische ionen van subrooster I werkende „moleculaire“ veld evenredig is met de gemiddelde magnetisatie van de ionen van subrooster II. De vergelijkingen (1-06) voor de twee subroosters kunnen dan geschreven worden als

$$\mu H_e' = \mu H_u - AM''/\mu \quad \text{en} \quad \mu H_e'' = \mu H_u - AM'/\mu \quad (1-09),$$

waarin H_e' en H_e'' de op de twee deelsystemen werkende effectieve velden zijn en M' en M'' de magnetisaties per ion van elk der subroosters. In plaats van de negatieve moleculaire veldcoëfficiënt α_w is hier $A = -N\alpha_w\mu^2$ ingevoerd. De magnetisaties per ion worden, analoog aan (1-07),

$$M'/\mu = B_S(\mu H_e'/kT) \quad \text{en} \quad M''/\mu = B_S(\mu H_e''/kT) \quad (1-10)$$

of voor kleine waarde van H_e'/T , $M'/\mu = ((S+1)/3S)\mu H_e'/kT$ en analoog voor M'' . Met deze benadering vindt men voor temperaturen boven T_N , dat $M' = M'' = M$ en $H_e' = H_e'' = H_e$, terwijl M aan de wet van Curie-Weiss voldoet:

$$M = \frac{CH_u}{T-\theta} \quad \text{met} \quad C = \frac{Ng^2\beta^2S(S+1)}{3k} \quad \text{en} \quad \theta = -\frac{S+1}{3S} \frac{A}{k} \quad (1-11).$$

Voor temperaturen beneden de Néeltemperatuur T_N wordt in uitwendig veld $H_u = 0$ aan (1-09) en (1-10) voldaan door

$$M' = -M'' = M_0 \quad \text{en} \quad H_e' = -H_e'' = H_0,$$

waarin M_0 en H_0 de oplossing zijn van

$$M_0/\mu = B_S(\mu H_0/kT) \quad \text{en} \quad \mu H_0 = AM_0/\mu \quad (1-12).$$

Deze oplossing (met M_0 en H_0 ongelijk aan nul) is alleen mogelijk, als $T < T_N$, met

$$T_N = \frac{S+1}{3S} \frac{A}{k} \quad (1-13).$$

De subroosters hebben dan tegengestelde magnetisaties, en de totale magnetisatie per ion $M = \frac{1}{2}(M' + M'') = 0$.

Brengen we een uitwendig magneetveld H_{\perp} aan, dat klein is ten opzichte van H_0 en loodrecht op de richting van M' en M'' staat, dan zullen M' en M'' , in eerste benadering zonder van grootte te veranderen, draaien over een zodanige hoek ϕ , dat de resulterende loodrechte component van het effectieve veld nul is. Uit (1-09) volgt dan, dat $\mu H_{\perp} = (AM_0 \sin \phi) / \mu$. De resulterende magnetisatie per ion in de richting van H_{\perp} is $\frac{1}{2}(M' + M'') \sin \phi$, waaruit voor de loodrechte susceptibiliteit per volumeëenheid volgt:

$$\chi_{\perp} = N\mu^2/2A = C/2T_N \quad (1-14).$$

Een uitwendig veld evenwijdig aan M' en M'' verandert de grootte van de magnetisaties in eerste benadering evenredig met het product van H_{\parallel} en de eerste afgeleide van de Brillouinfunctie, waaruit de evenwijdige susceptibiliteit kan worden berekend:

$$\chi_{\parallel} = C \left\{ \frac{S+1}{3S} \frac{T}{B_S'(\mu H_0/kT)} + T_N \right\}^{-1} \quad (1-15).$$

Vergelijken we de verandering van de vrije energie $\Delta F = -\frac{1}{2}\chi H^2$, die met de magnetisatie gepaard gaat, dan blijkt dat de toestand met M' en M'' (ongeveer) loodrecht op het uitwendig veld de laagste vrije energie heeft, aangezien $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$ is. De magnetisaties zullen dus bij voorkeur loodrecht op het veld gaan staan. In niet te grote magneetvelden kan dit voorkomen worden door de meestal in kristallen optredende anisotropie. Is dit het geval, dan zal de susceptibiliteit van een poeder gegeven worden door

$$\chi_p = \frac{1}{3}\chi_{\parallel} + \frac{2}{3}\chi_{\perp} \quad (1-16).$$

Het hier geschetste eenvoudigste moleculaire veldmodel voor het antiferromagnetisme is door verschillende auteurs verder gediscussieerd en uitgebreid. N é e l (16) en A n d e r s o n (17) voerden, naast de wisselwerking van een ion met de ionen van het andere subrooster, ook de wisselwerking met ionen in het eigen

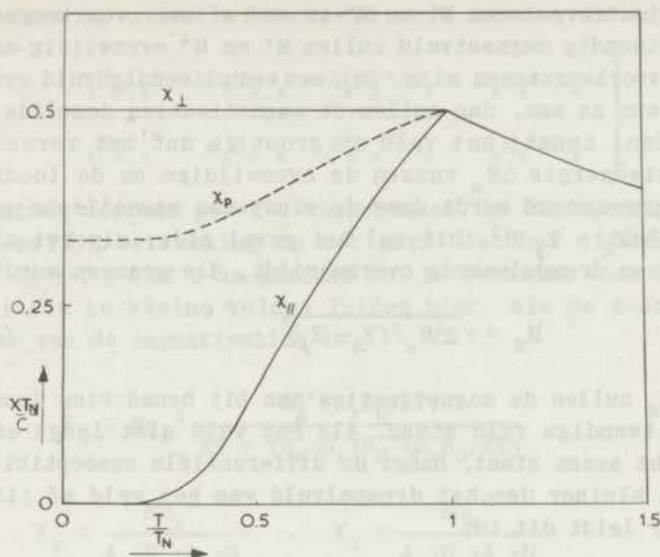


Fig. 1. De susceptibiliteit van een antiferromagnetische stof volgens het eenvoudigste moleculaire veldmodel; $S = \frac{1}{2}$.

subrooster in. De vergelijkingen (1-09) krijgen dan de vorm

$$\mu H_e' = \mu H_u - AM''/\mu + DM'/\mu \quad \text{en} \quad \mu H_e'' = \mu H_u - AM'/\mu + DM''/\mu \quad (1-09a),$$

waarin D de interactie met het eigen subrooster vertegenwoordigt. Door deze verfijning worden de formules (1-13) - (1-15) enigszins gewijzigd:

$$T_N = \frac{S+1}{3S} \frac{A+D}{k}, \quad \theta = -\frac{S+1}{3S} \frac{A-D}{k} \quad (1-13a),$$

$$\chi_{\perp} = N\mu^2/2A = C/(T_N - \theta) \quad (1-14a),$$

$$\chi_{\parallel} = C \int \left\{ \frac{S+1}{3S} \frac{T}{B_{S'}(\mu H_0/kT)} - \theta \right\}^{-1} \quad (1-15a).$$

De gevolgen van de anisotropie zijn o.a. onderzocht door Néel (13), Nagamiya (18), Yosida (19), Gorter en Haantjes (20), Gorter en mevr. Van Peskitinbergen (21). Néel, Nagamiya en Yosida voeren een anisotropieënergie E_a in, die een functie is van de hoeken tussen

de magnetisatievectoren M' en M'' en een of meer voorkeursassen. Zonder uitwendig magneetveld zullen M' en M'' evenwijdig aan een van deze voorkeursassen zijn. Zet men een uitwendig veld evenwijdig aan deze as aan, dan zullen de magnetisaties dezelfde richting houden, tenzij het veld zo groot is dat het verschil in anisotropieënergie ΔE_a tussen de evenwijdige en de loodrechte stand gecompenseerd wordt door de winst aan magnetische energie $\Delta E_{\text{magn}} = \frac{1}{2}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})H^2$. Dit zal het geval zijn, als het uitwendig veld een drempelwaarde overschrijdt, die gegeven wordt door

$$H_d = \sqrt{2\Delta E_a / (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})} \quad (1-17).$$

Als $H > H_d$ zullen de magnetisaties dus bij benadering loodrecht op het uitwendige veld staan. Als het veld niet langs een der magnetische assen staat, hangt de differentiële susceptibiliteit in velden kleiner dan het drempelveld van het veld af (18). In een poeder leidt dit tot

$$\chi_p = \frac{1}{3}\chi_{\parallel} + \frac{2}{3}\chi_{\perp} + \frac{4}{5}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})\frac{H^2}{H_d^2} + \dots \quad (1-18).$$

De formules (1-17) en (1-18) zijn benaderingen voor het geval van geringe anisotropie; ze zijn echter afgeleid zonder van het moleculaire veldmodel gebruik te maken en hebben dus een vrij algemene geldigheid.

G o r t e r en H a a n t j e s (20) beschouwen bij $T = 0$ het geval van een spin $S = \frac{1}{2}$ met anisotrope g -waarde en voeren, in plaats van een anisotropieënergie, een anisotrope coëfficiënt van het moleculaire veld (A_x, A_y, A_z) in. Wanneer het magneetveld zich bevindt in het vlak door de voorkeursas (c -as, x -as) en de moeilijke as (a -as, z -as) van de magnetisaties, vinden ze een drempelveldhyperbool

$$H_x^2/H_c^2 - H_z^2/H_a^2 = 1 \quad (1-19).$$

Hierin zijn H_c en H_a constanten. Wanneer een magneetveld in het ac -vlak de door deze hyperbool gegeven waarde overschrijdt, klappen de magnetisaties om van de a -as naar de b -as. Als $\mu H \geq 2A$ wordt, gaat het antiferromagnetisme in paramagnetisme over (vgl. (22)). Deze berekeningen zijn uitgebreid tot eindige temperaturen door G o r t e r en mevr. V a n P e s k i - T i n b e r g e n (21) en door mej. V a n W i e r, mevr. V a n P e s k i - T i n b e r g e n en G o r t e r (23). Hun verge-

lijkingen voor het effectieve veld hebben de vorm

$$\left. \begin{aligned} \mu_x H_{e,x}^I &= \mu_x H_{u,x} - A_x M_x^u / \mu_x + D_x M_x^I / \mu_x \\ \mu_x H_{e,x}^{II} &= \mu_x H_{u,x} - A_x M_x^I / \mu_x + D_x M_x^{II} / \mu_x \end{aligned} \right\} \quad (1-09b)$$

en analoog voor de y- en z-componenten. De berekeningen hebben voornamelijk betrekking op het geval dat het uitwendige veld langs de x-, y- of z-as gericht is. De formules voor de susceptibiliteit in kleine velden luiden hier, als de x-as de voorkeursas van de magnetisaties is:

$$\chi_x = N \mu_x^2 \frac{B_S^I (\mu_x H_0 / kT)}{kT + (A_x - D_x) B_S^I (\mu_x H_0 / kT)} \quad (1-15b),$$

$$\chi_y = \frac{N \mu_y^2}{A_x + D_x + A_y - D_y}, \quad \chi_z = \frac{N \mu_z^2}{A_x + D_x + A_z - D_z} \quad (1-14b).$$

De berekende waarden van de Néeltemperatuur en de (anisotrope) Curietemperatuur zijn

$$T_N = \frac{S+1}{3S} \frac{A_x + D_x}{k} \quad \text{en} \quad \theta_x = - \frac{S+1}{3S} \frac{A_x - D_x}{k} \quad (\text{etc.}) \quad (1-13b).$$

De verdere beschouwingen van ref. (21) en (23) hebben betrekking op de thermodynamische stabiliteit van de verschillende mogelijke oplossingen van de vergelijkingen (1-09b) en (1-10). Op deze beschouwingen zal hier niet nader ingegaan worden; in hoofdstuk VI komen we terug op de berekening van de susceptibiliteit.

De oorzaak van het „moleculaire veld” wordt door Van Vleck (15) gezocht in de door Heisenberg (24) ingevoerde exchange-wisselwerking tussen de magnetische ionen. Als deze wisselwerking tussen de ionen i en j kan worden afgeleid uit een potentiaal $V_{ij} = -\frac{1}{2}J(1 + 4S_i \cdot S_j)$, waarin J de exchange-integraal is, dan kan de totale wisselwerking van het ion i met zijn z naaste burens bij benadering worden voorgesteld door een „exchangeveld” H_{ex} , gedefinieerd door

$$-g\beta S_i H_{ex} = \sum_j V_{ij} = -2Jz \overline{S_j} \cdot S_i$$

Hierin is de constante term $\frac{1}{2}J$ weggelaten, terwijl de sommering over S_j vervangen is door het statistisch gemiddelde van S_j .

vermenigvuldigd met het aantal naaste buren z . Verwaarloost men de wisselwerking met verder verwijderde ionen en identificeert men het hier gevonden exchangeveld H_{ex} met het moleculaire veld van Weiss, dan vindt men, met $\mu = g\beta S$, voor de coëfficiënt van het moleculaire veld

$$\alpha_w = 2Jz/Ng^2\beta^2 \quad \text{of} \quad A = -2JzS^2 \quad (1-20).$$

De constante D voor de wisselwerking met buren van het eigen subrooster kan op analoge manier in verband worden gebracht met exchangewisselwerkingen, die dan het karakter van indirecteexchange of superexchange (25), (26), (27) moeten hebben.

Naast de berekeningen, betrekking hebbende op het moleculaire veldmodel, staan nog verscheidene andere onderzoeken over de theorie van het antiferromagnetisme. Dicht bij het absolute nulpunt leidt de theorie tot berekeningen die uitgaan van de quantummechanische grondtoestand van een antiferromagnetisch kristal (H u l t h é n (28), A n d e r s o n (29) e.a., spingolftheorie). Bij temperaturen in de omgeving van het Néelpunt is het van belang, de in het moleculaire veldmodel verwaarloosde correlaties tussen naburige magnetische ionen in de beschouwingen te betrekken („short range order“). Dit wordt gedaan in op de statische mechanica gebaseerde theorieën zoals reeksontwikkelingen naar $1/T$ (O p e c h o w s k i (30), K u b o, O b a t a en Ō n o (31)), het clustermodel (W e i s s (32), L i (33)) en het paarmodel (N a k a m u r a (34), K a s t e l e i j n (35)). Al deze laatste theorieën hebben gemeen, dat ze leiden tot afwijkingen van de wet van Curie-Weiss dicht boven het Néelpunt en tot een lagere theoretische Néeltemperatuur bij gegeven exchange-integraal, dan het moleculaire veldmodel. Voor een uitgebreid overzicht van theorie en experimenten op het gebied van het antiferromagnetisme zij tenslotte nog verwezen naar de overzichtsartikelen van N a g a m i y a, Y o s i d a en K u b o (36), G o r t e r en P o u l l i s (37) en B r o w n en L u t t i n g e r (38).

2. Paramagnetische relaxatie.

a. Fenomenologische beschrijving. Verandert men het magnetisch veld waarin een (para-)magnetische stof geplaatst is, dan zal ook het magnetisch moment van deze stof moeten veranderen. Experimenten aan paramagnetische zouten, uitgevoerd door G o r t e r

(39) en door G o r t e r en B r o n s (40) bij vloeibare waterstof- en vloeibare lucht-temperaturen en door D e H a a s en D u P r é (41) en anderen in het temperatuurgebied van vloeibaar helium hebben aangetoond, dat de magnetisatie niet instantaan het veld volgt. Aan de aldus ontdekte paramagnetische relaxatie zijn sindsdien vele onderzoeken verricht (zie o.a. G o r t e r (42), (43) en C o o k e (44)). Meestal wordt bij de experimenten de te onderzoeken stof geplaatst in een magnetisch veld H , dat bestaat uit een constant veld H_c en een daar op gesuperponeerd sinusvormig wisselveld met amplitude h_0 en frequentie ν , dat evenwijdig aan H_c is:

$$H = H_c + h_0 \exp 2\pi i \nu t \quad (1-21).$$

Voor het magnetisch moment geldt dan, analoog aan (1-21),

$$M = M_c + m_0 \exp 2\pi i \nu t \quad (1-22).$$

De constante delen M_c en H_c van magnetisatie en veld voldoen aan een van de relaties, genoemd in het eerste deel van dit hoofdstuk, die voor niet te grote velden geschreven kunnen worden als

$$M_c = \chi_0 H_c \quad (1-23),$$

waarin χ_0 de statische susceptibiliteit in kleine velden is. Ten gevolge van het nalopen van de magnetisatie bij het veld zal tussen m_0 en h_0 in het algemeen een faseverschil bestaan. In de gebruikelijke complexe schrijfwijze kan dit worden beschreven door een complexe differentiële susceptibiliteit

$$m_0/h_0 = \chi = \chi' - i\chi'' \quad (1-24),$$

waarin χ' en χ'' functies zijn van de frequentie ν van het wisselveld. Is de stof in contact met een warmtereservoir op constante temperatuur T_0 en varieert het veld zeer langzaam, dan zal de magnetisatie voortdurend evenwichtswaarden doorlopen. Als het wisselveld voldoende klein is, kunnen we het feit dat de evenwichtswaarde van M niet noodzakelijk lineair van H afhangt, verwaarlozen; voor $\nu \rightarrow 0$ zal χ' dan dus naderen tot de differentiële statische susceptibiliteit behorend bij de gemiddelde waarde van het veld, terwijl er geen faseverschil optreedt:

$$\chi'(\nu=0) = \chi_0(H), \quad \chi''(\nu=0) = 0 \quad (1-25).$$

De wijze waarop χ' van de frequentie afhangt (dispersie) is niet onafhankelijk van het verband tussen χ'' (absorptie) en de frequentie. Algemeen geldig zijn de zogenaamde Kramers-Kronig-relaties (45), (46):

$$\left. \begin{aligned} \chi'(\nu_0) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\nu \chi''(\nu) d\nu}{\nu^2 - \nu_0^2} + \chi_{\infty} \\ \chi''(\nu_0) &= -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\nu_0 \chi'(\nu) d\nu}{\nu^2 - \nu_0^2} \end{aligned} \right\} (1-26).$$

waarin χ_{∞} de limietwaarde van χ' is voor oneindig hoge frequentie. De integralen hierin zijn hoofdwaaardeintegralen: men integreert eerst over een integratiegebied $0 \leq \nu \leq \nu_0 - \epsilon$, $\nu_0 + \epsilon \leq \nu < \infty$ gaat pas na integratie tot de limiet $\epsilon \rightarrow 0$ over. De relaties (1-26) kunnen worden afgeleid uit de eis, dat een verandering van de magnetisatie niet vooraf kan gaan aan de verandering van het magneetveld die er de oorzaak van is (vergelijk bv. V a n K a m p e n (47)).

De betrekkingen (1-25) en (1-26) leggen het verloop van χ' en χ'' als functies van de frequentie nog niet vast. Om dit te kunnen doen, moet men uitgaan van een model dat de processen beschrijft die na een verandering van het magneetveld in het zout optreden. Een dergelijk model is voor de paramagnetische relaxatie gegeven door C a s i m i r e n D u P r é (48). In de door hen geformuleerde theorie wordt aangenomen, dat de magnetische stof beschouwd kan worden als bestaande uit twee thermodynamische systemen, het spinsysteem en het kristalrooster, die elk op ieder moment in thermodynamisch evenwicht zijn. De tijden, die na een evenwichtsverstoring nodig zijn voor het bereiken van een Boltzmannverdeling over de verschillende waarden van de spectroscopische energie (in het spinsysteem) respectievelijk over de energieën van de verschillende roostertrillingen (in het kristalrooster), worden dus verwaarloosd. Meestal veronderstelt men, dat de stof homogeen is; de beschouwingen gelden echter ook voor een volumeëlement van de stof dat groot genoeg is om van statistische fluctuaties af te kunnen zien.

Op ieder van de twee deelsystemen kan nu de thermodynamica worden toegepast. Neemt men voor de inwendige energie van het spinsysteem de spectroscopische energie (vgl. G o r t e r (42)),

dan heeft de eerste hoofdwet van de thermodynamica voor het spinsysteem de vorm

$$dQ_S = dU + MdH = C_H \left(\frac{\partial T_S}{\partial M} \right)_H dM + C_M \left(\frac{\partial T_S}{\partial H} \right)_M dH \quad (1-27)$$

waarin dQ_S de aan het spinsysteem toegevoerde warmte is en T_S de spintemperatuur, terwijl M en H de gebruikelijke betekenis hebben en C_H en C_M de soortelijke warmten van het spinsysteem zijn respectievelijk bij constant veld en constante magnetisatie. Tussen C_H en C_M bestaat een thermodynamisch verband:

$$C_H = C_M - T_S \left(\frac{\partial M}{\partial T_S} \right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T_S} \right)_M \quad (1-28).$$

terwijl verder geldt

$$\left(\frac{\partial C_M}{\partial M} \right)_{T_S} = -T_S \left(\frac{\partial^2 H}{\partial T_S^2} \right)_M \quad (1-29).$$

Als tweede veronderstelling voeren we nu in, dat het energietransport per tijdseenheid tussen spinsysteem en kristalrooster evenredig is met het verschil tussen de spintemperatuur T_S en de temperatuur T_L van het rooster:

$$dQ_S/dt = -\alpha(T_S - T_L) \quad (1-30).$$

Combinatie van (1-27) en (1-30) geeft

$$-\alpha(T_S - T_L) = C_H \left(\frac{\partial T_S}{\partial M} \right)_H \frac{dM}{dt} + C_M \left(\frac{\partial T_S}{\partial H} \right)_M \frac{dH}{dt} \quad (1-31).$$

De spintemperatuur T_S kan hieruit geëlimineerd worden met behulp van de vergelijking die M als functie van H en T_S geeft. Als alle grootheden slechts kleine afwijkingen van de evenwichtswaarde kunnen hebben, kan men hiervoor gebruiken

$$dT_S = \left(\frac{\partial T_S}{\partial M} \right)_H dM + \left(\frac{\partial T_S}{\partial H} \right)_M dH \quad (1-32).$$

In de evenwichtstoestand zal $T_S = T_L = T_0$ zijn (T_0 is de temperatuur

van het warmtereservoir). Als M en H gegeven worden door de vergelijkingen (1-21) en (1-22), zal voor de spintemperatuur de analoge vergelijking

$$T_S = T_0 + t_0 \exp 2\pi i \nu t \quad (1-33)$$

gelden. Nemen we nu aan, dat het kristalrooster voortdurend op de temperatuur T_0 gehouden wordt, dan volgt, na substitutie van (1-21), (1-22) en (1-33), uit de betrekkingen (1-31) en (1-32), dat

$$(2\pi i \nu C_H + \alpha)(\partial T_S / \partial M)_H m_0 + (2\pi i \nu C_M + \alpha)(\partial T_S / \partial H)_M h_0 = 0$$

of

$$\chi = \frac{m_0}{h_0} = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{T_S} \left[\frac{C_M}{C_H} + \frac{C_H - C_M}{C_H} \frac{1}{1 + i\rho\nu} \right] \quad (1-34).$$

Hierin is

$$\rho = 2\pi\tau = 2\pi C_H / \alpha \quad (1-35)$$

de relaxatieparameter, τ de relaxatietijd ⁺). Stelt men

$$F = (C_H - C_M) / C_H \quad (1-36)$$

dan geeft splitsing van (1-34) in reëel en imaginair deel, met $(\partial M / \partial H)_{T_S} = \chi_0(H)$,

$$\left. \begin{aligned} \frac{\chi'}{\chi_0(H)} &= 1 - F + \frac{F}{1 + \rho^2 \nu^2} \\ \frac{\chi''}{\chi_0(H)} &= \frac{F\rho\nu}{1 + \rho^2 \nu^2} \end{aligned} \right\} \quad (1-37).$$

De betrekkingen (1-36) en (1-37) zullen in het vervolg als de

⁺) τ is de tijd waarin een aanvankelijk temperatuurverschil tussen spinsysteem en rooster tot 1/e van zijn oorspronkelijke waarde daalt (vergelijk de analoge berekening voor een condensator C_H , die zich kan ontladen door een weerstand $1/\alpha$). De beschrijving van de relaxatieverschijnselen met behulp van de relaxatieparameter ρ en de frequentie ν is in principe gelijkwaardig aan die met de relaxatietijd τ en de hoekfrequentie $\omega = 2\pi\nu$. Om praktische redenen zal in het algemeen de beschrijving met ρ en ν gebruikt worden.

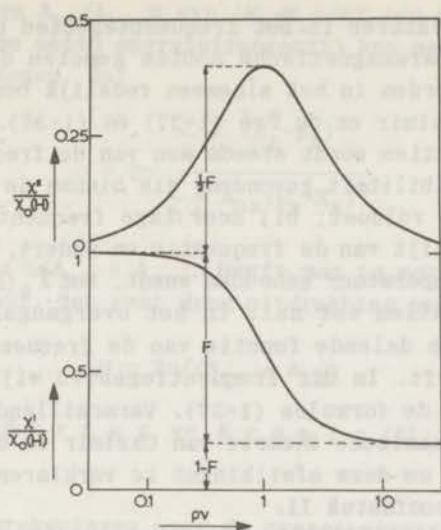


Fig. 2. Dispersie- en absorptiekromme volgens de formules van Casimir en du Pré (1-37) met $F = 0,8$.

formules van Casimir en du Pré worden aangeduid. Formules analoog aan (1-37) werden reeds veel eerder gebruikt door Wagner en Debye (zie bv. (49)), o.a. ter beschrijving van de diëlectrische relaxatie. Aan (1-25) en (1-26) wordt door (1-37) voldaan voor willekeurige waarden van F en ρ ($\rho > 0$). Voor hoge frequenties ($\rho \nu \gg 1$) nadert χ' tot de adiabatische susceptibiliteit χ_{ad} van het spinsysteem, waar

$$\chi_{ad} / \chi_0(H) = 1 - F = C_M / C_H \quad (1-38),$$

terwijl χ'' tot nul nadert. In vele gevallen kan de soortelijke warmte C_M bij veld $H_c = 0$ boven 1^0K worden voorgesteld door

$$C_M = b/T^2 \quad (1-39),$$

en kan de magnetisatie M als functie van H_c en T worden beschreven met de wet van Curie, $M = CH_c/T$. In dat geval is C_M onafhankelijk van het magneetveld (zie (1-29)) en kan uit (1-28) en (1-36) worden afgeleid

$$F = \frac{CH_c^2}{b+CH_c^2}, \quad 1 - F = \frac{b}{b+CH_c^2} \quad (1-36a).$$

De bij heliumtemperaturen in het frequentiegebied beneden ongeveer 1000 Hz aan paramagnetische zouten gemeten dispersie- en absorptiekrommen worden in het algemeen redelijk beschreven door de formules van Casimir en du Pré (1-37) en (1-38). Bij betrekkelijk hoge frequenties wordt steeds een van de frequentie onafhankelijke susceptibiliteit gevonden, die binnen de meetnauwkeurigheid aan (1-38) voldoet; bij zeer lage frequenties wordt χ' eveneens onafhankelijk van de frequentie en nadert, als het rooster op constante temperatuur gehouden wordt, tot $\chi_0(H)$. χ'' nadert in deze limietgevallen tot nul. In het overgangsgebied is χ' steeds een monotoon dalende functie van de frequentie, terwijl χ'' een maximum heeft. In dit frequentiegebied wijken χ' en χ'' niet zelden af van de formules (1-37). Verschillende variaties, die op de thermodynamische theorie van Casimir en du Pré kunnen worden aangebracht om deze afwijkingen te verklaren, zullen behandeld worden in hoofdstuk II.

De uit de experimenten bij heliumtemperaturen bepaalde waarden van de relaxatieparameter ρ nemen in het algemeen toe met stijgend magneetveld H_c ; meestal is deze toeneming wat langzamer dan uit de evenredigheid met C_H (formule (1-35)) alleen zou volgen. In magnetisch verdunde zouten wordt soms een maximum in $\rho(H_c)$ gevonden; ver voorbij dit maximum is de relaxatieparameter ongeveer omgekeerd evenredig met H_c (50). In deze verdunde zouten is ρ ongeveer evenredig met T^{-1} à T^{-2} ; in sterke zouten wordt vaak bij benadering gevonden $\rho \propto T^{-3}$ à T^{-6} . In lage magneetvelden neemt de relaxatieparameter vrij sterk toe met toenemende magnetische verdunning.

b. Microscopische theorie van de relaxatieparameter. De relaxatieparameter $\rho = 2\pi C_H/\alpha$ die het energietransport van het spinsysteem naar het kristalrooster beschrijft, is in het bovenstaande ingevoerd als een fenomenologische grootte. Er bestaat een eenvoudig verband tussen deze relaxatieparameter en de overgangswaarschijnlijkheden tussen de verschillende energieniveaux van het spinsysteem. Tussen twee eigentstanden h en k met spectroscopische energie E_h en E_k en gemiddelde bezetting N_h en N_k zal het netto energietransport per seconde gegeven worden door

$$dU_{(h,k)}/dt = (E_h - E_k)(N_h A_{hk} - N_k A_{kh})$$

als A_{hk} en A_{kh} de overgangswaarschijnlijkheden zijn voor overgangen van de toestand h naar de toestand k en omgekeerd. Gebruik makend van het feit dat in de evenwichtstoestand $N_h/N_k = \exp$

$(E_k - E_h)/kT$ en $A_{hk}/A_{kh} = \exp (E_h - E_k)/kT$ (er is in de evenwichtstoestand geen netto energietransport) kan men onder zekere voorwaarden aantonen, dat

$$\rho = 2\pi \frac{\sum_h \sum_k (E_h - E_k)^2}{\sum_h \sum_k \overline{A_{hk}} (E_h - E_k)^2} \quad (1-40)$$

waarin $\overline{A_{hk}} = \frac{1}{2}(A_{hk} + A_{kh})$. Heeft men te maken met slechts twee energieniveaux, dan gaat deze uitdrukking over in

$$\rho = 2\pi / (A_{21} + A_{12}) \quad (1-40a)$$

(vergelijk Gorter en Kronig (51), Kronig (52)).

De eerste berekeningen over de overgangswaarschijnlijkheden A_{hk} voor de paramagnetische relaxatie zijn gegeven door Waller (53). Deze laat zien, dat in kleine velden (H_c klein ten opzichte van het magneetveld H_{dd} , dat de grootte van de dipooldipoolwisselwerking tussen de magnetische ionen karakteriseert) de evenwichtsmagnetisatie bereikt wordt zonder dat daarvoor energieoverdracht tussen spinsysteem en rooster nodig is, en wel in een spinspinrelaxatietijd van de orde van 10^{-10} seconde, onafhankelijk van de temperatuur. Is het veld H_c groter, dan is voor het bereiken van evenwicht wel energieoverdracht nodig. Als storing, die de overgangen in het spinsysteem veroorzaakt waarbij energie tussen spinsysteem en rooster wordt overgedragen, beschouwt Waller de door de kristalroostertrillingen veroorzaakte wisselingen van het dipooldipoolveld H_{dd} . Hij komt tot de conclusie, dat er twee soorten processen mogelijk zijn:

1). De *directe processen*. Hierbij wordt één quantum van de roostertrillingen geabsorbeerd of geëmitteerd, terwijl een magnetisch ion van de toestand h naar de toestand k overgaat. Wegens behoud van energie geldt daarbij voor de frequentie ν van het betrokken fonon:

$$h\nu = |E_k - E_h|$$

waarin h de constante van Planck is. Met een vrij grote waarde voor de dipooldipoolwisselwerking ($H_{dd} \approx 10^4$ Oe) leidt de berekening tot de conclusie, dat $\rho \approx 10^{12}/H^2$ seconde moet zijn.

2). Bij de *indirecte* of *quasi-Ramanprocessen* wordt bij de overgang van de toestand h naar de toestand k de frequentie van een

roostertrillingsquantum veranderd met een bedrag $\Delta\nu$ waarvoor wegens energiebehoud

$$h\Delta\nu = E_k - E_h$$

moet zijn. Het feit dat dit een tweede orde-proces is en dus aanleiding geeft tot veel kleinere overgangswaarschijnlijkheden dan het directe proces, wordt, vooral bij hogere temperaturen, gecompenseerd doordat hier alle fononen, en niet slechts de fononen met frequentie $\nu = |E_k - E_h|/h$, aan het energietransport een bijdrage kunnen geven. Voor temperaturen ver boven de Debye-temperatuur θ_D geeft Wallers berekening $\rho \approx 10^2/T^2$ seconde, terwijl voor $T \ll \theta_D$ de schatting $\rho \approx 10^{10}/T^7$ seconde verkregen wordt. Uit een vergelijking van de gevonden schattingen (zie tabel 1) volgt, dat bij heliumtemperaturen het directe proces effectiever zal zijn dan het quasi-Raman-effect.

Nadat, o.a. uit de eerste adiabatische demagnetisatie-experimenten, gebleken was dat de door Waller voorspelde insteltijden van het spinroosterevenwicht te lang waren, zijn pogingen ondernomen om meer effectieve wisselwerkingen tussen spinsysteem en rooster te vinden. Heitler en Teller (54) en Fierz (55) beschouwden de door de roostertrillingen veroorzaakte variaties van de Starksplittings van de het laagst gelegen energieniveaux, die ook in veld $H_c = 0$ blijven bestaan. Met splitsingen van de orde van $0,05^{\circ}\text{K}$ komen Heitler en Teller voor de directe processen in hoge magneetvelden tot de schatting $\rho \approx 10^8/H^2T$ seconde, terwijl de berekening van Fierz voor de indirecte processen met dezelfde splitsingen en voor $T \ll \theta_D$ leidt tot $\rho \approx 10^{10}/T^7$ seconde.

Ook deze berekende relaxatieparameters (zie tabel 1) zijn nog veel te lang. Kronig (56) wees er als eerste op, dat energieoverdracht ook kan plaatsvinden via een gecombineerd effect van de spinbaanwisselwerking en de wisselwerking van de electronenbaan met het elektrische kristalveld. Dit overdrachtsmechanisme is des te effectiever, naarmate de splitsingen tussen de laagste energieniveaux kleiner zijn. Hiermee was een verklaring gevonden voor het optreden van bijzonder korte spinroosterrelaxatieparameters in cesiumtitaanaluijn (57), (58): in deze stof is de splitsing tussen het grondniveau en het eerstvolgende baan-niveau bijzonder klein. Kronig komt voor het titaanaluijn tot de schatting $\rho \approx 10^{11}/H^4T$ seconde voor het directe proces, $\rho \approx 10^{10}/H^2T^7$ seconde voor het quasi-Ramanproces.

T A B E L I

Geschatte grootteorde van de relaxatieparameter ρ (in seconden) volgens verschillende theorieën. $H_c = 1000$ oersted, $\Theta_D = 100^\circ\text{K}$.

Theorie	1°K	10°K	100°K
Waller, direct proces	10^6	10^5	10^4
Waller, quasi-Ramanproces	10^{10}	10^3	10^{-1}
Heitler en Teller, direct proces	10^2	10^1	10^0
Fierz, quasi-Ramanproces	10^{10}	10^3	10^{-1}
Kronig (Ti), direct proces	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
Kronig (Ti), quasi-Ramanproces	10^4	10^{-3}	10^{-7}
Van Vleck, direct proces (Ti)	10^3	10^2	10^1
idem (Cr)	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
Van Vleck, quasi-Ramanproces(Ti)	10^4	10^{-5}	10^{-9}
idem (Cr)	10^5	10^{-2}	10^{-6}

Onafhankelijk van Kronig heeft Van Vleck (59) meer gedetailleerde berekeningen gegeven voor hetzelfde relaxatiemechanisme. In deze berekeningen worden de wisselwerking tussen het magnetisch moment van het paramagnetische ion met de normaaltrillingen van het omringende kristalwateroctaëder als de oorzaak van de energieoverdracht beschouwd. Het blijkt, dat in eerste benadering slechts enkele van deze normaaltrillingen een bijdrage geven. Deze worden ontwikkeld naar gewone roostergolven. Met deze benaderingsmethode komt Van Vleck tot de volgende resultaten:

1). De directe processen geven voor cesiumtitaanaluijn aanleiding tot een relaxatieparameter die omgekeerd evenredig met de temperatuur is en zeer snel afneemt met toenemend magneetveld (bij $1,2^\circ\text{K}$ is $\rho \approx 3 \times 10^5$ seconde bij $H_c = 0$, $\approx 10^3$ s bij 1000 Oe en $\approx 10^{-1}$ s bij 10000 Oe); voor chroomkaliumaluijn is ρ eveneens omgekeerd evenredig met T en hangt veel minder sterk van het veld af (bij $1,4^\circ\text{K}$ $\rho \approx 70$ milliseconde bij $H_c = 0$, 60 ms bij 500 Oe en 20 ms bij 3000 Oe). Voor titaanaluijn zijn de berekende ρ 's duidelijk te groot (experimenteel werd gevonden $\rho < 10^{-3}$ seconde bij heliumtemperaturen (58)); voor chroomaluijn is de overeenstemming met het experiment bevredigend bij $H_c = 0$, maar de experimenteel gevonden relaxatieparameters (60) nemen toe met

toenemend magneetveld, terwijl de berekende waarden juist afnemen.

2). De quasi-Ramanprocessen blijken in het geval van cesiumtitaanaluijn bijzonder effectief te zijn, dank zij de geringe splitsing Δ tussen de twee laagst gelegen baanniveaux ($\Delta \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$). De geschatte ρ is ongeveer 10^{-8} seconde bij 77°K ; ρ is echter voor $T \ll \theta_D$ omgekeerd evenredig met T^9 , zodat bij heliumtemperaturen de indirecte processen een verwaarloosbare bijdrage geven. Neemt men echter de genoemde splitsing Δ tienmaal zo klein, dan zijn zelfs bij heliumtemperaturen de quasi-Ramanprocessen effectiever dan de directe processen. Voor chroomaluijn geeft de berekening een bevredigende overeenstemming met de metingen bij vloeibare luchttemperaturen (61) ($\rho \approx 10^{-6}\text{s}$). Bij lage temperaturen is hier $\rho \propto T^{-7}$. De wijze waarop de relaxatieparameter van het magneetveld afhangt, wordt voor de quasi-Ramanprocessen algemeen gegeven door de zogenaamde Brons-Van Vleck-formule

$$\rho = \rho_0 \frac{b + CH_c^2}{b + pCH_c^2} \quad (1-42)$$

(vergelijk Brons (62)), waarin b en C de reeds eerder gebruikte betekenis hebben (zie formule (1-39)) en p een constante is die niet van de temperatuur afhangt en van de orde 2 is.

Algemeen volgt uit de theoretische beschouwingen, dat de directe processen relaxatieparameters geven die sterk afnemen met stijgend magneetveld, zodra het veld groter is dan ongeveer $\sqrt{b/C}$. Vrijwel alle experimenteel gevonden relaxatieparameters vertonen, althans in niet te hoge magneetvelden, een tegenovergesteld gedrag. Templey (63) beschouwde de mogelijkheid dat meerdere spins tegelijk omklappen onder emissie of absorptie van één roosterquantum. Dit verschijnsel zou, vooral in lage magneetvelden, aanleiding geven tot een verkorting van de relaxatieparameter, en de mogelijkheid openen van een toeneming van ρ met stijgend veld. Van Vleck (59) laat echter zien, dat de verbetering van de energieoverdracht door dit effect ten hoogste een factor vier kan bedragen. Bölgler (64) berekent, dat in bepaalde gevallen een niet onbelangrijke stijging van ρ met H kan optreden.

In 1941 heeft Van Vleck (65) gewezen op een moeilijkheid die optreedt in de theorie van de directe processen. De roosterquanta die energie met het spinsysteem kunnen uitwisselen, zijn namelijk zo gering in aantal, dat hun gezamenlijke warmte-

capaciteit zeer gering is. Van Vleck suggereert, dat deze groep van fononen „on speaking terms” dientengevolge vrijwel onmiddellijk de temperatuur van het spinsysteem zal aannemen, en dat in dat geval de snelheid van de energieoverdracht niet begrensd wordt door de overgangswaarschijnlijkheden van de directe processen, maar door de wisselwerking van de fononen „on speaking terms” met de roostertrillingen van hogere frequenties (die voornamelijk verantwoordelijk zijn voor de soortelijke warmte en de warmtegeleiding van het kristalrooster) en met het heliumbad. Een schatting van verschillende mogelijke processen voert Van Vleck tot de conclusie dat ook deze wisselwerkingen niet voldoende effectief zijn om overeenstemming tussen theoretisch en experimenteel gevonden relaxatieparameters te krijgen. G o r t e r, v a n d e r M a r e l en B ö l g e r (66) merkten echter op, dat deze „hot phonon”-theorie een aantal bijzonderheden in het gedrag van de gemeten relaxatieparameters goed zou kunnen beschrijven. Zij namen aan, dat in lage magneetvelden de breedte van de aangeslagen fononenband voornamelijk bepaald wordt door levensduurverbredingen en dergelijke effecten, die onafhankelijk van het magneetveld zijn; de maximumfrequentie ν_m van deze band zou evenredig zijn met de concentratie c van de magnetische ionen. Dit leidt tot de verwachting, dat in lage velden

$$\rho \propto (b + cH_c^2) T^{-2} c^{-2}$$

is. Als het veld groter wordt, zal ν_m evenredig worden met het veld ($h\nu_m \approx g\beta H$), zodat in hoge velden

$$\rho \propto H_c^{-1} T^{-2} c$$

zal zijn. Een aantal van de experimenteel gevonden bijzonderheden wordt hiermee bevredigend beschreven. De energieoverdracht van de fononen „on speaking terms” naar die van hogere frequenties zal waarschijnlijk voornamelijk moeten plaatsvinden met behulp van roosterfouten in het kristal, waar de anharmonicititeit van de roostertrillingen groot kan zijn. In dit verband dient gewezen te worden op de berekeningen van H e r r i n g (67) over fonon-fononrelaxatieprocessen. Wellicht zou toepassing van deze berekeningen op de paramagnetische relaxatie de beschrijving van de energieoverdracht kunnen verbeteren.

Tot slot van dit overzicht moeten nog een aantal recente onderzoeken genoemd worden, waarbij met behulp van paramagnetische resonantie experimenten over de energieoverdracht van het spin-

systeem naar het warmereservoir gedaan worden. Hierbij worden verschillende methoden gebezigd.

a) In de het eerst door *E s c h e n f e l d e r* en *W e i d n e r* (58) gebruikte methode verzadigt men de paramagnetische resonantie, door een sterk hoogfrequentveld te gebruiken. Er kan dan een stationnaire toestand ontstaan, waarbij de per seconde door het hoogfrequentveld aan het spinsysteem toegevoerde energie gelijk is aan de energie die per seconde van het spinsysteem naar het warmereservoir (bad) vloeit. Interpreteert men de intensiteit van de (niet geheel verzadigde) resonantielij, die een maat is voor de bezetting van de betrokken energieniveaux, als een spintemperatuur T_s , dan zal deze spintemperatuur in de stationnaire toestand aanzienlijk boven de badtemperatuur T_0 kunnen liggen. Uit $T_s - T_0$ en de grootte van de gebruikte energiestroom kan de energieoverdrachtscoëfficiënt tussen spinsysteem en bad berekend worden. Deze methode is o.a. toegepast door *F e h e r* en *S c o v i l* (69) en door *B ö l g e r* (64). De resultaten zijn niet altijd in overeenstemming met de uitkomsten van de dispersie-absorptiemetingen. In vele gevallen hangt de gevonden overdrachtscoëfficiënt af van de grootte van het gebruikte hoogfrequentveld.

b) In de tweede methode, ingevoerd door *G i o r d m a i n e* e.a. (70), wordt gedurende een korte tijd een sterk hoogfrequentveld gebruikt, waardoor de paramagnetische resonantielij verzadigt; met een zwak hoogfrequentveld van ongeveer dezelfde frequentie wordt daarna de intensiteit van de resonantieabsorptie als functie van de tijd bestudeerd. Deze methode, o.a. gebruikt door *D a v i s* e.a. (71) en door *B o w e r s* en *M i m s* (72), levert relaxatietijden die in het algemeen wel met de bij de dispersie- en absorptiemetingen gevonden resultaten overeen lijken te stemmen. Daarnaast worden ook gevallen gevonden, waarin meer dan een relaxatietijd optreedt. *D a v i s* e.a. (71) vinden bv., dat de verschillende resonantielijnen in gadoliniummagnesiumnitraat ongelijke relaxatietijden hebben; *B o w e r s* en *M i m s* (72) vinden, dat hun absorptie als functie van de tijd in zeer verdunde kristallen van nikkelfluosilicaat niet met één relaxatietijd beschreven kan worden, maar eerst snellen daarna langzaam naar de evenwichtswaarde gaat. De korte insteltijd wordt door hen geïnterpreteerd als een insteltijd van het spin-evenwicht, de lange als een spinroosterrelaxatietijd. Deze laatste varieert met een macht van de temperatuur tussen -1 en -4 en stijgt met toenemende magnetische verdunning.

c) Men is erin geslaagd, ultrageluidsgolven op te wekken met frequenties van ongeveer 10000 MHz (73). Experimenten hiermee

hebben o.a. aangetoond, dat het mogelijk is de intensiteit van paramagnetische resonantieabsorptie te beïnvloeden met geluidsgolven van de juiste frequentie.

De experimenten met behulp van paramagnetische resonantie geven een waardevolle bijdrage tot de kennis van de processen die bij de paramagnetische relaxatie van belang zijn. Zo is bijvoorbeeld bij deze onderzoeken het belang gebleken van de processen binnen het spinsysteem (spindiffusie, kruisrelaxatie) voor de energieoverdracht van spinsysteem naar rooster. Ook is gewezen op de rol, die onzuiverheden kunnen spelen. Anderzijds leiden de metingen echter soms tot tegenstrijdige interpretaties. G i o r d m a i n e e.a. (70) komen bijvoorbeeld tot de conclusie dat de energieoverdracht tussen spin en rooster begrensd wordt door de wisselwerking tussen de fononen; D a v i s e.a. (71) trekken uit het verschil in relaxatietijd tussen verschillende resonantielijnen de conclusie dat de energieoverdracht tussen spinsysteem en roostertrillingen de begrenzende factor is. S t r a n d b e r g (74) suggereert, dat bij de stationnaire verzadigingsmethode in de meeste gevallen de fonon-fononrelaxatie de energieoverdracht bepaalt, terwijl bij de pulsmethode de werkelijke spinroosterrelaxatietijd gemeten zou worden.

LITERATUUR

- 1) F. Hund, Z. Physik **33** (1925) 855.
- 2) D.M. Bose, Z. Physik **43** (1927) 864.
- 3) E.C. Stoner, Phil. Mag. **8** (1929) 250.
- 4) J. Becquerel, Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden, Suppl. No. 68a.
- 5) R. Brunetti, Rend. Accad. naz. Lincei (6) **7** (1928) 238; **9** (1929) 754.
- 6) H. Bethe, Ann. Physik (5) **3** (1929) 133.
- 7) J.H. Van Vleck, Phys. Rev. **29** (1927) 727; **31** (1928) 587; **35** (1931) 467.
- 8) J.H. Van Vleck, Electric and magnetic susceptibilities (Oxford 1932).
- 9) H.A. Kramers, Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. **33** (1930) 959.
- 10) A. Abragam en M.H.L. Pryce, Proc. roy. Soc. **A 205** (1951) 135; **A 206** (1951) 173.
- 11) N. Uryû, Journ. Phys. Soc. Japan **11** (1956) 770.
- 12) P. Weiss, J. Phys. (4) **4** (1907) 661; Ann. Physique (10) **17** (1932) 97.

- 13) L. Néel, *Ann. Physique* (10) **18** (1932) 5; (11) **5** (1936) 232.
- 14) F. Bitter, *Phys. Rev.* **54** (1937) 79.
- 15) J.H. Van Vleck, *J. chem. Phys.* **9** (1941) 85.
- 16) L. Néel, *Ann. Physique* (12) **3** (1948) 137.
- 17) P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **79** (1950) 705.
- 18) T. Nagamiya, *Prog. theor. Phys.* **6** (1951) 342.
- 19) K. Yosida, *Prog. theor. Phys.* **6** (1951) 691.
- 20) C.J. Gorter en J. Haantjes, *Physica* **18** (1952) 285; *Comm. Suppl. No. 104b*.
- 21) C.J. Gorter en Tineke van Peski-Tinbergen, *Physica* **22** (1956) 273; *Comm. Suppl. No. 110b*.
- 22) C.G.B. Garrett, *J. chem. Phys.* **19** (1951) 1154.
- 23) Olga P. van Wier, Tineke van Peski-Tinbergen en C.J. Gorter, *Physica* **25** (1959) 116; *Comm. Suppl. No. 115d*.
- 24) W. Heisenberg, *Z. Phys.* **49** (1928) 619.
- 25) H.A. Kramers, *Physica* **1** (1934) 182.
- 26) P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **79** (1950) 350.
- 27) J.H. Van Vleck, *J. Phys. Radium* **12** (1951) 320.
- 28) L. Hulthén, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch.* **39** (1936) 190; *Arkiv Mat. Astron. Fysik A* **26** No. 11 (1938).
- 29) P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **83** (1951) 1260; **86** (1952) 694.
- 30) W. Opechowski, *Physica* **4** (1937) 181; **6** (1939) 1112.
- 31) R. Kubo, Y. Obata en A. Ōno, *Bysseiron-Kenkiyu* **43** (1951) 22; **47** (1952) 35, 46; **57** (1952) 45.
- 32) P.R. Weiss, *Phys. Rev.* **74** (1948) 1493.
- 33) Y.Y. Li, *Phys. Rev.* **84** (1951) 721.
- 34) T. Nakamura, *Busseiron-Kenkiyu* **63** (1953) 12.
- 35) P.W. Kasteleijn, proefschrift Leiden 1956; P.W. Kasteleijn en J. van Kranendonk, *Physica* **22** (1956) 317, 367.
- 36) T. Nagamiya, K. Yosida en R. Kubo, *Adv. in Physics* **4** (1955) 1.
- 37) C.J. Gorter en N.J. Poulis, *Progress in low temperature Physics* (Amsterdam 1955) I, hoofdstuk 13.
- 38) H.A. Brown en J.M. Luttinger, *Phys. Rev.* **100** (1955) 685.
- 39) C.J. Gorter, *Physica* **3** (1936) 503; *Comm. No. 241e*.
- 40) C.J. Gorter en F. Brons, *Physica* **4** (1937) 579; F. Brons en C.J. Gorter, *Physica* **5** (1938) 507.
- 41) W.J. de Haas en F.K. du Pré, *Physica* **5** (1938) 501; *Comm. No. 253a*.
- 42) C.J. Gorter, *Paramagnetic Relaxation* (Amsterdam 1947).
- 43) C.J. Gorter, *Progress in low temperature Physics* (Amsterdam 1957) II, hoofdstuk 9.
- 44) A.H. Cooke, *Rep. Progr. Phys.* **13** (1950) 276.
- 45) H.A. Kramers, *Atti Congressi dei Fisici*, Como (1927) 545.
- 46) R. Kronig, *J. opt. Soc. Am.* **12** (1926) 547.

- 47) N.G. van Kampen, Ned. tijdschr. v. Natuurkunde **24** (1958) 1, 29.
- 48) H.B.G. Casimir en F.K. du Pré, *Physica* **5** (1938) 507; Comm. Suppl. No. 85a.
- 49) P. Debye, *Polare Molekeln* (Leipzig 1929); *Phys. Z.* **35** (1934) 101.
- 50) L.C. van der Marel, J. van den Broek en C.J. Gorter, *Physica* **23** (1957) 361, **24** (1958) 101; Comm. No's. 306a, 310a.
- 51) C.J. Gorter en R. Kronig, *Physica* **3** (1936) 1009.
- 52) R. Kronig, *Physica* **5** (1938) 65.
- 53) I. Waller, *Z. Phys.* **79** (1932) 370.
- 54) W. Heitler en E. Teller, *Proc. roy. Soc. A* **155** (1936) 629.
- 55) M. Fierz, *Physica* **5** (1938) 433.
- 56) R. Kronig, *Physica* **6** (1939) 33.
- 57) C.J. Gorter, P. Teunissen en L.J. Dijkstra, *Physica* **5** (1938) 1013.
- 58) W.J. de Haas en F.K. du Pré, *Physica* **5** (1938) 969.
- 59) J.H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **57** (1940) 426, (1062).
- 60) H.C. Kramers, D. Bijl en C.J. Gorter, *Physica* **16** (1950) 65; Comm. No. 280a.
- 61) L.J. Dijkstra, C.J. Gorter en O. van Paemel, *Physica* **9** (1942) 673.
- 62) F. Brons, proefschrift Groningen 1938.
- 63) H.N.V. Temperley, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **35** (1939) 256.
- 64) B. Bölger, proefschrift Leiden 1959.
- 65) J.H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **59** (1941) 724, 730.
- 66) C.J. Gorter, L.C. van der Marel en B. Bölger, *Physica* **21** (1955) 103; Comm. Suppl. No. 109c.
- 67) C. Herring, *Phys. Rev.* **95** (1954) 954.
- 68) A.H. Eschenfelder en R.T. Weidner, *Phys. Rev.* **92** (1953) 869.
- 69) G. Feher en H.E.D. Scovil, *Phys. Rev.* **105** (1957) 760.
- 70) J.A. Giordmaine, L.E. Alsop, F.R. Nash en C.H. Townes, *Phys. Rev.* **109** (1958) 302.
- 71) C.F. Davis, Jr., M.W.P. Strandberg en R.L. Kyhl, *Phys. Rev.* **111** (1958) 1269.
- 72) K.D. Bowers en W.B. Mims, *Phys. Rev.* **115** (1959) 284.
- 73) H.E. Bömmel en K. Dransfeld, *Phys. Rev. Letters* **1** (1958) 234.
- 74) M.W.P. Strandberg, *Phys. Rev.* **110** (1958) 65.

UITBREIDINGEN VAN DE FENOMENOLOGISCHE THEORIE VAN DE PARAMAGNETISCHE RELAXATIE.

In het eerste deel van dit hoofdstuk wordt een overzicht gegeven van de beschrijving van de bij heliumtemperaturen gevonden afwijkingen tussen de gemeten dispersie- en absorptiekrommen en de formules van Casimir en du Pré, en van een aantal mogelijke verklaringen voor deze afwijkingen. In het tweede deel komen de relaties ter sprake die tussen de in het eerste deel ingevoerde vormparameters blijken te bestaan. In het laatste deel van dit hoofdstuk wordt het gedrag van de magnetisatie nagegaan voor het geval dat het magneetveld bestaat uit de superpositie van een sinusvormig wisselveld en een constant veld waarvan de grootte plotseling veranderd wordt.

1. Afwijkingen van de formules van Casimir en du Pré. Onderstelt men, dat in een paramagnetische stof het spinsysteem en het kristalrooster inwendig op elk moment in thermodynamisch evenwicht zijn, en dat de energiestroom tussen spinsysteem en rooster evenredig is met het verschil van de spintemperatuur T_S en de roostertemperatuur T_L , dan gelden voor de differentiële susceptibiliteit $\chi = \chi' - i\chi''$ van een homogene stof in een periodiek wisselend magneetveld $H = H_c + h_0 \exp 2\pi i \nu t$ de formules van Casimir en du Pré (1-36), (1-37):

$$\left. \begin{aligned} \chi'/\chi_0(H) &= 1-F + F/(1+\rho^2\nu^2) \\ \chi''/\chi_0(H) &= F\rho\nu/(1+\rho^2\nu^2) \end{aligned} \right\} \quad (2-01).$$

$$F = (C_H - C_M)/C_H \quad (2-02),$$

waarin $\chi_0(H) = (\partial M/\partial H)_T$ de isotherme differentiële susceptibiliteit is en het kristalrooster op een constante temperatuur T_0 verondersteld wordt. Aan de relatie (2-02) wordt door de metingen bij heliumtemperaturen en niet zeer hoge frequenties steeds voldaan; er worden niet zelden afwijkingen van het door (2-01) voorspelde gedrag van de susceptibiliteit gevonden. Meestal zet men $\chi'/\chi_0(H)$ en $\chi''/\chi_0(H)$ uit tegen de logaritme van de frequentie ν van het wisselveld (figuur 1). De afwijkingen kunnen dan be-

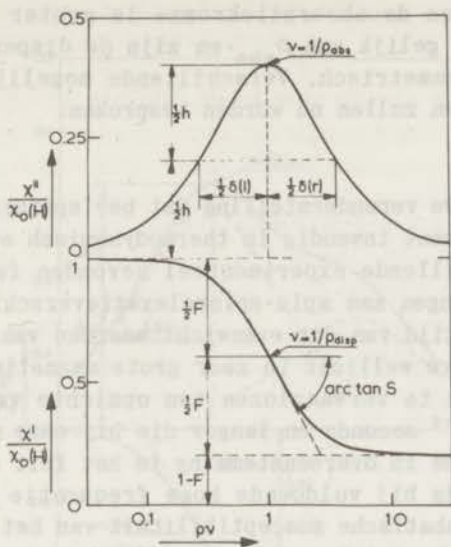


Fig. 1. Dispersie- en absorptiekromme volgens de theorie van Casimir en du Pré, met de verschillende parameters (zie tekst).

schreven worden met een aantal vormparameters (1), (2): de helling S van de dispersiekromme op halve hoogte, de hoogte h van de absorptiekromme en de beide helften $\frac{1}{2}\delta(1)$ en $\frac{1}{2}\delta(r)$ van de halfwaardebreedte van de absorptiekromme. Bovendien kunnen formeel een dispersierelaxatieparameter ρ_{disp} en een absorptiere-
 laxatieparameter ρ_{abs} worden ingevoerd (zie figuur 1). Als aan de formules (2-01) voldaan is, gelden voor deze zes parameters de volgende regels:

- de frequentie $\nu_0 = 1/\rho_{disp}$ waar $X'/X_0(H) = 1 - F/2$ is, is gelijk aan $1/\rho$;
- de dispersiekromme heeft in dit punt een buigpunt;
- de helling van de dispersiekromme in dit punt is $S = -[d(X'/X_0(H))/d(10 \log \nu)]_{\nu_0} = 1,1513 F$;
- de absorptiekromme heeft een maximale hoogte $h = F/2$;
- deze hoogte wordt bereikt bij een frequentie $\nu_0 = 1/\rho_{abs}$, die gelijk is aan $1/\rho$;
- de linker- en rechterhelften $\frac{1}{2}\delta(1)$ en $\frac{1}{2}\delta(r)$ van de breedte op halve hoogte van de absorptiekromme zijn gelijk; $\delta(1) = \delta(r) = 1,1438$.

Als er afwijkingen optreden, heeft de dispersiekromme steeds een kleinere helling S , de absorptiekromme steeds een kleinere hoogte h dan met de waarde van F overeenkomt; de totale halfwaardebreed-

te $\frac{1}{2}(\delta(l)+\delta(r))$ van de absorptiekromme is groter dan 1,1438. Vaak is ρ_{disp} niet gelijk aan ρ_{abs} en zijn de dispersie- en absorptiekrommen asymmetrisch. Verschillende mogelijke oorzaken van deze afwijkingen zullen nu worden besproken.

a. *Spineevenwicht.* De veronderstelling dat het spinsysteem plaatselijk op ieder moment inwendig in thermodynamisch evenwicht is, wordt door verschillende experimenteel gevonden feiten bevestigd. Directe metingen aan spin-spinrelaxatieverschijnselen geven voor de insteltijd van dit evenwicht waarden van de orde van 10^{-9} seconde, behalve wellicht in zeer grote magnetische velden; deze zijn volkomen te verwaarlozen ten opzichte van de tijden van de orde van 10^{-4} seconde en langer die bij onze metingen van belang zijn. Hiermee in overeenstemming is het feit dat bij onze experimenten steeds bij voldoende hoge frequentie aan formule (2-02) voor de adiabatische susceptibiliteit van het spinsysteem voldaan is. In het niet bestaan van lokaal evenwicht in het spinsysteem hoeft de oorzaak van de gevonden afwijkingen dus niet gezocht te worden.

b. *Meerdere relaxatieprocessen.* In plaats van een spinsysteem, dat via één energietransportmechanisme warmte kan uitwisselen met één warmtereservoir, kan men op verschillende manieren modellen maken waarin meerdere warmtecapaciteiten voorkomen, die via verschillende wegen energie met elkaar en met het bad kunnen uitwisselen (vergelijk Van der Mare l (2), Gort er, Van der Mare l en Bölg er (3)). Uit de theorie voor de analoge elektrische netwerken, bestaande uit condensatoren en weerstanden (vgl. bijvoorbeeld Bode (4), par.10.10) volgt, dat de dispersie- en absorptiekrommen van een dergelijk systeem beschreven kunnen worden door een som van Debijefuncties met verschillende relaxatieparameters ρ_i en verschillende F-waarden F_i ($\sum F_i = F = (C_H - C_M)/C_H$):

$$\left. \begin{aligned} \frac{\chi'}{\chi_0(H)} &= 1 - F + \sum \frac{F_i}{1 + \rho_i^2 \nu^2} \\ \frac{\chi''}{\chi_0(H)} &= \sum \frac{F_i \rho_i \nu}{1 + \rho_i^2 \nu^2} \end{aligned} \right\} \quad (2-03).$$

Een voorbeeld van de dispersie- en absorptiekrommen die uit deze formules berekend kunnen worden, geeft figuur 2. Hierin zijn twee relaxatieparameters aangenomen. De krommen kunnen beschreven

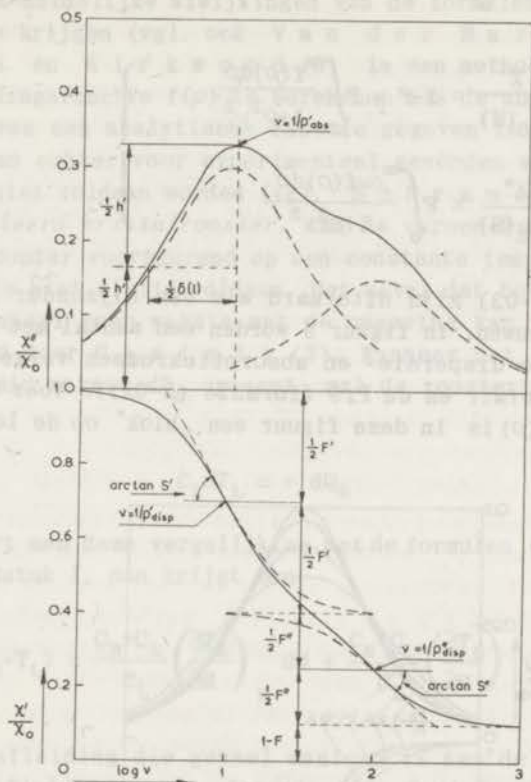


Fig. 2. Dubbele dispersie- en absorptiekromme volgens formule (2-03).

worden met een aantal parameters die in figuur 2 gedefinieerd zijn, analoog aan die voor de krommen van figuur 1. De afwijkingen van de formules van Casimir en du Pré voor een enkelvoudige relaxatie zijn aanzienlijk.

c. *Verdeling van relaxatieparameters.* In vele gevallen is het onderzochte preparaat niet in elk opzicht als homogeen te beschouwen. Doet men bijvoorbeeld metingen aan poedervormige preparaten, dan is het denkbaar dat verschillende deeltjes een verschillende relaxatieparameter hebben, o.a. ten gevolge van eventuele anisotropie of van vormeffecten. In dergelijke gevallen kan men de relaxatieverschijnselen beschrijven met een quasi-continue verdeling van relaxatieparameters $f(\rho)$. $(f(\rho)d\rho)$ is de kans op het optreden van een relaxatieparameter met een waarde

tussen ρ en $\rho+d\rho$; $\int_0^\infty f(\rho)d\rho = 1$). De formules (2-01) gaan dan over in:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\chi'}{\chi_0(H)} &= 1 - F + F \int_0^\infty \frac{f(\rho)d\rho}{1+\rho^2\nu^2} \\ \frac{\chi''}{\chi_0(H)} &= F \int_0^\infty \frac{\rho\nu f(\rho)d\rho}{1+\rho^2\nu^2} \end{aligned} \right\} (2-04).$$

De formules (2-03) zijn uiteraard als een bijzonder geval van (2-04) te beschouwen. In figuur 3 worden een aantal met deze formules berekende dispersie- en absorptiekrommen vergeleken met die volgens Casimir en du Pré (formule (2-01)). Voor de verdelingsfunctie $f(\rho)$ is in deze figuur een „blok” op de $\log\rho$ -schaal

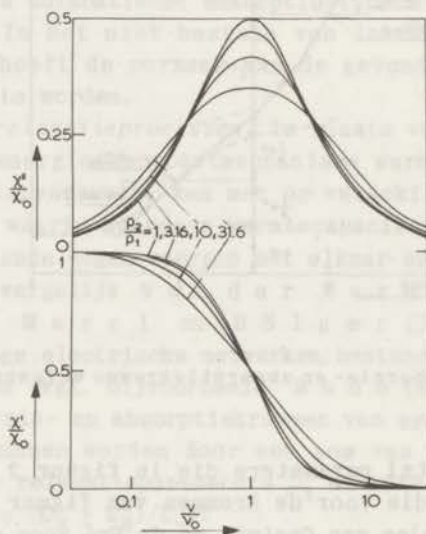


Fig. 3. Dispersie- en absorptiekrommen, berekend uit formule (2-04) met $f(\rho) = a/\rho$ voor $\rho_1 \leq \rho \leq \rho_2$ en $f(\rho) = 0$ voor $\rho < \rho_1$ en voor $\rho > \rho_2$; $a = 1/(\ln\rho_2/\rho_1)$, $F = 1$.

genomen: $f(\rho) = 0$ voor $\rho < \rho_1$ en voor $\rho > \rho_2$, $f(\rho) = a/\rho$ voor $\rho_1 \leq \rho \leq \rho_2$. De verhouding ρ_2/ρ_1 is respectievelijk 1, 3,16, 10 en 31,6 genomen; voor $\rho_2/\rho_1 = 1$ geeft dit de krommen volgens Casimir en du Pré. Uit dit voorbeeld blijkt, dat men de breedte

van de verdeling van relaxatieparameters tamelijk groot moet kiezen om duidelijke afwijkingen van de formules van Casimir en du Pré te krijgen (vgl. ook Van der Marel (2)). Door Fuoss en Kirkwood (5) is een methode aangegeven om de verdelingsfunctie $f(\rho)$ te berekenen als de absorptiekromme in de vorm van een analytische functie gegeven is. Aan deze voorwaarde kan echter voor experimenteel gevonden absorptiekrommen meestal niet voldaan worden (vgl. Schrama (6)).

d. Geïsoleerd kristalrooster. Aan de veronderstelling dat het kristalrooster voortdurend op een constante temperatuur $T_L = T_0$ blijft, is niet altijd voldaan. Het geval dat het kristalrooster in het geheel geen warmte met de omgeving kan uitwisselen, is beschouwd door Casimir (7). Wanneer het spinsysteem een hoeveelheid warmte dQ_S opneemt, zal de roostertemperatuur veranderen:

$$C_L dT_L = - dQ_S \quad (2-05).$$

Combineert men deze vergelijking met de formules (1-27) en (1-32) van hoofdstuk I, dan krijgt men

$$d(T_S - T_L) = \frac{C_H + C_L}{C_L} \left(\frac{\partial T_S}{\partial M} \right)_H dM + \frac{C_M + C_L}{C_L} \left(\frac{\partial T_S}{\partial H} \right)_M dH \quad (2-06).$$

Uit een afleiding die geheel analoog is aan de in hoofdstuk I gegeven afleiding van de formules van Casimir en du Pré, volgt nu door eliminatie van de temperatuur uit (2-06) en (1-31) voor de differentiële susceptibiliteit in een periodiek wisselend magneetveld de betrekking

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{T_S} \left[\frac{C_M}{C_H} + \frac{C_H - C_M}{C_H} \frac{C_L}{C_H + C_L} \frac{1}{1 + i\rho_1 \nu} \right] \quad (2-07),$$

die bij splitsing in reëel en imaginair deel overgaat in

$$\left. \begin{aligned} \frac{\chi'}{\chi_0(H)} &= 1 - F + F \frac{C_L}{C_H + C_L} \frac{1}{1 + \rho_1^2 \nu^2} \\ \frac{\chi''}{\chi_0(H)} &= F \frac{C_L}{C_H + C_L} \frac{\rho_1 \nu}{1 + \rho_1^2 \nu^2} \end{aligned} \right\} \quad (2-08).$$

Hierin is, zoals in (2-02), $F = (C_H - C_M)/C_H$, terwijl de relaxatie-

parameter korter wordt dan in het geval van constante rooster-temperatuur:

$$\rho_1 = \frac{2\pi C_H}{\alpha} \frac{C_L}{C_H + C_L} = \rho \frac{C_L}{C_H + C_L} \quad (2-09).$$

In het limietgeval $C_L \rightarrow \infty$ gaan deze formules in die van Casimir en du Pré over. Voor hoge frequenties ($\rho_1 \nu \gg 1$) vindt men uit (2-08) weer de adiabatische susceptibiliteit van het spinsysteem, voor lage frequenties ($\rho_1 \nu \ll 1$) nadert de susceptibiliteit tot de adiabatische susceptibiliteit van spinsysteem en kristalrooster samen:

$$\frac{\chi_{(L+S)ad}}{\chi_0(H)} = 1 - F \frac{C_H}{C_H + C_L} = \frac{C_M + C_L}{C_H + C_L} \quad (2-10).$$

Deze heeft een waarde tussen de adiabatische susceptibiliteit van het spinsysteem χ_{ad} en de isotherme susceptibiliteit $\chi_0(H)$. *e. Kapitza-effect.* In vloeibaar helium bestaat beneden het λ -punt ($2,168^\circ\text{K}$) een door Kapitza (8) ontdekte grenslaagweerstand voor de warmteoverdracht tussen een vaste stof en het vloeibare helium. Wanneer deze grenslaagweerstand er toe zou leiden dat het temperatuurevenwicht tussen het paramagnetische kristal en het heliumbad een lange insteltijd zou hebben, zouden we bij onze metingen bij benadering met een geïsoleerd kristalrooster te maken hebben. Om een schatting te krijgen van deze insteltijd in een extreem geval, nemen we een bolvormig kristal met een middellijn van 1 cm en een soortelijke warmte van $5 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$ (gewoonlijk blijft deze soortelijke warmte bij heliumtemperaturen beneden $0,5 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$, zie bv. Kapadnis (9)). Is de dichtheid $0,01 \text{ mol/cm}^3$, dan is de warmtecapaciteit C van dit kristal ongeveer $0,025 \text{ J}^\circ\text{K}$. Voor de Kapitza-weerstand per cm^2 vinden Beenakker e.a. (10) getallen van de orde van $1 \text{ cm}^2 \text{ }^\circ\text{K/W}$. Dit geeft voor de totale overgangsweerstand R tussen kristal en bad $1/\pi \text{ }^\circ\text{K/W}$, en dus voor de insteltijd RC ongeveer $1/100$ seconde. Daar niet alleen de soortelijke warmte, maar ook de verhouding tussen contactoppervlak en volume van het kristal in het algemeen gunstiger zijn en de relaxatieparameters beneden het λ -punt meestal van de orde van $1/10$ seconde zijn, zal in het algemeen de Kapitza-weerstand geen aanleiding kunnen geven tot meetbare effecten; in bijzondere gevallen moet met de mogelijkheid van vertraagde warmteuitwisseling tussen kristal en bad echter rekening gehouden worden. De dispersie- en absorptie-

krommen zullen in zulke gevallen met die volgens (2-03) en figuur 2 overeenkomen.

f. De warmte weerstand van het kristalrooster. Als de soortelijke warmte C_L van het kristalrooster niet zeer groot is ten opzichte van de soortelijke warmte C_H van het spinsysteem, kan de isotherme susceptibiliteit pas optreden wanneer het kristalrooster gelegenheid heeft warmte uit te wisselen met het heliumbad (vgl. d, e). Is de warmtegeleiding van het kristalrooster gering, dan kan de tijd die nodig is voor het tot stand komen van temperatuurevenwicht tussen rooster en bad, een rol gaan spelen in het relaxatieproces. Deze insteltijd zal korter zijn voor een aan het oppervlak van het kristal gelegen volumeëlement, dan voor een meer naar binnen gelegen deel van het kristal; er zal dus een verbreding van de dispersie- en absorptiekrommen kunnen optreden. Berekeningen voor een dergelijk geval zijn gegeven door E i s e n s t e i n (11). Hij beschouwt een bolvormig kristal met straal r_0 , dichtheid ρ_M en roosterwarmtegeleidingscoëfficiënt K . Voor de differentiële susceptibiliteit in een periodiek wisselend magneetveld vindt hij:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\chi'}{\chi_0(H)} &= 1 - F + \frac{C_L}{C_H + C_L} \frac{F}{1 + \rho_1^2 \nu^2} + \frac{3FC_H C_L}{(C_H + C_L)^2} \frac{\kappa}{\rho_M r_0^2} \left[\frac{2(1-a)\rho_1 \nu + b(1 - \rho_1^2 \nu^2)}{\nu(1 + \rho_1^2 \nu^2)} \right] \\ \frac{\chi''}{\chi_0(H)} &= \frac{C_L}{C_H + C_L} \frac{F \rho_1 \nu}{1 + \rho_1^2 \nu^2} + \frac{3FC_H C_L}{(C_H + C_L)^2} \frac{\kappa}{\rho_M r_0^2} \left[\frac{(a-1)(1 - \rho_1^2 \nu^2) + 2b\rho_1 \nu}{\nu(1 + \rho_1^2 \nu^2)} \right] \end{aligned} \right\} (2-11)$$

Hierin is $\rho_1 = \rho C_L / (C_H + C_L)$ (vgl. (2-09)), $\kappa = K / 2\pi C_L$; a en b zijn reëel en imaginair deel van

$$\lambda r_0 \coth \lambda r_0 = a + bi,$$

waarin

$$\lambda r_0 = \sqrt{\frac{\rho_M r_0^2}{\kappa \rho_1}} \sqrt{\frac{\rho \nu}{1 + \rho^2 \nu^2} [(\rho - \rho_1) \nu + i(1 + \rho \rho_1 \nu)]}.$$

Het eerste deel van de formules (2-11) komt geheel overeen met (2-07) en beschrijft de instelling van het evenwicht tussen spin en rooster; het tweede deel van (2-11) is afkomstig van de warmtegeleiding door het rooster. In de linkerhelft van figuur 4 zijn voor een aantal waarden van de dimensieloze grootheid $\sqrt{(\rho_M r_0^2 / \kappa \rho_1)}$ de uit (2-11) berekende dispersie- en absorptie-

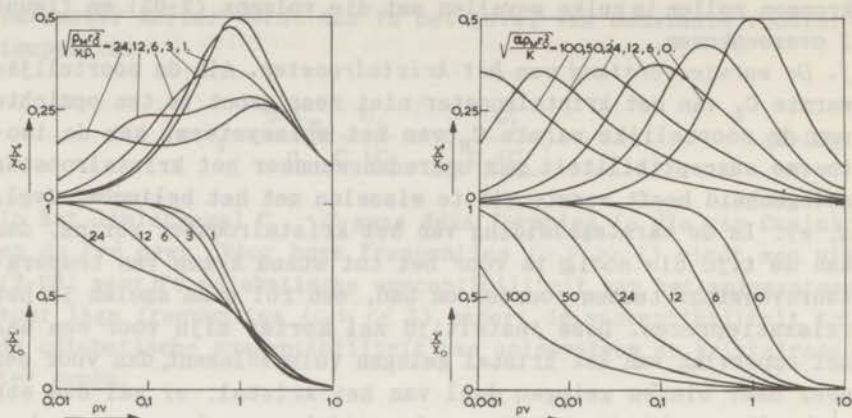


Fig. 4. Dispersie- en absorptiekrommen volgens de theorie van Eisenstein. In de linker figuren is $C_L = C_H$ genomen, in de rechter figuren $C_L = 0$.

krommen gegeven voor het geval $C_H = C_L$ (hierbij is $F = 1$ gesteld). Vooral uit de krommen voor hoge waarden van $\sqrt{(\rho_M r_0^2 / \chi \rho_1)}$ (slechte warmtegeleiding) blijkt een duidelijke scheiding tussen spin-rooster- en roosterbadrelaxatie (vergelijk ook Van der Marrel (2)). In het limietgeval van oneindig goede warmtegeleiding ($\sqrt{(\rho_M r_0^2 / \chi \rho_1)} \rightarrow 0$) naderen de uit (2-11) berekende krommen tot de krommen volgens Casimir en du Pré (2-01).

Een interessant limietgeval treedt op, wanneer de soortelijke warmte C_L van het kristalrooster verwaarloosbaar wordt ten opzichte van de soortelijke warmte C_H van het spinsysteem. In dit geval wordt de relaxatie bepaald door de serieschakeling van de warmteoverdracht spin-rooster (α) en de van plaats tot plaats verschillende warmteoverdracht van het rooster naar het bad. De formules (2-11) gaan dan over in

$$\left. \begin{aligned} \frac{\chi'}{\chi_0(H)} &= 1 - F + 3F \frac{K}{\alpha \rho_M r_0^2} \frac{b}{\rho\nu} \\ \frac{\chi''}{\chi_0(H)} &= 3F \frac{K}{\alpha \rho_M r_0^2} \frac{a-1}{\rho\nu} \end{aligned} \right\} \quad (2-12),$$

waarin weer $\lambda r_0 \coth \lambda r_0 = a + bi$ is, en

$$\lambda r_0 = \sqrt{\frac{\alpha \rho_M r_0^2}{K}} \sqrt{\frac{\rho\nu}{1 + \rho^2 \nu^2} [\rho\nu + i]}$$

Ook voor dit geval zijn in figuur 4 (rechterhelft) voor een aantal waarden van de dimensieloze parameter $\sqrt{(\alpha\rho_M r_0^2/K)}$ de berekende dispersie- en absorptiekrommen weergegeven. Voor grote waarden van $\sqrt{(\alpha\rho_M r_0^2/K)}$ bepaalt de warmteweerstand van het kristalrooster de relaxatie en treden asymmetrische, zeer verbrede dispersie- en absorptiekrommen op; voor kleine waarden van $\sqrt{(\alpha\rho_M r_0^2/K)}$ is de energieoverdracht spin-rooster bepalend en krijgt men normaal Casimir-du Pré-gedrag.

2. Betrekkingen tussen de vormparameters. De in het bovenstaande gedefinieerde vormparameters S , h , $\delta(1)$ en $\delta(r)$ kunnen niet geheel onafhankelijk van elkaar willekeurige waarden aannemen: χ' en χ'' zijn onderling verbonden door de Kramers-Kronig-relaties (1-26). In het volgende zal worden nagegaan welk verband deze Kramers-Kronig-relaties leggen tussen de helling S van de dispersiekromme en de hoogte h van de absorptiekromme. Daartoe voeren we een afwijkingsfunctie $f(\nu)$ in, die het verschil aangeeft tussen een Debijekromme en een afwijkende absorptiekromme (zie figuur 5):

$$\frac{\chi''}{\chi_0(H)} = \frac{\rho\nu}{1+\rho^2\nu^2} - \zeta f(\nu) \quad (2-13).$$

Hierin is $F = 1$ gesteld; we zullen ook $\chi_0(H) = 1$ stellen. ζ is een parameter die de grootte van de afwijkingen aangeeft, terwijl de functie $f(\nu)$ de vorm van de afwijkende absorptiekromme bepaalt. Aan deze $f(\nu)$ kunnen we, zonder de algemeenheid van het betoog te beperken, de volgende eisen stellen:

$$f(1/\rho) = 1 \quad , \quad \frac{df}{d\nu}(\nu = 1/\rho) = 0 \quad (2-14a, b)$$

en

$$\int_0^\infty \frac{f(\nu)}{\nu} d\nu = 0 \quad (2-14c).$$

De tweede eis betekent, dat we de waarde van ρ zo kiezen, dat de Debijekromme en de afwijkende absorptiekromme (2-13) bij dezelfde frequentie $\nu = 1/\rho$ een top (althans een horizontale raaklijn) hebben. De derde voorwaarde (2-14c) staat in verband met de eerste Kramers-Kronig-relatie, die, toegepast voor $\nu_0 = 0$, geeft

$$\chi_0(H) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\chi''(\nu)}{\nu} d\nu + \chi_\infty \quad (2-15);$$

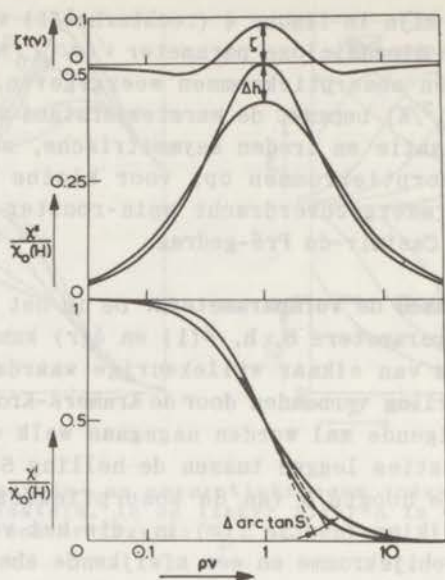


Fig. 5. Dispersie- en absorptiekromme volgens de formules van Casimir en du Pré (2-01) en afwijkende dispersie- en absorptiekromme ($F = 1$). Definitie van de afwijkingsfunctie $f(\nu)$.

Dank zij (2-14c) geeft deze betrekking zowel voor de Debijekromme als voor de door (2-13) gegeven absorptiekromme dezelfde $\chi_0(H)$. We willen nu de helling S berekenen van de bij (2-13) behorende dispersiekromme. Deze dispersiekromme kan gevonden worden uit de eerste Kramers-Kronig-relatie (1-26), waarin we nu $\chi_\infty = 0$ stellen:

$$\chi'(\nu_0) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\nu \chi''(\nu) d\nu}{\nu^2 - \nu_0^2} \quad (2-16).$$

Deze hoofdwaarde-integraal kan in een gemakkelijker hanteerbare vorm gebracht worden, door gebruik te maken van het feit dat

$$\int_0^\infty \frac{d\nu}{\nu^2 - \nu_0^2} = 0 \quad (2-17)$$

is; door deze integraal, vermenigvuldigd met $\nu_0 \chi''(\nu_0)$, van (2-16) af te trekken bereiken we, dat de integrand een continue en differentieerbare functie wordt (mits $\chi''(\nu)$ differentieerbaar is):

$$\chi'(\nu_0) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\nu \chi''(\nu) - \nu_0 \chi''(\nu_0)}{\nu^2 - \nu_0^2} d\nu \quad (2-16a).$$

We kunnen nu de helling van de (zoals gewoonlijk op logaritmische schaal uitgezette) dispersiekromme bepalen, door (2-16a) naar $\log \nu_0$ te differentiëren; dit kan onder het integraalteken gebeuren. Doen we dit bij de frequentie $\nu_0 = 1/\rho$ en maken we gebruik van (2-17) en (2-14b), dan blijkt:

$$S_n = - \frac{d\chi'(\nu_0)}{d \ln \nu_0} = - \frac{4}{\pi} \nu_0^2 \int_0^\infty \frac{\nu \chi''(\nu) - \nu_0 \chi''(\nu_0)}{(\nu^2 - \nu_0^2)^2} d\nu \quad (2-18).$$

De index n bij de helling S duidt aan, dat we naar de natuurlijke logaritme gedifferentieerd hebben. Substitueren we nu voor $\chi''(\nu)$ formule (2-13) in (2-18), dan vinden we

$$S_n = \frac{1}{2} - P\zeta \quad (2-19),$$

waarin

$$P = - \frac{4}{\pi} \nu_0^2 \int_0^\infty \frac{\nu f(\nu) - \nu_0 f(\nu_0)}{(\nu^2 - \nu_0^2)^2} d\nu \quad (2-19a)$$

weer een hoofdwaaarde-integraal is. Om de helling S_n in het punt $\nu_0 = 1/\rho$ met de eerder gedefinieerde helling S in het punt op halve hoogte van de dispersiekromme te kunnen identificeren, moeten we nog eisen dat $\chi'(\nu_0) = \frac{1}{2}$ is; met (2-16a) volgt hieruit, dat $f(\nu)$ nog moet voldoen aan

$$\chi'(\nu_0) - \frac{1}{2} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\nu f(\nu) - \nu_0 f(\nu_0)}{\nu^2 - \nu_0^2} d\nu = 0 \quad (2-14d).$$

Dit zal o.a. het geval zijn, als $f(\nu)$ een symmetrische functie is: $f(\nu/\nu_0) = f(\nu_0/\nu)$. Dan is namelijk, als men gebruik maakt van (2-17) en $\nu/\nu_0 = z$ stelt, de integraal in (2-14d) gelijk aan

$$\int_0^\infty \frac{zf(z)}{z^2 - 1} dz = - \int_0^\infty \frac{(1/z)f(1/z)}{1 - 1/z^2} \frac{dz}{z^2} = \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{(z-1/z)f(z)}{z^2 - 1} dz,$$

en deze integraal is wegens (2-14c) gelijk aan nul.

Is aan (2-14d) voldaan, dan volgt uit (2-19) voor de helling S van de dispersiekromme op halve hoogte

$$S/1,1513 F = 1 - 2P\zeta \quad (2-20),$$

terwijl uit de definities volgt, dat voor de hoogte van de absorptiekromme geldt

$$2h/F = 1 - 2\zeta \quad (2-21).$$

Tussen de helling van de dispersiekromme en de hoogte van de absorptiekromme bestaat dus de betrekking

$$(1 - S/1,1513 F) = P(1 - 2h/F) \quad (2-22),$$

mits aan (2-14d) voldaan is en dus $\rho_{disp} = \rho_{abs}$ is. Deze betrekking zal een lineair verband tussen de afwijkingen van helling en hoogte geven, zolang de integraal P (2-19a) dezelfde waarde heeft, dus bijvoorbeeld zolang de afwijkingen van verschillende absorptiekrommen beschreven kunnen worden met dezelfde $f(\nu)$ en een eventueel verschillende parameter ζ in formule (2-13).

Om een ruwe schatting van de grootteorde van P te krijgen, kunnen we voor $f(\nu)$ twee maal een Debijefunctie invullen: $f(\nu) = 2\rho\nu/(1+\rho^2\nu^2)$. Bij de berekening van (2-19) is gebleken, dat dan $P = 1$ is.

Tussen de hoogte h en de halfwaardebreedte $\frac{1}{2}(\delta(1)+\delta(r))$ van de absorptiekromme moet eveneens een betrekking bestaan. Dit volgt al uit het feit dat het logaritmisch geïntegreerde oppervlak van de absorptiekromme constant moet zijn (formule (2-15)). Dat in eerste benadering een lineair verband tussen $(1 - 2h/F)$ en $[\frac{1}{2}(\delta(1)+\delta(r))/1,1438 - 1]$ zal bestaan, volgt voor kleine ζ uit een differentiatie van de absorptiekromme bij de frequenties ν_1 en $\nu_2 = 2 \pm \sqrt{3}$ waar $\rho\nu/(1+\rho^2\nu^2) = 1/4$ is. De verandering van de breedte van de absorptiekromme is de som van de verandering, die optreedt doordat de breedte op een hoogte $1/4 - \zeta/2$ in plaats van op de hoogte $1/4$ gemeten wordt, en de verandering ten gevolge van de verplaatsing van de absorptiekromme door $f(\nu)$:

$$\frac{1}{2}\{\delta(1) - 1,1438\} = \zeta \frac{\frac{1}{2} - f(\nu_1)}{d\chi^u(\nu_1)/d \log \nu}$$

of met (2-13)

$$\frac{1}{2}\{\delta(1) - 1,1438\} = \zeta \frac{\frac{1}{2} - f(\nu_1)}{0,4987 + \zeta df(\nu_1)/d \log \nu} \quad (2-23)$$

en analoog voor $\delta(r)$. Het getal 0,4987 is de afgeleide van de Debijekromme op halve hoogte. Voor voldoende kleine ζ zal tussen de afwijkingen van hoogte en halfwaardebreedte dus de relatie

$$[(\delta(1) + \delta(r))/2,2876 - 1] = 2Q\zeta = Q(1 - 2h/F) \quad (2-24)$$

gelden; uit (2-23) volgt, dat de constante Q ongeveer 1 zal zijn. Het vermoeden bestaat, dat er nog een derde betrekking tussen de parameters moet bestaan, die verband legt tussen de asymmetrie van de absorptiekromme ($\delta(1) - \delta(r)$) en het verschil van $\log \rho_{\text{disp}}$ en $\log \rho_{\text{abs}}$. Voor het berekenen van dit verband zal het waarschijnlijk nodig zijn, tamelijk veel veronderstellingen over de aard van de afwijkingfunctie $f(\nu)$ in te voeren. In verband met de geringe hoeveelheid metingen die toetsing van het gevonden verband mogelijk zouden maken, is van deze berekening afgezien.

De betrekkingen (2-22) en (2-24) worden met de beschikbare meetresultaten vergeleken in figuur 6. De gebruikte waarden van de

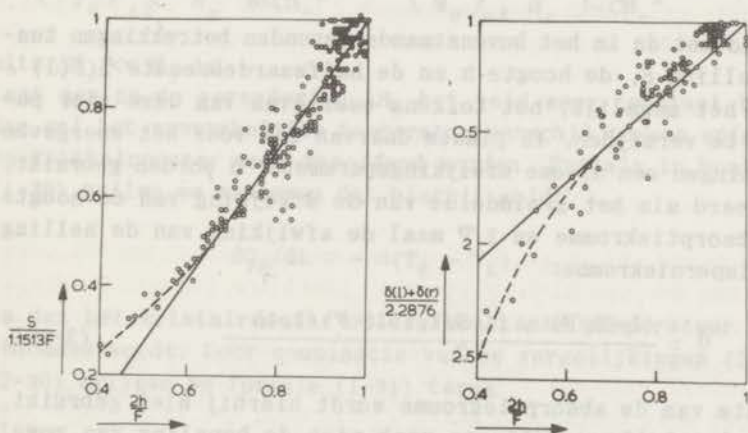


Fig. 6. Betrekkingen tussen de experimenteel bepaalde vormparameters.

vormparameters zijn gedeeltelijk afkomstig van de metingen aan een aantal chroom-, mangaan-, ijzer- en koperzouten die reeds eerder gepubliceerd werden (1), (12), gedeeltelijk van de in de hoofdstukken IV en VII van dit proefschrift beschreven metingen. In de linker figuur is het verband tussen helling en hoogte weergegeven, in de rechter figuur de relatie tussen de hoogte en de totale breedte van de absorptiekromme. Uit deze figuren blijkt, dat beide betrekkingen over een vrij groot gebied binnen de meetnauwkeurigheid door een lineair verband kunnen worden voorgesteld. Voor de coëfficiënten P en Q in de vergelijkingen (2-22)

en (2-24) volgt uit de lineaire gedeelten van de figuren:

$$P = 1,45 \quad , \quad Q = 1,8$$

Ter vergelijking zijn deze coëfficiënten ook bepaald voor de afwijkingen van helling, hoogte en breedte van de symmetrische dispersie- en absorptiekrommen die uit de voor figuur 3 gebruikte continue verdeling van relaxatieparameters volgen. Benaderen we de daar gevonden betrekkingen tussen de vormparameters voor kleine afwijkingen door een lineair verband, dan vinden we:

$$P = 1,63 \quad , \quad Q = 1,50 .$$

Deze waarden wijken enigszins af van de experimenteel gevonden waarden van P en Q.

In verband met de in het bovenstaande gevonden betrekkingen tussen de helling S, de hoogte h en de halfwaardebreedte $\frac{1}{2}(\delta(1) + \delta(r))$ is het mogelijk, het telkens weergeven van deze vier parameters te vermijden. In plaats daarvan zal voor het weergeven van de metingen een nieuwe afwijkingsparameter d worden gebruikt, gedefinieerd als het gemiddelde van de afwijking van de hoogte van de absorptiekromme en 1/P maal de afwijking van de helling van de dispersiekromme:

$$d = \frac{(1-2h/F) + (1-S/1,1513 F)/1,45}{2} \quad (2-25).$$

De breedte van de absorptiekromme wordt hierbij niet gebruikt, omdat de beschikbare metingen vaak niet de bepaling van zowel $\delta(1)$ als $\delta(r)$ mogelijk maken. Voor de coëfficiënt P is, in overeenstemming met het bovenstaande, de experimenteel gevonden waarde 1,45 genomen.

3. Plotselinge verandering van het magneetveld. Verandert men, zonder warmte aan het spinsysteem toe te voeren, het magnetisch veld H_c waarin een paramagnetische stof geplaatst is, met een bedrag ΔH_c , dan zal daarbij de spintemperatuur T_s veranderen. Uit de eerste hoofdwet van de thermodynamica voor het spinsysteem,

$$dQ_s = C_H \left(\frac{\partial T_s}{\partial M} \right)_H dM + C_M \left(\frac{\partial T_s}{\partial H} \right)_M dH \quad (2-26)$$

volgen met

$$dT_s = \left(\frac{\partial T_s}{\partial M} \right)_H dM + \left(\frac{\partial T_s}{\partial H} \right)_M dH \quad (2-27)$$

(vergelijk hoofdstuk I, (1-27) en (1-32)) en met $dQ_S = 0$ (adiabatische verandering van het magneetveld) de vergelijkingen

$$\left(\frac{\partial T_S}{\partial H}\right)_{ad} = \left(\frac{\partial T_S}{\partial H}\right)_M \frac{C_H - C_M}{C_H} \text{ en } \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{ad} = \chi_{ad} = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{T_S} \frac{C_M}{C_H} \quad (2-28a, b)$$

waaruit door integratie de totale veranderingen ΔT_S en ΔM van de spintemperatuur T_S en de magnetisatie M volgen. Als $C_M = b/T^2$ is en de magnetisatie de wet van Curie $M = CH_c/T$ volgt, gaan deze formules, wanneer in de begintoestand $T_S = T_0$ en $M = M_0$ is, over in

$$\left(\frac{\Delta T_S}{T_0}\right)_{ad} = \frac{\Delta H_c}{H_c} \frac{CH_c^2}{b + CH_c^2} \text{ en } \left(\frac{\Delta M}{M_0}\right)_{ad} = \frac{\Delta H_c}{H_c} \frac{b}{b + CH_c^2} \quad (2-29a, b)$$

mits $\Delta H_c \ll H_c$ is.

Laat men na de verandering ΔH_c het veld weer constant blijven, dan zal het aanvankelijke temperatuurverschil tussen spinsysteem en kristalrooster weer vereffend worden. Evenals in hoofdstuk I (1-30) zullen we aannemen dat hierbij geldt

$$dQ_S/dt = -\alpha(T_S - T_L) \quad (2-30)$$

en dat het kristalrooster op een constante temperatuur $T_L = T_0$ gehouden wordt. Door combinatie van de vergelijkingen (2-26) en (2-30) krijgen we formule (1-31) terug:

$$-\alpha(T_S - T_0) = C_H \left(\frac{\partial T_S}{\partial M}\right) \frac{dM}{dt} + C_M \left(\frac{\partial T_S}{\partial H}\right)_M \frac{dH}{dt} \quad (2-31).$$

Houdt men nu H constant ($dH/dt = 0$), dan volgt uit (2-27) en (2-31) door eliminatie van M , dat T_S exponentieel naar de evenwichtstemperatuur T_0 teruggaat, waarna uit (2-27) volgt dat M exponentieel naar de nieuwe evenwichtswaarde $M_0 + \chi_0(H)\Delta H_c$ nadert:

$$\Delta T_S(t) = T_S(t) - T_0 = \Delta T_S(0) \exp - t/\tau \quad (2-32a),$$

$$\Delta M(t) = M_0 + \chi_0(H)\Delta H_c - M(t) = (\chi_0(H)\Delta H_c - \Delta M_{ad}) \exp - t/\tau \quad (2-32b).$$

Hierin is $\tau = C_H/\alpha$ de spinroosterrelaxatietijd; de invloed die de verandering van de spintemperatuur op τ zou kunnen hebben, is verwaarloosd. Slaagt men er dus in, de spintemperatuur T_S of de

magnetisatie M als functie van de tijd te meten na een plotselinge verandering van het magneetveld H_c , dan kan daaruit de relaxatietijd τ bepaald worden.

Voor het meten van $M(t)$ is het voldoende, de inductiespanning in een om het zout geplaatste spoel te meten. Als H constant is, is deze evenredig met dM/dt . Als maat voor de spintemperatuur $T_S(t)$ kan men de adiabatiese susceptibiliteit van het spinsysteem gebruiken:

$$\chi_{ad} = \chi_0(H, T_S) C_M / C_H \quad (2-28b).$$

Hierin wordt $\chi_0(H, T_S)$ in vele gevallen in voldoende benadering gegeven door de wet van Curie, $\chi_0(H, T_S) = C/T_S$. De verhouding C_M/C_H kan een functie van de spintemperatuur T_S zijn (zie formules (1-28) en (1-29) van hoofdstuk I); als $C_M = b/T^2$ en $M = CH_c/T_S$, is deze verhouding onafhankelijk van de temperatuur (1-36a):

$$\frac{\chi_{ad}}{\chi_0} = \frac{C_M}{C_H} = \frac{b}{b + CH_c^2} \quad (2-29b).$$

Voor het meten van de adiabatiese susceptibiliteit van het spinsysteem kan men een klein wisselveld gebruiken dat evenwijdig is aan H_c . Als de frequentie daarvan groot genoeg is ($\rho\nu = \omega\tau \gg 1$) zullen de coëfficiënten in de vergelijkingen (2-27) en (2-31) niet merkbaar veranderen in een periode van het wisselveld, en blijft dus de in hoofdstuk I gegeven afleiding van de formules van Casimir en du Pré geldig. Daar de vergelijkingen lineair zijn, kunnen de oplossingen voor het geval van een plotselinge verandering van H_c en voor het geval van een klein wisselveld zonder meer gesuperponeerd worden.

De grootte van de te verwachten effecten kan gemakkelijk uit de formules (2-28) of (2-29) en (2-32) berekend worden. Met de wet van Curie en met $C_M = b/T^2$ vindt men:

$$\Delta M(t) = \left[\chi_0 \frac{CH_c^2}{b + CH_c^2} \Delta H_c \right] \exp - t/\tau \quad (2-33)$$

en

$$\Delta \chi_{ad}(t) = \left[-\chi_0 \frac{CH_c^2}{b + CH_c^2} \frac{b}{b + CH_c^2} \frac{\Delta H_c}{H_c} \right] \exp - t/\tau \quad (2-34),$$

waarin $\chi_0 = C/T$ is. Uit deze formules blijkt, dat de aanvangswaarde $\Delta M(0)$ van (2-33) relatief het grootst is in hoge magneetvelden ($H_c^2 \gg b/C$), terwijl $\Delta \chi_{ad}(0)$ het grootst is bij betrekkelijk kleine velden ($H_c^2 \approx b/C$). In het limietgeval $H \rightarrow \infty$ is $\Delta M(0)$ gelijk aan de verandering $\chi_0(H)\Delta H_c$ van de evenwichtsmagnetisatie, terwijl $\Delta \chi_{ad}(0)$ in absolute waarde steeds gelijk is aan de helft van de verandering van de evenwichtswaarde van χ_{ad} :

$$\left(\frac{\partial \chi_{ad}}{\partial H_c}\right)_T = \chi_0(H) \frac{CH_c^2}{b+CH_c^2} \frac{b}{b+CH_c^2} \frac{2}{H_c} \quad (2-35).$$

Dit laatste geldt alleen, als $\Delta H_c \ll H_c$ is.

LITERATUUR

- 1) L.C. van der Marel, J. van den Broek en C.J. Gorter, *Physica* **23** (1957) 361; Comm. No. 306a.
- 2) L.C. van der Marel, Proefschrift Leiden 1958.
- 3) C.J. Gorter, L.C. van der Marel en B. Bölger, *Physica* **21** (1955) 103; Comm. Suppl. No. 109c.
- 4) H.W. Bode, *Network Analysis and Feedback Amplifier Design* (New York 1945), hoofdstuk 10.
- 5) R. Fuoss en S.G. Kirkwood, *J. Am. chem. Soc.* **63** (1941) 385.
- 6) J. Schrama, Proefschrift Leiden 1957, hoofdstuk IV.
- 7) H.B.G. Casimir, *Physica* **6** (1939) 156; Comm. Suppl. No. 85c.
- 8) P.L. Kapitza, *J. Phys. U.S.S.R.* **4** (1941) 181.
- 9) D.G. Kapadnis, *Physica* **22** (1956) 159; Comm. No. 303a.
- 10) J.J.M. Beenakker, K.W. Taconis, E.A. Lynton, Z. Dokoupil en G. van Soest, *Physica* **18** (1952) 433; Comm. No. 289a.
- 11) J. Eisenstein, *Phys. Rev.* **84** (1951) 548.
- 12) L.C. van der Marel, J. van den Broek en C.J. Gorter, *Physica* **24** (1958) 101; Comm. No. 310a.
- 13) M.A. Lasheen, J. van den Broek en C.J. Gorter, *Physica* **24** (1958) 1061, 1076; Comm. No. 312b, c.

HOOFDSTUK III

MEETTECHNIEK

Vrijwel alle te beschrijven meetresultaten zijn te herleiden tot bepalingen van de differentiële susceptibiliteit van de beschouwde stof als functie van een aantal onafhankelijke variabelen, waarvan de absolute temperatuur T en het uitwendige constante magneetveld H_c de belangrijkste zijn. Het verband tussen de susceptibiliteit χ en H_c en T levert gegevens zoals de (relatief bepaalde) Curieconstante met de daar uit volgende magnetische verdunning, eventuele afwijkingen van de wet van Curie, magnetische verzadigingseffecten, alsmede gegevens over de soortelijke warmte van het spinsysteem. Uit de variatie van χ als functie van de frequentie ν van een op H_c gesuperponeerd wisselveld of als functie van de tijd volgen de gegevens over de relaxatieverschijnselen. Op de experimentele bepaling van de benodigde grootheden wordt in dit hoofdstuk nader ingegaan.

1. De susceptibiliteitsmeting

Methode. De differentiële susceptibiliteit wordt bepaald met de wederkerige inductiemethode. De te onderzoeken stof bevindt zich daarbij in twee coaxiale cilindrische spoelen. In een van deze, de primaire spoel, loopt een wisselstroom $i_{pr} = i_0 \exp i\omega t$; in de tweede (secundaire) spoel wordt dan een inductiespanning V_{sec} opgewekt, waarvan de grootte een maat is voor de volumesusceptibiliteit χ_v van de stof. Een eenvoudige berekening leert, dat tussen de coëfficiënt van wederkerige inductie van de spoelen gevuld met zout (M_1) en zonder zout (M_{10}) het volgende verband bestaat:

$$M_1 = M_{10} (1 + 4\pi f \chi_v) \quad (3 - 01).$$

Daar χ_v een fasefactor bevat, zal M_1 in het algemeen geen zuivere wederkerige inductie zijn. De evenredigheidsfactor f wordt de vulfactor genoemd; deze geometrische grootheid hangt o.a. af van het gedeelte van de spoelen dat met zout gevuld is. Door steeds het zelfde gedeelte van de spoelen te vullen, kan men vergelijkende metingen van de volumesusceptibiliteit doen. Omgerekend op susceptibiliteiten per gram molecuul worden deze o.a. gebruikt

ter bepaling van de magnetische verdunning van de onderzochte zouten.

Uit de berekening volgt, dat alleen de componente van de magnetisatie evenwijdig aan het wisselveld een bijdrage aan de gemeten inductiespanning geeft. Dit is van belang bij metingen aan magnetisch anisotrope stoffen.

De wederkerige inductie M_1 wordt gemeten met de in figuur 1

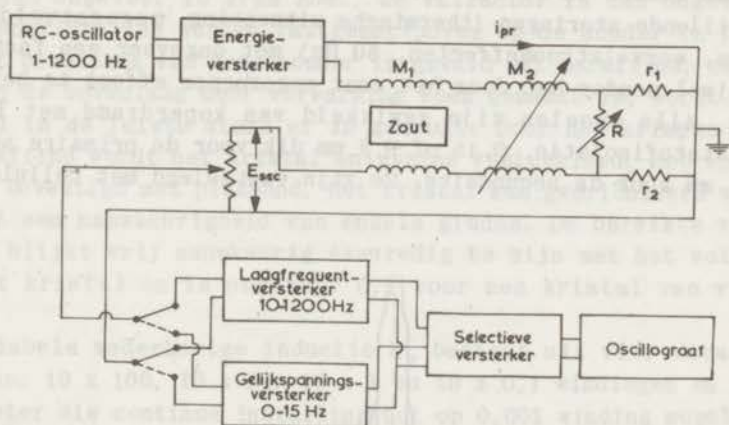


Fig. 1. Schema van de meetopstelling

weergegeven schakeling, die bekend staat als de H a r t s - h o r n b r u g (1). In de primaire keten wordt een wisselstroom onderhouden. Met behulp van een gevoelig detectiesysteem kan de resulterende spanning in de secundaire keten op nul gecompenseerd worden door het instellen van de variabele wederkerige inductie M_2 en de potentiometerschakeling bestaande uit r_1 , r_2 en R . Deze laatste maakt het mogelijk, spanningen te compenseren die niet precies 90° in fase verschillen met de primaire stroom. Uit de aflezingsen van M_2 en R (bij vaste r_1 en r_2) volgen de gegevens over de susceptibiliteit χ_v .

De meetopstelling. De gebruikte opstelling is vrijwel identiek met die welke beschreven is door V a n d e r M a r e l (2); voor een aantal technische details zij verwezen naar diens proefschrift en naar D e K l e r k e.a. (3). De wederkerige inductie M_1 is gewikkeld op drie coaxiale glazen

cilinders (fig. 2). De primaire spoel bestaat uit twee tegen elkaar in gewikkelde delen P_1 en P_2 met ongeveer resp. 1600 en 800 windingen, waarvan de magnetische dipoolmomenten zo goed mogelijk gelijk gemaakt zijn. Strooivelden worden door deze constructie sterk gereduceerd, terwijl het veld in de binnenste spoel zeer homogeen is. De secundaire spoel bestaat eveneens uit twee zo goed mogelijk gelijke spoelen S en S' met ieder ongeveer 3500 windingen. S bevat tijdens de meting het zout. Door S en S' tegen elkaar in te schakelen reduceert men de invloed van verschillende storingen (thermische uitzetting, magneetveldvariaties, wervelstroomeffecten, 50 Hz) met ongeveer een factor 30, vrijwel zonder het door het zout opgeroepen effect te beïnvloeden. Alle spoelen zijn gewikkeld van koperdraad met lak- of kunststofisolatie, 0,15 of 0,3 mm dik voor de primaire spoelen, 0,1 mm voor de secundaire. Ze zijn vastgelegd met celluloselak.

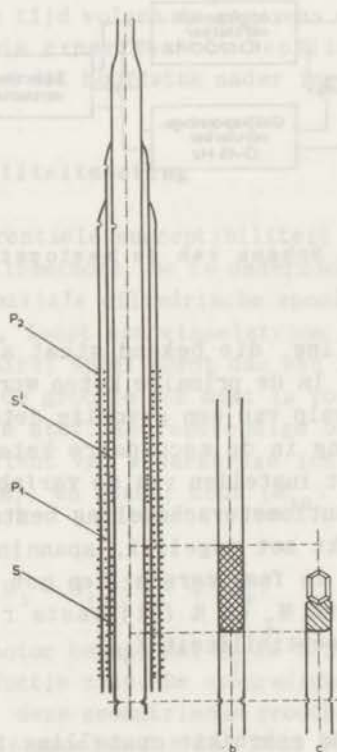


Fig. 2. Kryostaatspoelen (a) en zouthouders (b, c).

Het primaire magneetveld is circa 50 oersted per ampère, de primaire stroom is meestal 0,1 A. De wederkerige inductie van elk der secundaire spoelen met de primaire bedraagt ongeveer 8 mH. Drie uitvoeringen van het beschreven spoelenstelsel zijn voor de experimenten in gebruik geweest; deze weken slechts op ondergeschikte punten van elkaar af. Het zout wordt in de spoel S gebracht in een losse glazen houder. Die voor poeders (fig. 2b) wordt zo mogelijk over de volle lengte van S met zout gevuld en bevat dan ongeveer 10 gram zout; de vulfactor is dan ongeveer 0,2. Eenkristallen worden vastgezet boven op de houder in fig. 2c. Het bovenstuk van deze houder is gevuld met paraffine; nadat daarvan de bovenlaag door verwarming week gemaakt is, wordt het kristal in de juiste stand er in gedrukt. Door het krimpen van de paraffine wordt het kristal enigszins vastgeklemd. Het wordt verder bevestigd met plakband. Het kristal kan georiënteerd worden met een nauwkeurigheid van enkele graden. De bereikte vulfactor blijkt vrij nauwkeurig evenredig te zijn met het volume van het kristal en is ongeveer 0,1 voor een kristal van vijf gram.

De variabele wederkerige inductie M_2 bestaat uit vier decaden van resp. 10×100 , 10×10 , 10×1 en $10 \times 0,1$ windingen en een variometer die continue instelling tot op 0,001 winding mogelijk maakt. De constructiedetails zijn herhaaldelijk beschreven (2), (3). Op de nauwkeurigheid wordt nog nader ingegaan. De wederkerige inductie per winding bedraagt, bij lage frequenties gemeten, $3,075 \mu\text{H}$. De potentiometerschakeling bestaat uit drie weerstandsbanken, r_1 en r_2 van 0,1 tot 10Ω , R van 0,1 tot $100\,000 \Omega$. De van r_2 afgetakte spanning is $i_{pr} r_1 r_2 / (r_1 + r_2 + R)$. Deze zou ook kunnen worden afgetakt van een weerstand die primaire en secundaire keten gemeenschappelijk zouden hebben. De grootte van deze weerstand, $R_{\text{eff}} = r_1 r_2 / (r_1 + r_2 + R)$, zou echter tussen 10^{-7} en 1Ω moeten kunnen variëren; wegens de onuitvoerbaarheid hiervan wordt de potentiometerschakeling gebruikt.

De primaire stroom wordt geleverd door een Peekel RC-oscillator (type 053 ASP) met een frequentiebereik van 0,5 tot 6500 Hz, in serie met een 30 watt energieversterker (Peekel type 40A). Deze combinatie kan bij alle gebruikte frequenties (0,5 - 1135 Hz) de vereiste meetstroom van 100 mA leveren met een vervorming die slechts beneden 2 Hz merkbaar wordt.

De detectieapparatuur bestaat uit een wisselspanningsversterker, een selectieve versterker en een electronenstraaaloscillograaf. De wisselspanningsversterker voor frequenties boven 10 Hz is een in het laboratorium gebouwde, normale drietraps versterker. Zijn

maximale versterking is ongeveer 10^5 maal bij een ingangsweerstand van $15\ \Omega$ en een uitgangsweerstand van $10\ k\Omega$. Voor lagere frequenties wordt een versterker van de firma Perkin Elmer gebruikt. Deze is bestemd voor gelijkspanningsversterking. De ingangsspanning wordt door onderbrekers in een 65 Hz wisselspanning omgezet, versterkt door een drietrapswisselspanningsversterker en vervolgens door een stel onderbrekers die synchronoos werken met die aan de ingang, opnieuw in een (pulserende) gelijkspanning omgezet. Voor gelijkspanning is de versterking maximaal 10^7 maal, bij een ingangsweerstand van minder dan $15\ \Omega$ en een uitgangsweerstand van $500\ \Omega$. Voor wisselspanningen met een frequentie boven 2 Hz neemt de versterkingsfactor ongeveer omgekeerd evenredig met de frequentie af. Bij een geschikt gekozen uitgangsschakeling komt het stoorniveau overeen met enkele malen $10^{-9}V$ aan de ingang.

De werking van de selectieve versterker (fig. 3) berust op sterke

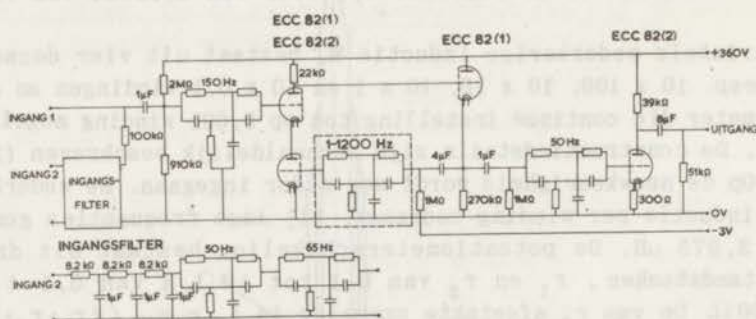


Fig. 3. Schema van de selectieve versterker

tegenkoppeling van een der triodes voor alle frequenties behalve die op welke het dubbel-T-filter in de terugkoppelleiding afgestemd is. Door omschakeling van dit filter kunnen 22 frequenties tussen 1 en 1135 Hz worden gekozen. De breedte van de doorgelaten frequentieband is ongeveer $1/10$ van de afgestemde frequentie. De versterker bevat verder onderdrukkingsfilters voor 50, 65 en 150 Hz en een afvlakfilter voor de spanningen uit de Perkin Elmer versterker. De totale versterking is gering: ongeveer drie maal.

Het gebruik van een oscillograaf als nulindicator heeft enige voordelen boven dat van een vibratiegalvanometer. Eventueel nog door de apparatuur doorgelaten periodieke stoorspanningen (50 Hz

en zijn hogere harmonischen vooral) kunnen onschadelijk gemaakt worden door de tijdbasisfrequentie gelijk te maken aan de grondfrequentie van het storende signaal. Bij gecompenseerde brug verschijnt dan op het scherm een (niet rechte) lijn, die bij aanwezigheid van een brugsignaal in een band verandert. Deze werkwijze is niet mogelijk met een vibratiegalvanometer, die altijd een uitslag blijft geven. Verder is bij zeer lage frequenties het werken met hoge impedanties onvermijdelijk, omdat anders de transformatoren en condensatoren in de apparatuur te groot zouden moeten zijn. De gebruikte oscillograaf is van een normaal laagfrequenttype (Philips GM 3156); de vereiste gevoeligheid is ongeveer 100 mV per cm beeldhoogte.

Berekening van χ'/χ_0 en χ''/χ_0 . De berekening van de beide componenten van de complexe susceptibiliteit volgt uit het in figuur 4 gegeven spanningsdiagram voor de secundaire keten van de brug. De - negatief weergegeven - spanning $i\omega_0 M_1$ uit de kryostaatspoelen bestaat volgens formule (3-01) uit twee

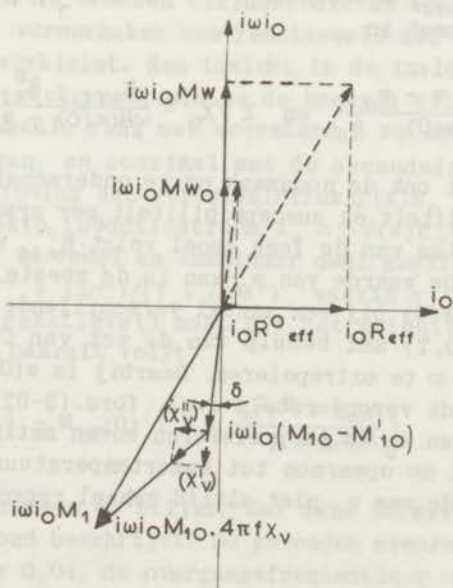


Fig. 4. Spanningsdiagram voor de secundaire kring

bijdragen, namelijk de spanning $i\omega_0 M_{10}$ uit de lege S (grotendeels gecompenseerd door de spanning $i\omega_0 M'_{10}$ uit S') plus de spanning $i\omega_0 M_{10} \cdot 4\pi f \chi_v$, veroorzaakt door de aanwezigheid van het zout. De bijdrage van de lege spoelen wordt gecompenseerd door de brugspanning $i\omega_0 M w_0 + i_0 R_{eff}^0$. Hierin is w_0 het aantal ingeschakelde secundaire windingen van de variabele wederkerige inductie M_2 en M de wederkerige inductie per winding hiervan. De totale spanning $i\omega_0 M_1$ uit de met zout gevulde spoel wordt op analoge wijze gecompenseerd door de spanning $i\omega_0 M w + i_0 R_{eff}$. Onder verwaarlozing van de gevolgen van de fasehoek δ van de lege spoelen volgt nu uit figuur 4:

$$\chi_v' = \frac{\alpha M (w - w_0)}{4\pi f \omega M_{10}} \quad \text{en} \quad \chi_v'' = \frac{R_{eff} - R_{eff}^0}{4\pi f \omega M_{10}} \quad (3-02).$$

De onbekende vulfactor f wordt geëlimineerd door met gereduceerde grootheden te werken. Daartoe wordt bij overigens gelijke omstandigheden de meting herhaald bij uitwendig veld $H_c = 0$. Volgens de theorie levert dit bij de gebruikte lage frequenties in paramagnetische stoffen de statische susceptibiliteit χ_0 op; daarbij is $\chi_0'' = 0$, dus de compensatiespanning van de brug wordt $i\omega_0 w(0) + i_0 R_{eff}^0$. Met behulp van deze gegevens worden de formules (3-02) omgezet in

$$\chi' / \chi_0 = \frac{w - w_0}{w(0) - w_0} \quad \text{en} \quad \chi'' / \chi_0 = \frac{R_{eff} - R_{eff}^0}{\omega M (w(0) - w_0)} \quad (3-03).$$

Hiermee vervalt ook de noodzaak om te onderscheiden tussen volumesusceptibiliteit en susceptibiliteit per gram. Van de constanten van de lege spoel volgt R_{eff}^0 al uit de meting bij veld nul. De waarde van w_0 kan in de meeste gevallen worden bepaald, door $w(0)$ bij een aantal verschillende temperaturen te bepalen en $w(0, T)$ met behulp van de wet van Curie of Curie - Weiss naar $T = \infty$ te extrapoleren. Daarbij is $w(0, T \rightarrow \infty) = w_0$, daar $\chi(T \rightarrow \infty) = 0$ wordt verondersteld (vgl. form. (3-02)). Deze methode ter bepaling van w_0 is te prefereren boven metingen aan de lege spoelen, omdat na opwarmen tot kamertemperatuur en opnieuw afkoelen de waarde van w_0 niet altijd geheel reproduceert.

Systematische fouten; correcties.

a) *Benaderingen.* Bij de berekening van formule (3-01) wordt een lineair verband $\Delta B = \Delta H(1 + 4\pi \chi_v)$ verondersteld. Daar de magne-

tisatie in het algemeen niet lineair van H afhangt, is deze benadering alleen voldoende wanneer de amplitude h_0 van het wisselveld (ca. 5 Oe) klein genoeg is.

De fasehoek δ , afkomstig van fouten van de lege kryostaatspoelen, is verwaarloosd. Zonder deze verwaarlozing zouden de formules (3-02) overgaan in

$$\begin{aligned} i\omega i_0 M(w - w_0) &= i\omega i_0 M_0 f(\chi'_v \cos \delta - \chi''_v \sin \delta) \\ i_0 (R_{\text{eff}} - R_{\text{eff}}^0) &= i\omega i_0 M_0 f(\chi'_v \sin \delta + \chi''_v \cos \delta) \end{aligned} \quad (3-02a).$$

Daar echter in het ongunstigste geval $\text{tg} \delta = R_{\text{eff}}^0 / \omega M w_0 \approx 0,02$ is, zijn hiervoor nooit correcties aangebracht. Een analoge beschouwing geldt voor de brugspoelen, waar de fasedraaiingen nog kleiner zijn.

Streng genomen meet men bij $H_c = 0$ niet R_{eff}^0 , maar $R_{\text{eff}}^0 w(0) / w_0$. Ook deze fout is steeds verwaarloosd: bij kleine susceptibiliteit is $w(0) / w_0 \approx 1$, bij grote susceptibiliteit is $R_{\text{eff}}^0 \ll R_{\text{eff}}$.

b) *Kryostaatspoelen*. Van een ideaal spoelenstelsel zouden M_{10} en M'_{10} onafhankelijk zijn van de frequentie, de temperatuur en het constante magneetveld; energieverliezen zouden er niet in optreden. Aan geen van deze eisen is geheel voldaan.

Wervelstromen in de bronzen cilinder die de wikkelingen van de magneet draagt, veroorzaken een reactieveld dat het veld van de primaire spoel verkleint. Een inzicht in de invloed van dit verschijnsel wordt verkregen, als we de bronzen cilinder schematiseren tot een smalle ring met weerstand R en zelfinductie L op een afstand x van, en coaxiaal met de secundaire spoel. Omvat deze gesloten winding een strooiveldflux $\phi(x)h_0 \exp i\omega t$, dan is de er in opgewekte inductiestroom $i_w = -\phi(x)h_0 i\omega \exp i\omega t / (R + i\omega L)$. Splitsing in reëel en imaginair deel geeft $i_w = -(\phi(x)h_0 / R) \exp i\omega t \cdot (\omega^2 \tau^2 + i\omega\tau) / (1 + \omega^2 \tau^2)$ waarin $\tau = L/R$. Het hiermee evenredige reactieveld moet bij het primaire wisselveld h worden opgeteld. Daaruit volgt:

$$M_{10}(\omega) = M_{10}(0) \left\{ 1 - a \frac{\omega^2 \tau^2 + i\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right\} \quad (3-04).$$

Uit figuur 5 (krommen a) blijkt, dat deze formule de experimentele gegevens goed beschrijft. De gevonden evenredigheidsconstante a is ongeveer 0,04, de overgangsfrequentie $\nu = 1/2\pi\tau$ ligt bij 80 Hz. Buiten de magneet (krommen b) wordt nog een klein soortgelijk effect gevonden, dat van wervelstromen in de kryostaatkap e.d. afkomstig zou kunnen zijn.

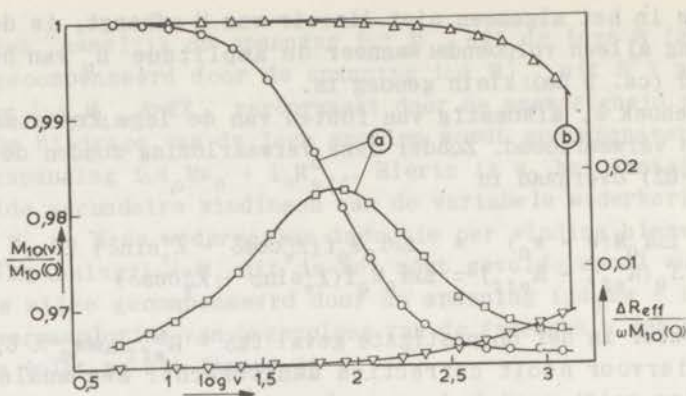


Fig. 5. De wederkerige inductie ende verliezen van de kryostaat-spoelen als functie van de frequentie.
 a. Verschil tussen meting in en buiten de magneet
 b. Meting buiten de magneet

Gevolgen van parasitaire capaciteiten zijn bij de kryostaatspoelen niet belangrijk; de resonantiefrequentie van de secundaire spoelen is ongeveer 20 kHz. Evenmin worden bij lage temperaturen effecten gevonden die aan uitzetting te wijten zijn. Een correctie waarvan de oorzaak niet geheel duidelijk is, is de drukcorrectie: reduceert men de gasdruk in de kryostaat, dan treedt een geringe vermindering van M_{10} op, die evenredig is met de vermindering van de druk, zowel bij waterstof- als bij heliumtemperaturen optreedt en niet sterk van de frequentie afhangt. Waarschijnlijk spelen veranderingen in de geometrische afmetingen hierbij een rol. Tenslotte is nog van belang de correctie voor de paramagnetische susceptibiliteit van het glas, die optreedt als de korte zouthouder gebruikt wordt: dan is namelijk de hoeveelheid glas in de spoelen S en S' niet gelijk. De correctie (in windingen) blijkt circa $0,16/T$ te bedragen; zodra een magneetveld van meer dan 300 Oe aanwezig is, is het effect vrijwel verdwenen. Dit zou toegeschreven kunnen worden aan paramagnetische relaxatie in het glas, met zeer lange relaxatietijden. Bij de nieuwste metingen wordt een zouthouder van gesmolten kwarts gebruikt, waardoor de correctie grotendeels verdwenen is.

c) *De meetbrug.* De constructie van de secundaire spoelen van de wederkerige inductie M_2 geeft aanleiding tot correcties op de metingen. De spoelen zijn gewikkeld van tien in elkaar gevlochten draden, waardoor bereikt wordt dat de wikkelingen van een decade onderling binnen 0,01% gelijk zijn. Die van verschillen-

de decaden zijn bij lage frequenties onderling binnen 0,1% goed. Het vlechten van de draden heeft echter grote parasitaire capaciteiten ten gevolge. De invloed van deze parallelcapaciteiten kan berekend worden aan de hand van het vereenvoudigde vervangingsschema in figuur 6 (vgl. H a r t s h o r n (4)). Hierin

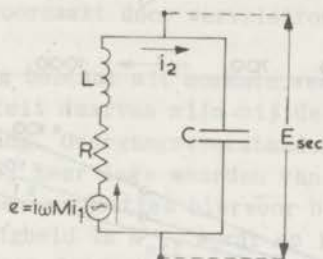


Fig. 6. Vervangingsschema

zijn L en C zelfinductie en parasitaire capaciteit van de secundaire spoel; R is de weerstand daarvan, vermeerderd met de getransformeerde weerstand van de primaire keten, die zuiver ohms verondersteld wordt. Uit de tweede wet van Kirchoff volgt:

$$\frac{E_{sec}}{i\omega M_2 i_1} = \frac{1 - \omega^2 LC - i\omega RC}{(1 - \omega^2 LC)^2 + \omega^2 R^2 C^2} \quad (3-05).$$

Het reële deel van $E_{sec}/i\omega M_2 i_1$ neemt dus toe met stijgende frequentie. Dit kan worden weergegeven door een schijnbare stijging van M_2 , die bij niet te hoge frequenties in goede benadering gegeven wordt door

$$M_2(\omega) = M_2(0)/(1 - \omega^2 LC) \quad (3-06a).$$

Tegelijkertijd treedt een fasedraaiing op, waarvoor geldt:

$$\text{tg } \delta = \omega RC/(1 - \omega^2 LC) \quad (3-06b).$$

De resultaten van metingen met behulp van een als ideaal te beschouwen standaard van wederkerige inductie zijn in figuur 7 weergegeven. Aan (3-06a) blijkt goed voldaan te zijn, aan (3-06b) niet. Deze discrepantie zou verklaard kunnen worden, door aan te

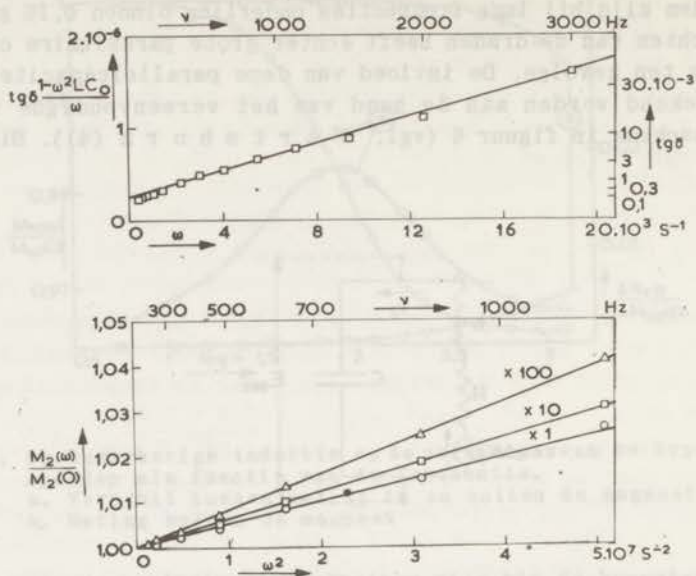


Fig. 7. De fouten van de brugspoelen.

nemen dat in de parasitaire capaciteiten verliezen optreden die het karakter van diëlectrische hystereseverliezen zouden hebben. Met $C = C_0(1 - i \operatorname{tg} \phi)$ gaan de formules (3-06) over in

$$M_2(\omega) \approx M_2(0) / (1 - \omega^2 LC_0 + \omega RC_0 \operatorname{tg} \phi)$$

en

$$\operatorname{tg} \delta \approx \frac{\omega RC_0 + \omega^2 LC_0 \operatorname{tg} \phi}{1 - \omega^2 LC_0 + \omega RC_0 \operatorname{tg} \phi} \quad (3-07).$$

Met een resonantiefrequentie van 6400 Hz, $RC_0 = 0,20 \times 10^{-6}$ sec en $\operatorname{tg} \phi = 0,14$ blijken de metingen aan enkele tientallen windingen bevredigend beschreven te kunnen worden, zie figuur 7. De verlieshoek ϕ van het diëlectricum zou onafhankelijk van de frequentie ongeveer 8° moeten zijn, een waarde die bv. in condensatoren met gearaffineerd papier als diëlectricum bij audiofrequenties inderdaad wel voorkomt. Vergelijking van de decaden onderling leert, dat hun resonantiefrequenties weinig verschillen; voor de honderdtallen windingen is $\nu_0 = 5500$ Hz, voor de tientallen 6400 Hz, voor eenheden en tiende windingen 7000 Hz. Dat deze waarden niet verder uiteen liggen, moet waarschijnlijk aan de vaste inductieve koppeling tussen de verschillende kringen

toegeschreven worden. Door de bestaande verschillen in resonantiefrequentie hangen de grootteverhoudingen tussen de decaden van de frequentie af. Elke decade afzonderlijk moet dus gecorrigeerd worden. Deze correcties bedragen maximaal 1½% bij 1135 Hz en zijn steeds aangebracht. Voor de fasedraaiing δ is in het algemeen geen correctie aangebracht, aangezien de grootste optredende waarde, $\text{tg } \delta = 0,0058$ bij 1135 Hz, nog zeer klein is. Ook op de variometer worden correcties aangebracht; deze worden hoofdzakelijk veroorzaakt door wervelstromen.

De R_{eff} -schakeling bestaat uit normale weerstandsbanken. Zelfinductie en capaciteit daarvan zijn bij de gebruikte frequenties nog niet van belang. Overgangsweerstanden kunnen soms merkbare effecten geven bij zeer lage waarden van R_{eff} . Door ijking met gelijkstroom worden correcties hiervoor bepaald. De zo bereikte absolute nauwkeurigheid in R_{eff} wordt op 1% geschat, de relatieve nauwkeurigheid op 0,1%. Voor de bepaling van $\%''/\%_0$ is ook de nauwkeurigheid van de frequentie van belang. Door ijking is vastgesteld dat de frequentie binnen 0,3% de ingestelde waarde heeft, terwijl de instelnaauwkeurigheid 0,1% is.

Toevallige fouten. Bij de gebruikte meetstroom van 100 mA en bij frequenties boven 3 Hz kan de meetbrug worden gecompenseerd met een nauwkeurigheid van enkele schaaldelen van de variometer ($\approx 3 \times 10^{-9}$ Henry) respectievelijk een onderdeel van $1 \mu\Omega$. Dit komt overeen met een spanningsgevoeligheid van ongeveer 10^{-8} V bij 3 Hz. Bij lagere frequenties is de instelnaauwkeurigheid wat minder, doordat fluctuatievervalsingen (ruis) de maximale spanningsgevoeligheid tot ongeveer 10^{-8} V beperken en de spanning per schaaldeel evenredig met de frequentie is.

Hoge eisen worden gesteld aan de constantheid van het magneetveld waarin de kryostaatspoelen zich bevinden. Uit het feit dat een veldvariatie van 0,1 Oe/sec in een windingsoppervlak van 10 cm^2 al een spanning van 10^{-8} V induceert, blijkt hoe gevoelig de metingen voor dergelijke veldveranderingen zijn. Ofschoon een compensatiespoel voor deze storingen in de schakeling is opgenomen, wordt de meetnaauwkeurigheid in hoge velden vaak slechter dan hierboven opgegeven is. Dit geldt vooral bij lage frequenties, enerzijds omdat daar de vereiste spanningsgevoeligheid het grootst is, anderzijds omdat de kleine bandbreedte van het versterkte frequentiegebied een lange insteltijd van de detectie-apparatuur veroorzaakt en iedere storing dus lang nawerkt. Vergroting van de bandbreedte zou weliswaar de insteltijd verkorten,

maar tegelijkertijd zou ook het frequentiespectrum van effectief werkzame storende spanningen verbreed worden, zodat op deze wijze geen verbetering te bereiken is.

Als laatste foutenbron zij nog genoemd de bepaling van de constante w_0 van de lege spoelen (vgl. formule 3-02). Een directe meting geeft niet voldoende nauwkeurigheid, daar de waarde van w_0 niet geheel reproduceerbaar is. In het algemeen wordt w_0 verkregen door de in uitwendig veld $H_c = 0$ gemeten $w(0)$ te extrapoleren naar zeer hoge temperaturen. Dit kan met voldoende nauwkeurigheid gebeuren, als de statische susceptibiliteit de wet van Curie of Curie-Weiss volgt. Een controle op de gevonden w_0 wordt verkregen, door de bij voldoende hoge frequentie gemeten adiabatische susceptibiliteit te extrapoleren naar zeer grote magneetvelden, waarvoor meestal $\chi_{ad} \rightarrow 0$. Met deze beide methoden ter bepaling van w_0 wordt een eventueel aanwezige, van de temperatuur onafhankelijke bijdrage aan de susceptibiliteit niet gevonden. Een derde methode om w_0 te bepalen, tenslotte, is vergelijking met op andere wijze verkregen waarden van de susceptibiliteit. De onnauwkeurigheid in w_0 is meestal van de orde van 1/100 winding.

De kleinste susceptibiliteit waarbij nog voldoende nauwkeurige metingen mogelijk zijn (met een nauwkeurigheid van enkele procenten van χ_0), wordt bepaald door de onzekerheden ten gevolge van de genoemde fouten en correcties. De grens kan ongeveer gesteld worden op een waarde van de statische susceptibiliteit, overeenkomend met 1/10 winding van de meetbrug. In de gebruikte kryo-staatspoelen is dit een volumesusceptibiliteit van circa 2×10^{-5} c.g.s. bij een vulfactor $f = 0,20$. Ter vergelijking diene de volumesusceptibiliteit van een stof met een vrije spin ($S = \frac{1}{2}$, $g = 2$) per molecuul, met een moleculairgewicht $M = 500$ en een dichtheid $\rho = 2$ gram/cm³. Deze bedraagt $\chi_v = 1,50 \times 10^{-3}/T$ c.g.s. en ligt dus bij vloeibare waterstoftemperaturen nog een factor vier boven de aangegeven grens.

2. De meting van lange relaxatietijden

Gelijkstroommethode. Laat men door de primaire keten van de boven beschreven opstelling in plaats van een wisselstroom, een gelijkstroom i_0 lopen, dan ontstaat ter plaatse van het zout een extra magneetveld ΔH_c evenwijdig aan het constante veld H_c van de magneet. Bij plotseling inschakelen van de stroom i_0 zal de magnetisatie M van het zout vrijwel instantaan veranderen met een be-

drag $\Delta M(0) = \chi_{ad} \Delta H_c$ en vervolgens, als men aanneemt dat een scherp bepaalde relaxatietijd een goede beschrijving van het verschijnsel geeft, exponentieel naar de evenwichtswaarde $\chi_0(H_c + \Delta H_c)$ naderen:

$$\Delta M(t) = \chi_{ad} \Delta H_c + (\chi_0 - \chi_{ad}) \Delta H_c (1 - \exp - t/\tau) \quad (3-08).$$

In de secundaire spoel van de kryostaat treedt daarbij een inductiespanning op. Evenals bij de wisselstroommeting zal deze bestaan uit een gedeelte afkomstig van de lege spoel plus een deel dat door de aanwezigheid van het zout veroorzaakt wordt. Daar de geometrische gegevens dezelfde zijn in beide gevallen, levert de berekening van de inductiespanning een resultaat waarin de constanten identiek zijn met die in formule (3-01):

$$E_{ind} = M_{10} (1 + 4\pi f \chi_{ad}) \frac{di_0}{dt} + 4\pi f M_{10} i_0 (\chi_0 - \chi_{ad}) \frac{d}{dt} (1 - \exp - t/\tau) \quad (3-09).$$

Het eerste stuk hiervan is een snelle spanningsstoot; deze kan gecompenseerd worden met een analoge stoot uit de secundaire tegenspoel en de brugspoelen. Het tweede gedeelte van (3-09) is

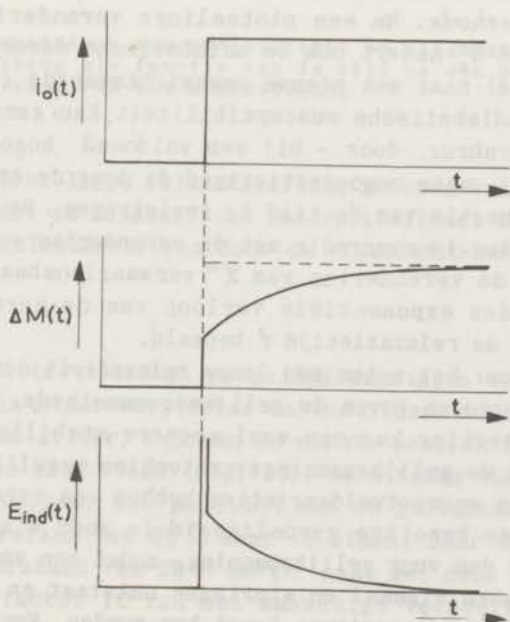


Fig. 8. Magnetisatie en inductiespanning als functie van de tijd na een plotselinge verandering van het magneetveld.

een met de tijd exponentieel afnemende spanning (vgl. fig. 8). Door deze te registreren kan men de relaxatietijd τ bepalen. Om een schatting te krijgen van de grootte van de te registreren spanningen, nemen we aan dat $\chi_0 - \chi_{ad}$ overeenkomt met één winding van de meetbrug, dus $4\pi f M_{10}(\chi_0 - \chi_{ad}) = 3 \mu H$. Met $i_0 = 0,2$ A wordt het tweede stuk van (3-09) in dat geval $(0,6/\tau) \exp -t/\tau \mu V$; met een relaxatietijd τ van 1 seconde dus spanningen van enkele tiende microvolts. Deze spanningen zijn te klein om rechtstreeks gemeten te kunnen worden met een galvanometer met korte slingertijd. Ze worden dus eerst versterkt met de reeds genoemde Perkin Elmer gelijkspanningsversterker en pas daarna geregistreerd. De bereikbare gevoeligheid wordt dan weer enkele malen 10^{-8} volt. De belangrijkste storingen worden veroorzaakt door fluctuaties in het magneetveld H_c en in thermospanningen die in de secundaire keten optreden. Relaxatietijden τ langer dan enkele seconden kunnen dientengevolge slechts behoorlijk gemeten worden in gevallen waarin $\chi_0 - \chi_{ad}$ met verscheidene windingen overeenkomt. Uit formule (3-08) volgt, dat de gelijkstroommethode het best werkt in betrekkelijk hoge magneetvelden, waar het verschil $\chi_0 - \chi_{ad}$ vergelijkbaar wordt met χ_0 .

Wisselstroommethode. Na een plotselinge verandering van het magnetisch veld H_c nadert ook de adiabatische susceptibiliteit χ_{ad} exponentieel naar een nieuwe evenwichtswaarde (vgl. hoofdstuk II). De adiabatische susceptibiliteit kan gemeten worden met de Hartshornbrug, door - bij een voldoende hoge frequentie ($\nu \gg 1$) - bij vaste compensatiestand de door de brug afgegeven spanning als functie van de tijd te registreren. De verandering van deze spanning is evenredig met de verandering van χ_{ad} (vgl. fig. 4), mits de verandering van χ'' verwaarloosbaar klein is. Uit het gevonden exponentiële verloop van de geregistreerde spanning wordt de relaxatietijd τ bepaald.

Deze methode voor het meten van lange relaxatietijden heeft verschillende voordelen boven de gelijkstroommethode. Met wisselspanningsversterking kan een veel grotere stabiliteit bereikt worden dan met de gelijkspanningsversterking mogelijk is. Thermospanningen en magneetveldvariaties hebben een verwaarloosbare invloed. Ook de bereikte gevoeligheid is voor wisselspanning relatief hoger dan voor gelijkspanning, zodat een veel gunstiger verhouding tussen signaal en storingen ontstaat en de maximale nauwkeurigheid van de meetbrug benut kan worden. Een principieel voordeel van de wisselstroommethode is, dat de spanningen onafhankelijk zijn van de grootte van de relaxatietijd τ , zodat prac-

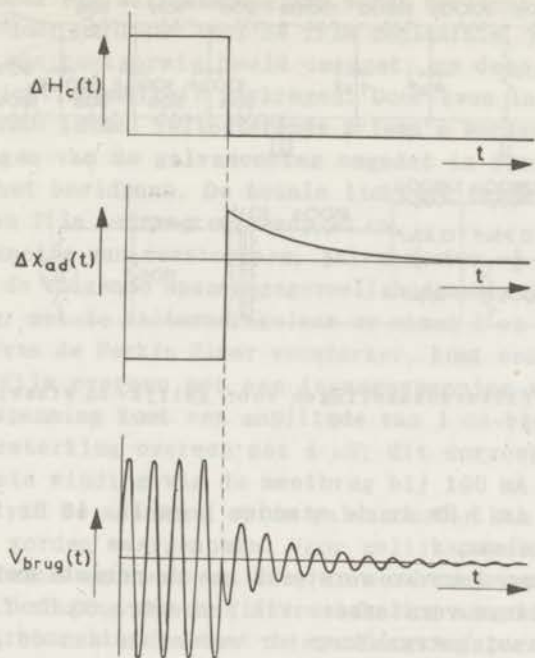


Fig. 9. Adiabatische susceptibiliteit en uitgangsspanning van de meetbrug als functie van de tijd na een plotselinge verandering van het magneetveld.

tisch onbepert lange relaxatietijden gemeten kunnen worden. Een nadeel is, dat de adiabatische susceptibiliteit in hoge magneetvelden tot nul nadert, waardoor de wisselstroommethode onbruikbaar wordt.

Experimentele uitvoering. De gelijkspanningen worden versterkt met de Perkin Elmer versterker en vervolgens afgevlakt door een vijfvoudig RC-filter, waarvan de eerste secties tevens als verzwakkers zijn uitgevoerd (fig. 10). De uitgang van dit filter is zodanig ontworpen, dat parallel aan de galvanometer de juiste dempingsweerstand van 80Ω komt te staan. Daar de galvanometer zelf een weerstand van 20Ω heeft, gaat met deze aanpassing ongeveer een factor 10 van het aanwezige versterkingsoverschot verloren. Van het gehele filter bedraagt de verzwakkingsfactor V_{in}/V_{galv} voor gelijkspanning in de standen I, II en III van de schakelaar respectievelijk 2500 x, 250 x en 25 x. De doorgelaten

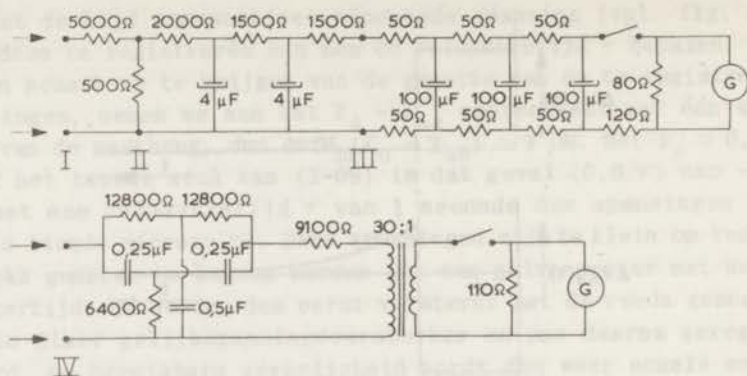


Fig. 10. De filterschakelingen voor gelijk- en wisselspanningsmethode.

bandbreedte is 3 Hz in de standen I en II, 10 Hz in stand III van de schakelaar.

Wisselspanningen worden versterkt met de normale audioversterker en de selectieve versterker. Via een extra 50 Hz-filter en een 30 : 1 aanpassingstransformator worden ze aan de galvanometer toegevoerd. Ook in dit geval is de aanpassing een compromis tussen de juiste demping van de galvanometer en de gunstigste energieoverdracht.

Zowel voor wisselstroom als voor gelijkstroom wordt een Kipp „Stylo” galvanometer (type A 81) gebruikt. Deze heeft ongedempt een slingertijd van 1/120 seconde, een inwendige weerstand van 20 Ω en is kritisch gedempt bij een uitwendige weerstand van 80 Ω . Zijn kritische spanningsgevoeligheid voor gelijkspanning en voor wisselspanning tot ongeveer 120 Hz bedraagt 10^{-5} V/mrad. Voor wisselspanningen met een frequentie boven 120 Hz neemt de gevoeligheid ongeveer omgekeerd evenredig met de frequentie af; aangezien de spanning per winding van de meetbrug echter evenredig met de frequentie toeneemt, kan de galvanometer ook boven 120 Hz gebruikt worden. In de praktijk blijkt de gevoeligheid van de gehele apparatuur het grootst te zijn bij 227 Hz. Bij deze frequentie zijn de wisselstroommetingen dan ook steeds verricht.

De galvanometeruitslagen worden fotografisch geregistreerd met een Southern oscillograafcamera. In deze camera kan een 7 cm brede strook fotografisch papier door een motor eenparig worden voortbewogen in horizontale richting. De snelheid is regelbaar tussen 2 en 30 cm/sec. De galvanometerlens ontwerpt via het galvanometerspiegeltje (2 x 0,5 mm) in het filmvlak een beeld van een

spleet die door een wolfraambooglamp wordt verlicht. Het spleetbeeld wordt door een dicht voor de film geplaatste, sterke cilindrelens in een puntvormig beeld omgezet; op deze wijze wordt voldoende lichtintensiteit verkregen. Door twee in de stralengang geplaatste totaal reflecterende prisma's worden de horizontale uitslagen van de galvanometer omgezet in verticale bewegingen van het beeldpunt. De totale lichtweg tussen galvanometerspiegel en film bedraagt ongeveer 30 cm.

Met de combinatie van versterkers, galvanometer en optisch systeem worden de volgende spanningsgevoeligheden bereikt: voor gelijkspanning, met de filterschakelaar op stand I en met maximale versterking van de Perkin Elmer versterker, komt een uitslag van 1 cm op de film overeen met een ingangsspanning van $0,03 \mu\text{V}$. Voor wisselspanning komt een amplitude van 1 cm bij 227 Hz met maximale versterking overeen met $4 \mu\text{V}$; dit correspondeert met een honderdste winding van de meetbrug bij 100 mA meetstroom. Het verloop van de spanning op de galvanometer kan tijdens het registreren worden waargenomen. Voor gelijkspanningen gebeurt dit met een microampèremeter, die, in serie met een weerstand, parallel aan de ingang van de filterschakeling aangesloten wordt. Bij wisselstroommetingen staat de oscillograaf parallel aan de filteringang.

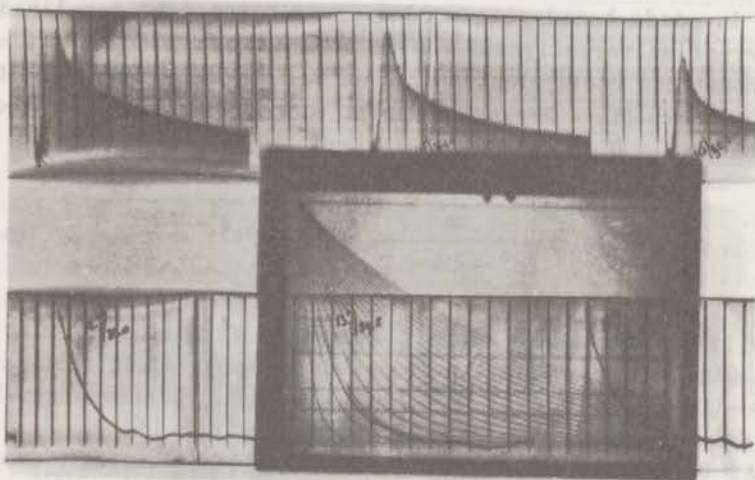


Fig. 11. Enkele opnamen met de wisselstroommethode (boven) en met de gelijkstroommethode (beneden). Op de glasplaat zijn een aantal exponentiële krommen aangebracht.

Tijdens het registreren van de galvanometeruitslag worden op de film tijdsignalen aangebracht. Daartoe wordt een tweede verlichte spleet met behulp van een condensor, een totaal reflecterend prisma en de cilinderlens op de film afgebeeld. Tussen lamp en spleet wordt een schijf met vijf spleetvormige openingen één keer per seconde rondgedraaid door een synchronomotortje met vertraging. Op deze manier ontstaan vijf strepen per seconde op de film. Eventuele onregelmatigheden in de voortbeweging van de film kunnen nu worden geëlimineerd door het geregistreerde verloop van het signaal op grafiekenpapier over te brengen. De bepaling van de relaxatietijd τ blijkt het nauwkeurigst te gebeuren, door de verkregen kromme te vergelijken met een fotografische plaat waarop een schaar exponentiële krommen is aangebracht (fig. 11). In deze krommen is een correctie verwerkt voor het niet lineaire verband tussen ingangsspanning en uitslag op de film.

Fouten. Versterkers, filters en galvanometer kunnen niet onbeperkt snel reageren op plotseling veranderende gelijk- of wisselspanningen. De wijze waarop de metingen worden beïnvloed door de traagheid van een meetinstrument volgt uit het verband tussen het ingangssignaal $F(t)$ en het uitgangssignaal $\phi(t)$. Ziet men af van niet lineaire verschijnselen, dan kan dit verband vaak in goede benadering worden weergegeven door een lineaire differentiaalvergelijking van de vorm $I\phi + D\dot{\phi} + C\ddot{\phi} - F(t) = 0$, met constante coëfficiënten I , D en C . Is $F(t) = 0$ voor $t < 0$ en $F(t) = a \exp(i\omega - 1/\tau)t = a \exp pt$ voor $t > 0$, dan geldt voor $t > 0$ en $\phi(0) = 0$ de oplossing

$$\phi(t) = \frac{a}{Ip^2 + Dp + C} (e^{pt} - e^{p_0 t}) \quad (3-10)$$

Deze is te beschouwen als een gedwongen signaal evenredig met $F(t)$ plus een daar op gesuperponeerde gedempte eigentrilling met $p_0 = -D/2I + \sqrt{(D^2/4I^2 - C/I)} = -1/\tau_0 + i\omega_0$. In twee gevallen kan deze oplossing vereenvoudigd worden:

a) $\omega = 0$ (gelijkspanning), $D^2 = 4IC$ (kritische demping). Daarbij is $\omega_0 = 0$ en de oplossing wordt

$$\phi(t) = \frac{a/I}{(1/\tau + 1/\tau_0)^2} (e^{-t/\tau} - e^{-t/\tau_0}) \quad (3-10a)$$

b) $\omega = \omega_0$ (resonantie), $D^2 \ll 4IC$ (geringe demping). Daarbij is $\omega \approx \sqrt{C/I}$ en als $\omega \gg 1/\tau$ wordt

$$\phi(t) \approx \frac{\alpha/I}{2i\omega(1/\tau_0 - 1/\tau)} (e^{-t/\tau} - e^{-t/\tau_0}) e^{i\omega t} \quad (3-10b).$$

In beide gevallen wordt dus op het te meten signaal met relaxatietijd τ een analoog, exponentieel verlopend instelverschijnsel met relaxatietijd τ_0 gesuperponeerd. Nauwkeurige metingen zijn slechts mogelijk, als τ minstens enkele malen de insteltijd τ_0 is; in dat geval kan voor het instelverschijnsel gemakkelijk worden gecorrigeerd.

De insteltijd τ_0 wordt bepaald door de eigenschappen van de apparatuur. Een schatting van de insteltijd kan men verkrijgen uit de frequentiekaracteristiek. Deze is gemeten, door op de versterkingang een wisselspanning van constante amplitude en variabele frequentie $\nu = \omega/2\pi$ te zetten en de (stationnaire) amplitude $\phi(\nu)$ van de galvanometeruitslag te bepalen als functie van de frequentie. Men krijgt dan voor de gelijk- en de wisselstroomschakeling karakteristieken als geschetst in figuur 12. Tussen de in deze figuur gedefinieerde bandbreedte $\Delta\nu$ en de in-

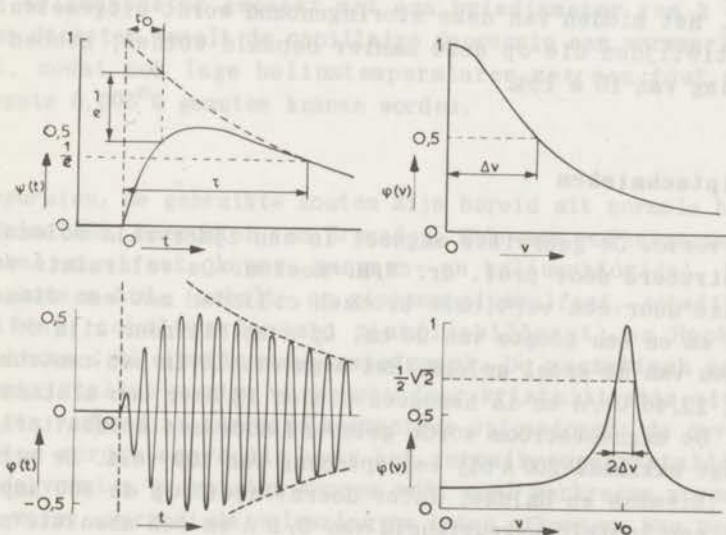


Fig. 12. Insteltijd en bandbreedte bij gelijk- en wisselstroommethode.

steltijd τ_0 volgt uit de boven gegeven beschouwing in de gevallen a) en b) het verband

$$\tau_0 \Delta\nu = 1/2\pi \quad (3-11).$$

Voor $\Delta\nu$ wordt voor de gelijkstroomschakeling (filterschakelaar op I) een waarde van 1,8 Hz gevonden, corresponderend met een insteltijd $\tau_0 = 1/10$ seconde. De bandbreedte wordt hier in hoofdzaak bepaald door de Perkin Elmer versterker. Bij de wisselstroomschakeling beperkt de selectieve versterker de bandbreedte tot 18 Hz, wat overeenkomt met een insteltijd van 1/100 seconde. De effectieve insteltijd is in dit geval echter iets langer, daar de audioversterker ongeveer 1/30 seconde nodig heeft om zich te herstellen van de gelijkstroomstoot die door het veranderen van het magneetveld in de secundaire spoel wordt opgewekt. Als gevolg van de insteltijd van de meetapparatuur zijn de kortste relaxatietijden die fotografisch gemeten kunnen worden ongeveer 1/5 seconde. De nauwkeurigheid waarmee de relaxatietijden bepaald worden, wordt verder voornamelijk begrensd door de meegeregistreerde storingen (50 Hz, fluctuaties in magneetveld en thermospanningen, ruis). Daardoor ontstaat op de film niet een strakke lijn, maar een min of meer onregelmatige slingering met een amplitude die, afhankelijk van de versterking, 1 tot 5 mm bedraagt. Het midden van deze storingenband wordt uitgemeten. De relaxatietijden die op deze manier bepaald worden, hebben een spreiding van 10 à 15%.

3. Hulptechnieken

Magneetveld. De gebruikte magneet is een ijzervrije solenoïde, geconstrueerd door prof. dr. W.H. Keesom. De veldruimte wordt begrensd door een verticale bronzen cilinder met een diameter van 13 cm en een hoogte van 90 cm. Op deze cilinder zijn de wikkelingen van de spoel gelegd. Het magneetveld in het centrum bedraagt 22,46 Oe/A en is homogeen binnen 1% over een afstand van 25 cm. De magneetstroom wordt geleverd door een accubatterij en bedraagt maximaal 200 A bij een spanning van 130 volt. De stroommeter (Siemens en Halske, later Goerz) heeft op de 300 ampere-schaal een instelnaauwkeurigheid van 0,1 A en een absolute nauwkeurigheid van 0,5 A, overeenkomend met resp. 2 en 10 Oersted. Binnen de bronzen cilinder staat een cilinder van Celleron (binnendiameter 10 cm) waarop een 40 cm lange spoel van 1800 windingen 1 mm dik koperdraad gelegd is. Door in deze spoel een ge-

lijkstroom van maximaal 2,5 A in, uit of om te schakelen worden de vrijwel instantane magneetveldveranderingen bereikt, die nodig zijn voor het meten van lange relaxatietijden met de wisselstroommethode. Het veld van deze hulpspoel is binnen 1% homogeen over een lengte van 15 cm en heeft in het midden een waarde van 53,6 Oe/A. Op de Celleron drager is ook nog een spoel van 36 windingen gelegd, die gebruikt wordt om via een potentiometer de inductiespanningen ten gevolge van magneetveldfluctuaties te compenseren.

Temperatuur. Het zout bevindt zich bij de metingen in een Dewar-glas, gevuld met een koelvloeistof (meestal vloeibaar helium of vloeibare waterstof). De temperatuur hiervan wordt bepaald uit de druk van de verzadigde damp. Voor het temperatuurgebied van vloeibaar helium wordt gebruik gemaakt van de als T_{L55} bekend staande dampspanningstabel (5), voor het waterstofgebied van de door Keesom, Bijl en mej. van der Horst (6) gegeven temperatuur-dampspanningsrelatie. De afwijkingen tussen deze temperatuurschalen en nieuwere gegevens (T_{58} , (7)) zijn voor onze metingen, op een enkele uitzondering na, nergens van belang. De dampdruk wordt boven aan de kryostaatkap gemeten met kwikmanometer en kathetometer. Voor drukken beneden 5 cm kwik is een korte gesloten kwikmanometer gemaakt met een buisdiameter van 2 cm; bij deze diameter speelt de capillaire depressie een verwaarloosbare rol, zodat ook lage heliumtemperaturen met een fout van ten hoogste $0,005^{\circ}\text{K}$ gemeten kunnen worden.

Preparaten. De gebruikte zouten zijn bereid uit normale handelschemicaliën, betrokken van Brocades, Stheeman en Pharmacia (zinken kaliumsulfaat, koper- mangaan- en kaliumchloride), British Drughouses Ltd. (cobalt- en zinkammoniumsulfaat, cobaltkaliumsulfaat, cobaltcarbonaat, zinkfluosilicaat) en Hopkin and Williams (siliciumfluorwaterstofzuur). De magnetisch verdunde mengkristallen worden verkregen door kristallisatie uit in de juiste verhouding gemengde verzadigde oplossingen; de onverdunde zouten worden eenvoudig voor het gebruik omgekristalliseerd. Poedervormige preparaten kunnen vrij snel verkregen worden door een warme, verzadigde oplossing te laten afkoelen. Van het aldus verkregen poeder worden doorzichtige, regelmatig gevormde kristalletjes van 1 à 2 mm grootte gebruikt. Eenkristallen worden gemaakt, door een verzadigde oplossing bij een temperatuur van ongeveer 30°C langzaam aan de lucht te laten verdampen. Aan

dunne nylondraden opgehangen entkristalletjes groeien hierbij in enkele weken uit tot meestal regelmatig gevormde, homogene eenkristallen waarvan de beste gebruikt worden. In sommige gevallen is de mengverhouding van de zouten in oplossing en mengkristal verschillend, zodat tijdens de verdamping de mengverhouding zou kunnen veranderen. Van dit verschijnsel is bij de gebruikte stoffen geen last ondervonden; door met veel oplossing te werken wordt de mogelijke invloed van de concentratieverandering bovendien beperkt. Soms, met name bij magnetisch verdunde zouten, werden zo grote kristallen gebruikt, dat het nodig was ze cilindrisch af te slijpen. Dit werd uitgevoerd in de glasslijperij van het laboratorium.

L I T E R A T U U R

- 1) L. Hartshorn, Journ. Sci. Instr. **2** (1925) 145.
- 2) L.C. van der Marel, Proefschrift Leiden 1958.
- 3) D. de Klerk en R.P. Hudson, Journ. Res. nat. Bur. of Stand. **53** (1954) 173.
- 4) L. Hartshorn, Proc. Phys. Soc. **38** (1926) 302.
- 5) H. van Dijken M. Durieux, Helium vapour pressure scale T_L 55; Physica **24** (1958) 1; Comm. Suppl. No. 113c.
- 6) W.H. Keesom, A. Bijl and Miss H. van der Horst, Proc. Kon. Acad. Amsterdam **34** (1931) 1223; Comm. No. 217a.
- 7) F.H. Varekamp en J.J.M. Beenakker, Physica **25** (1959) 889; Comm. No. 316c.

HOOFDSTUK IV

DE METINGEN AAN KOPER- EN MANGAANZOUTEN

De verrichte experimenten kunnen worden verdeeld in twee groepen. Tot de eerste groep behoren de metingen aan drie zouten waarin betrekkelijk sterke wisselwerkingen tussen de magnetische ionen bestaan: koperchloride, mangaanchloride en koperkaliumchloride. In de beide eerstgenoemde stoffen wordt in het temperatuurgebied van vloeibaar helium een antiferromagnetisch gedrag gevonden; in koperkaliumchloride heeft de wisselwerking een in hoofdzaak ferromagnetisch karakter. De tweede groep experimenten omvat de metingen aan een aantal cobaltzouten. Deze zouten vertonen bij heliumtemperaturen een zuiver paramagnetisch gedrag.

1. Koperchloride. Gehydrateerd koperchloride, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, heeft een rhombisch bipyramidale kristalstructuur, met twee koperionen per eenheidscel. De assenverhouding is 0,9179:1:0,4627 (1), (2). In 1951 suggereerde P o u l i s (3) dat deze stof in het temperatuurgebied van vloeibaar helium antiferromagnetisch zou zijn. Door verdere metingen met behulp van protonresonantie (P o u l i s en H a r d e m a n (4), (5)), bepalingen van de magnetisatiekrommen (V a n d e n H a n d e l, G i j s m a n en P o u l i s (6)) en soortelijke warmtemetingen (F r i e d b e r g (7)) werd deze suggestie bevestigd. Beneden een overgangstemperatuur T_N van ongeveer $4,3^\circ\text{K}$ werd gevonden, dat de magnetisatie langs de kristallografische b- en c-as vrijwel onafhankelijk van de temperatuur wordt. De magnetisatie langs de a-as neemt in lage velden sterk af bij dalende temperatuur; bij een bepaalde drempelwaarde H_d van het magneetveld stijgt de magnetisatie langs de a-as echter plotseling tot een eveneens van de temperatuur nagenoeg onafhankelijke waarde. Het drempelveld H_d is een stijgende functie van de temperatuur en ligt tussen 6500 en 8500 Oe. In de soortelijke warmte treedt een scherpe piek op bij $T = 4,31^\circ\text{K}$. Uit de kernresonantiemetingen volgt $T_N = 4,33^\circ\text{K}$ bij $H = 0$. Bij hogere temperaturen volgt de magnetisatie een Curie-Weisswet met $\theta = -5^\circ\text{K}$; de Curieconstante is enigszins anisotroop.

De gevonden verschijnselen stemmen in grote trekken overeen met wat de theorie van het antiferromagnetisme doet verwachten. De koperionen kunnen verdeeld worden in twee subroosters, die bene-

den T_N in tegengestelde richting spontaan gemagnetiseerd zijn. De voorkeursrichting is de a-as. Als een veld langs de a-as boven de drempelwaarde H_d komt, klappen de spontane magnetisaties naar de b-as om. In afwijking van de theorie treedt echter geen maximum in de magnetisatie op bij $4,33^\circ\text{K}$. Deze discrepantie, en de moeilijkheid om bij lage veldsterkte nauwkeurige magnetisatiemetingen te doen, waren in begin 1953 aanleiding tot de eerste metingen met de Hartshornbrug aan poedervormig koperchloride bij veld nul.

Poedermetingen. Tussen $1,2$ en $4,8^\circ\text{K}$ en bij waterstoftemperaturen ($14 - 20^\circ\text{K}$) werd de susceptibiliteit van een poeder van $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bepaald bij $H_c = 0$, met een wisselveld van ongeveer 5 Oe bij 175 Hz. De waterstofmetingen kunnen binnen de waarnemingsnauwkeurigheid beschreven worden met een Curie-Weiss-wet waarin

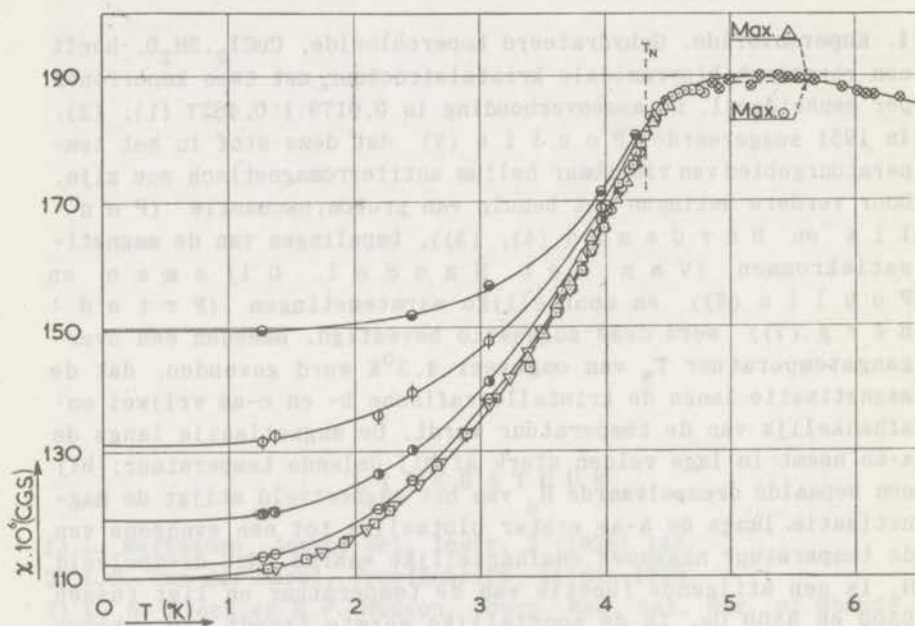


Fig. 1. De poedersusceptibiliteit van koperchloride als functie van de temperatuur.

- | | | | | | |
|---|---|---|---|---|------------------------------|
| □ | △ | ⊗ | ○ | ▽ | metingen bij $H_c = 0$ |
| ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | metingen bij $H_c = 1125$ Oe |
| ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | metingen bij $H_c = 2250$ Oe |
| ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | metingen bij $H_c = 3375$ Oe |
| ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | metingen bij $H_c = 4500$ Oe |

$\theta = -4 \pm 1^\circ\text{K}$. De metingen in het heliumgebied zijn weergegeven in fig. 1. Slechts een onduidelijk maximum werd gevonden, vlak bij de hoogste in een bad van vloeibaar helium bereikbare temperatuur. Tijdens het opwarmen van de kryostaat na afloop van de meting werd een nog iets hogere maximumwaarde gevonden (stippellijnen in fig. 1). De bijbehorende temperatuur kon echter niet worden bepaald. Duidelijker conclusies konden worden getrokken uit een gecombineerde meting van susceptibiliteit en soortelijke warmte, waarbij het zout zich bevond in een glazen calorimeter met stookweerstand en fosforbronsthermometer. Om de buitenmantel van de calorimeter was een spoel gewikkeld, waarvan de zelfinductie werd bepaald met de ons welwillend ter beschikking gestelde Andersonbrug van dr. H. van Dijk. Deze meting leverde een soortelijke warmte-maximum bij $4,38^\circ\text{K}$; uit de zelfinductiemetingen kon de susceptibiliteit bepaald worden tot $6,3^\circ\text{K}$. Deze vertoont een vlak maximum bij ongeveer $5,2^\circ\text{K}$. Ook deze metingen zijn weergegeven in fig. 1. De absolute waarden in deze figuur zijn aangepast aan de metingen van *V a n d e n H a n d e l*, *G i j s m a n* en *P o u l i s* (6) bij $4,13^\circ\text{K}$ en bij de laagste temperatuur.

Wanneer een constant magneetveld wordt aangezet, blijkt beneden T_N de susceptibiliteit van het poeder te stijgen (fig. 1). De stijging is voor velden tot 4500 Oe binnen de meetnauwkeurigheid evenredig met het kwadraat van de veldsterkte.

Relaxatieverschijnselen konden in het koperchloride niet aangetoond worden. Een schatting op grond van gegevens over de soortelijke warmte (7) en de susceptibiliteit (6) leert, dat het verschil tussen χ_0 en χ_{ad} in het gunstigste geval waarschijnlijk nog beneden de grens van de waarnemingsnauwkeurigheid zou liggen.

Eenkristalmetingen. Een beperkte serie metingen is gedaan aan een door ons door dr. N.J. Poulis ter beschikking gesteld eenkristal van koperchloride. Dit kristal bleek echter een paramagnetische verontreiniging te bevatten. De metingen met het wisselveld langs de b-as werden hierdoor vrijwel onbruikbaar. Die langs de a-as, gecorrigeerd met een bedrag omgekeerd evenredig met de temperatuur, zijn in fig. 2 weergegeven. Ter controle is de susceptibiliteit χ_a langs de a-as berekend uit de gemeten poedersusceptibiliteit χ_p . Hierbij is gebruik gemaakt van de betrekking $\chi_p = (\chi_a + \chi_b + \chi_c)/3$ en van de uit de metingen van *V a n d e n H a n d e l*, *G i j s m a n* en *P o u l i s* (6) berekende waarden van χ_b en χ_c . Deze berekende χ_a is eveneens in fig. 2 aangegeven, evenals de waarden van χ_a en χ_b volgens (6). De verschillende waarden blijken onderling redelijk overeen te stemmen.

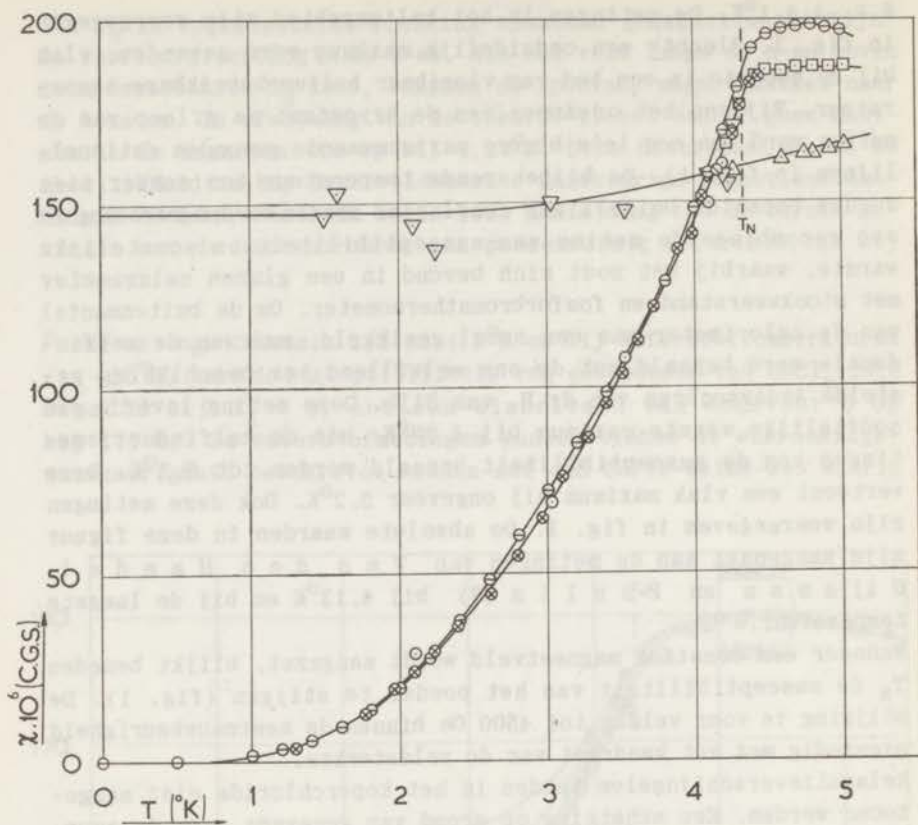


Fig. 2. De susceptibiliteit van een koperchloride-eenkristal als functie van de temperatuur.

⊗ metingen van χ_a bij $H_c = 0$

○, □ χ_a volgens Van den Handel, Gijsman en Poulis

▽, △ χ_b volgens Van den Handel, Gijsman en Poulis

⊖ berekende χ_a (zie tekst)

Ook hier wordt bij $4,33^{\circ}\text{K}$ geen maximum in de susceptibiliteit gevonden.

2. Mangaanchloride. Mangaanchloride, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, heeft een monoklien prismatische kristalstructuur, met vier mangaanionen per eenheidscel (8). Soortelijke warmtemetingen van Friedberg en Wasscher (9) en magnetisatiemetingen door Henry (10) en Gijsman (11), (12) toonden het antiferromagnetisch gedrag van deze stof aan. De Néeltemperatuur T_N

ligt bij $1,62^{\circ}\text{K}$; de voorkeursrichting van de spontane magnetisaties is de c-as, de tweede voorkeursrichting de b-as. Beneden $1,25^{\circ}\text{K}$ wordt een drempelveld gevonden bij ongeveer 7900 Oe. Het gedrag boven 14°K kan worden beschreven met een wet van Curie-Weiss, waarin de Curieconstante isotroop is en de theoretische waarde heeft ($S = 5/2$, $g = 2$). De gevonden waarden van θ zijn $-1,5^{\circ}\text{K}$ voor de c-as, $-2,4^{\circ}\text{K}$ voor de b-as en $-1,8^{\circ}\text{K}$ voor de richting loodrecht op b- en c-as (12).

Voorlopige metingen met de Hartshornbrug (Van der Marel 1952, ongepubliceerd) aan een poeder van mangaanchloride wezen op het optreden van relaxatieverschijnselen in het paramagnetische gebied. Deze verschijnselen zijn nader onderzocht aan eenkristallen en een poeder in het hier te beschrijven onderzoek. Tegelijkertijd werd ook het gedrag van de susceptibiliteit in de omgeving van het Néelpunt nagegaan.

Eenkristallen. Twee mangaanchloride-eenkristallen werden onder-

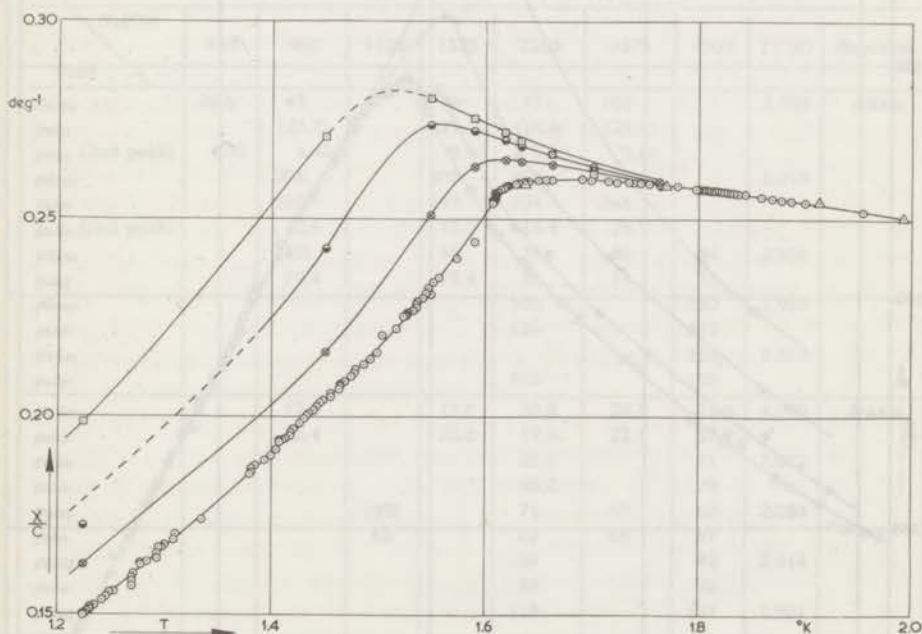


Fig. 3. De susceptibiliteit van een mangaanchloride-eenkristal langs de c-as, bij $\nu = 227$ Hz.

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| Δ, \circ $H_C = 0$ | \otimes $H_C = 2250$ Oe |
| \bullet $H_C = 3375$ Oe | \square $H_C = 4500$ Oe |

gedeeld door de bij hogere temperaturen gemeten Curieconstante. Bij de Néeltemperatuur $T_N = 1,62^{\circ}\text{K}$ wordt voor $H_c = 0$ in $\chi_b(T)$ een maximum gevonden; in $\chi_c(T)$ treedt bij $1,62^{\circ}\text{K}$ een min of meer scherpe knik op, terwijl het maximum bij een wat hogere temperatuur ligt en vlak is. Het magneetveld H_c veroorzaakt beneden T_N in beide kristalrichtingen een stijging van de susceptibiliteit en een daling van de overgangstemperatuur. Deze daling van T_N is het grootst wanneer het veld langs de c -as staat, in overeenstemming met (12). De stijging van de susceptibiliteit is evenredig met H_c^2 . Hierbij dient opgemerkt te worden, dat de poedermetingen een relaxatieverschijnsel bij lage frequenties aantonen beneden $1,6^{\circ}\text{K}$. Voor hoge frequenties en niet te hoge velden is het verschil tussen de gemeten adiabatische en de isotherme sus-

TABEL I *)

The relaxation parameters ρ_{disp} and ρ_{abs} as functions of H_c and T . (The numbers, given in brackets have been obtained by extrapolation).

$H_c(\text{Oe})$ (ms)	450	900	1125	1575	2250	3375	4500	$T(^{\circ}\text{K})$	direction
ρ_{disp}	26.6	63		75	77	103		3.988	c-axis
ρ_{abs}		(23.7)		(23.7)	(16.8)	(21.1)			
ρ_{abs} (2nd peak)	4.00	4.45		4.45	5.60	5.60			
ρ_{disp}		305		405	485	635		3.010	
ρ_{abs}		168		119	104	345			
ρ_{abs} (2nd peak)		12.6		15.9	15.9	25.1			
ρ_{disp}		(40)		98	78	80	84	2.106	
ρ_{abs}		79.4		79.4	84	71	75		
ρ_{disp}					100		150	1.955	
ρ_{abs}					126		112		
ρ_{disp}							188	1.813	
ρ_{abs}					155		155		
ρ_{disp}		17.8		17.8	20.0	28.2	31.6	4.000	b-axis
ρ_{abs}		22.4		20.0	19.3	22.1	27.9		
ρ_{disp}					25.1		71	3.012	
ρ_{abs}					28.2		79		
ρ_{disp}			(40)		71	60	63	2.084	
ρ_{abs}			65		67	65	67		
ρ_{disp}					89		92	2.014	
ρ_{abs}					89		92		
ρ_{disp}					118		139	1.901	
ρ_{abs}									
ρ_{disp}					118		157	1.780	
ρ_{abs}					126		159		
ρ_{disp}							166	1.672	
ρ_{abs}							159		

*) Overgenomen uit Comm. No. 312b en Physica 24 (1958) 1061.

ceptibiliteit evenredig met het kwadraat van de veldsterkte. Beneden ongeveer $1,5^{\circ}\text{K}$ wordt daardoor waarschijnlijk niet de juiste evenredigheidscoëfficiënt tussen χ_c en H_c^2 gevonden. In de discussie van de metingen zal hier nog nader op ingegaan worden. Bij een aantal temperaturen zijn dispersie- en absorptiemetingen verricht. De resultaten van deze metingen zijn, wat de relaxatieparameters betreft, weergegeven in tabel I en samengevat in fig. 5. De afwijkingsparameter d is gegeven in figuur 6. Boven het λ -punt van vloeibaar helium ($T = 2,168^{\circ}\text{K}$) treden grote afwijkingen van de formules van Casimir en du Pré op. Dit kan worden toegeschreven aan de beperkte warmtegeleiding van het kristal, die maakt dat de magnetische ionen in het binnenste van het kristal moeilijker in temperatuurevenwicht met het heliumbad

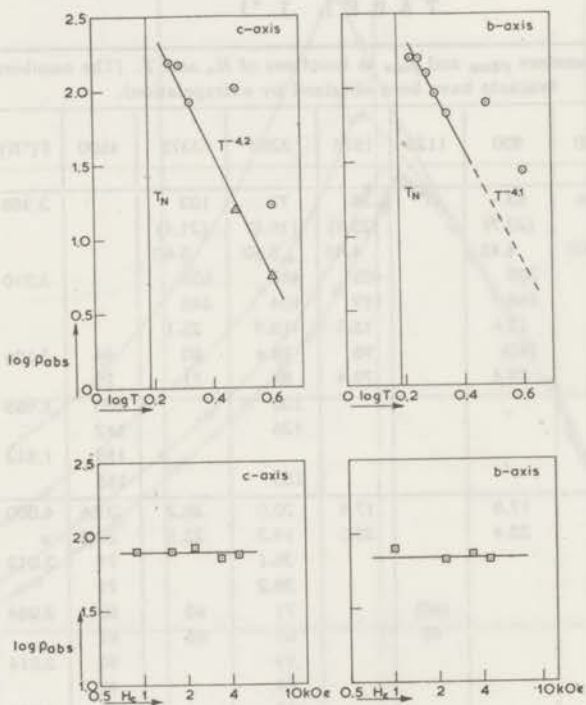


Fig. 5. De relaxatieparameters ρ_{abs} en ρ_{hf} van de mangaanchloride-eenkristallen als functie van de temperatuur (boven) en van het magnetisch veld (onder).

\circ ρ_{abs} \triangle ρ_{hf}
 De onderste figuren behoren bij $T = 2,106^{\circ}\text{K}$ (c-as) respectievelijk $T = 2,084^{\circ}\text{K}$ (b-as)

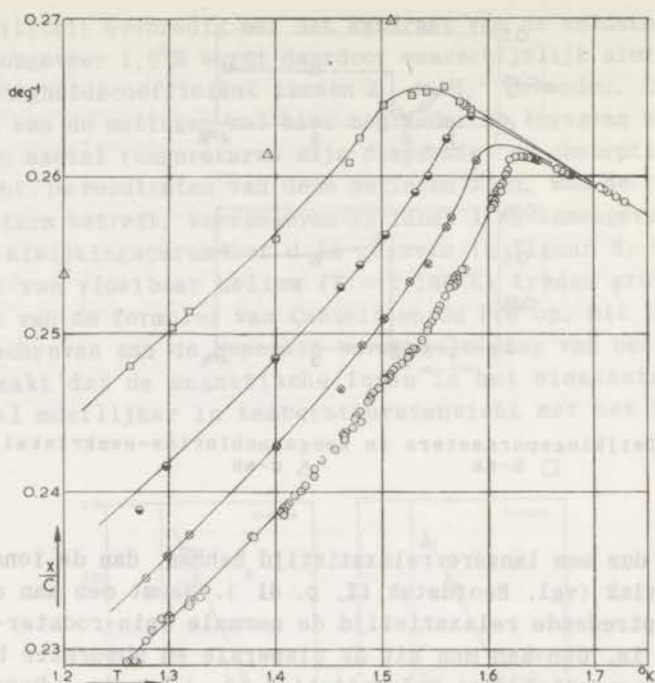


Fig. 7. De susceptibiliteit van mangaanchloridepoeder (bij 227 Hz).
 ○ $H_c = 0$ ⊗ $H_c = 2250$ Oe
 ● $H_c = 3375$ Oe □ $H_c = 4500$ Oe
 △ $H_c = 4500$ Oe, geëxtrapoleerd naar $\nu = 0$

vrijwel samen met de Néeltemperatuur $T_N = 1,62^\circ\text{K}$. Wanneer men aanneemt, dat de susceptibiliteit χ_3 in de richting loodrecht op b- en c-as gelijk is aan χ_b (vgl. (12)), blijkt aan de betrekking $\chi_p = (\chi_b + \chi_c + \chi_3)/3$ goed voldaan te zijn. Het magnetveld H_c veroorzaakt een daling van de overgangstemperatuur, die tussen de in de eenkristallen gevonden verschuivingen van T_N in ligt (figuur 8). Beneden T_N neemt χ_p toe met stijgend magnetveld; de stijging van χ_p is evenredig met H_c^2 . Dank zij de dispersiemetingen is het in enkele gevallen mogelijk, ook de statische susceptibiliteit in een veld van 4500 Oe aan te geven (driehoekjes in figuur 7).

De uit de dispersie- en absorptiemetingen berekende relaxatieparameters zijn weergegeven in tabel II en figuur 9. Ze blijken minder sterk van de temperatuur af te hangen dan bij de eenkristallen het geval is ($T^{-2,36}$ in plaats van T^{-4}) en zijn onafhankelijk van de sterkte van het constante magnetveld. Beneden

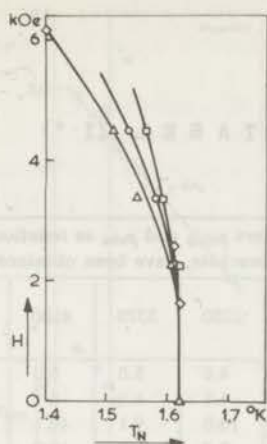


Fig. 8. De overgangslijn in het (H, T) -diagram.
 \triangle c-as \diamond c-as (kernresonantie (12))
 \square b-as \circ poeder

$T = 1,62^{\circ}\text{K}$ werd dispersie en absorptie gevonden in twee gescheiden frequentiegebieden. Het eerste relaxatieverschijnsel, bij lage frequenties, lijkt overeen te komen met de relaxatie in het paramagnetische gebied. Of ook het tweede relaxatieverschijnsel boven $1,62^{\circ}\text{K}$ een voortzetting heeft, kon door het ontbreken van metingen bij frequenties boven 1135 Hz niet worden uitgemaakt. Hierbij kan worden opgemerkt, dat $1,605^{\circ}\text{K}$, de hoogste temperatuur waar dubbele relaxaties gevonden zijn, boven de overgangstemperatuur in een veld van 4500 Oe ($1,53^{\circ}\text{K}$) ligt.

Zoals uit de in figuur 10 gegeven afwijkingsparameters blijkt, voldoen de dispersie- en absorptiekrommen goed aan de formules van Casimir en du Pré. Dat dit ook boven $2,168^{\circ}\text{K}$ het geval is, is in overeenstemming met de veronderstelling dat de grote afwijkingen in de eenkristallen het gevolg zijn van de slechte warmteafvoer naar het heliumbad.

Voor de bespreking van de magnetische verzadiging en de adiabatische susceptibiliteit moge naar hoofdstuk V verwezen worden.

3. Koperkaliumchloride. De kristalstructuur van $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is holoëdrisch tetragonaal (ruimtegroep D_{4h}^{14}), (13), (14). Er zijn twee niet equivalente koperionen per eenheidscel, ieder omgeven door een vervormd octaëder bestaande uit vier chloorionen en twee kristalwatermoleculen. De verbindingslijn van de kristal-

T A B E L II *)

The relaxation parameters ρ_{disp} and ρ_{abs} as functions of H_c and T . (The numbers, given in brackets, have been obtained by extrapolation).							
H_c (Oe)	1125	1575	2250	3375	4500	T (°K)	relaxation
(ms)							
ρ_{disp}	5.6	5.0	4.8	5.0	5.0	3.984	first relaxation
ρ_{abs}	5.0	5.0	4.8	4.9	5.1		
ρ_{disp}	12.9	10.5	10.0	9.1	10.1	2.997	
ρ_{abs}	10.0	10.0	9.7	9.9	10.0		
ρ_{disp}			17.8		17.8	2.303	
ρ_{abs}			17.8		17.8		
ρ_{disp}			28.8		23.7	2.057	
ρ_{abs}			23.7		21.1		
ρ_{disp}		31.6	33.5	26.7	28.5	1.923	
ρ_{abs}		28.2	28.2	28.2	28.2		
ρ_{disp}			28.2		31.6	1.796	
ρ_{abs}			31.6		32.4		
ρ_{disp}			31.6		35.5	1.697	
ρ_{abs}			35.5		35.5		
ρ_{disp}					(29.9)	1.632	
ρ_{abs}					42		
ρ_{disp}						1.605	
ρ_{abs}					(40)		
ρ_{disp}					(78)	1.509	
ρ_{abs}		(71)	(71)	(71)	(71)		
ρ_{disp}					62	1.392	
ρ_{abs}					65		
ρ_{disp}					103	1.191	
ρ_{abs}					89		
ρ_{disp}						1.605	second relaxation
ρ_{abs}		(0.7)	(0.7)	(0.7)	(0.7)		
ρ_{disp}			(1.5)	(1.7)	(1.4)	1.509	
ρ_{abs}		1.0	1.0	1.0	1.0		
ρ_{disp}					(1.6)	1.392	
ρ_{abs}					1.3		
ρ_{disp}					(1.8)	1.191	
ρ_{abs}					1.8		

*) Overgenomen uit Comm. No. 312c en Physica 24 (1958) 1076.

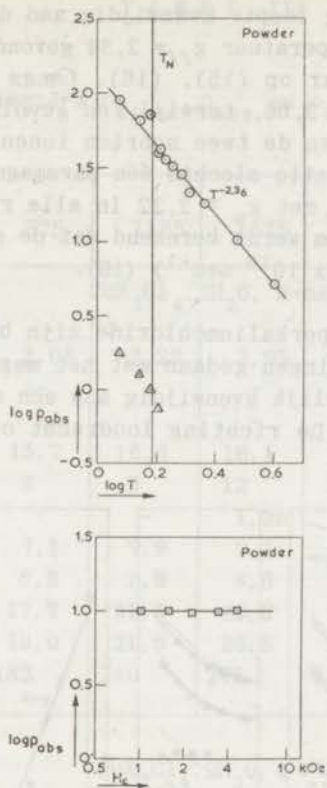


Fig. 9. De relaxatieparameter ρ in mangaanchloride-poeder.
 ○ ρ' bij 4500 Oe als functie van de temperatuur
 △ ρ'' bij 4500 Oe als functie van de temperatuur
 □ ρ' bij 2,997 Oe als functie van het magneetveld



Fig. 10. Afwijkingsparameters in mangaanchloride-poeder

watermoleculen is evenwijdig aan de c-as. De chloorionen liggen in het aa-vlak in een ruit, waarvan de langste diagonaal voor de twee koperionen in de eenheidscel respectievelijk in de (110)-

en in de $(1\bar{1}0)$ -richting loopt. Evenwijdig aan deze lange diagonaal wordt bij kamertemperatuur $g_{//} = 2,38$ gevonden, $g_{\perp} = 2,06$ in het vlak loodrecht daar op (15), (16). Langs de c-as van het kristal wordt dus $g_c = 2,06$, terwijl ten gevolge van de sterke exchangekoppeling tussen de twee soorten ionen, in het aa-vlak bij niet te hoge frequentie slechts één paramagnetische resonantielijng gevonden wordt, met $g_a = 2,22$ in alle richtingen in het aa-vlak. Uit de lijnvorm wordt berekend dat de exchangeintegraal $J \approx 0,4 \text{ cm}^{-1}$ ($\omega_e = 1,1 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1}$) (16).

Aan een kristal van koperkaliumchloride zijn bij waterstof- en heliumtemperaturen metingen gedaan met het magneetveld in twee richtingen, respectievelijk evenwijdig aan een a-as en loodrecht op een (101) -vlak⁺). De richting loodrecht op het (101) -vlak

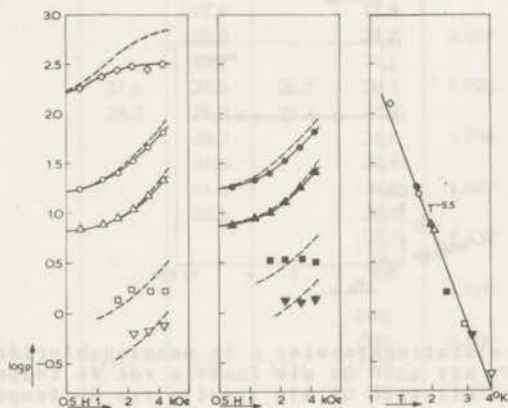


Fig. 11. Relaxatieparameters in koperkaliumchloride als functies van magneetveld en temperatuur.

◇	$T = 1,26^{\circ}\text{K}$	} a-as	●	$T = 1,711^{\circ}\text{K}$	} q-as
○	$T = 1,739^{\circ}\text{K}$		▲	$T = 2,000^{\circ}\text{K}$	
△	$T = 2,092^{\circ}\text{K}$		■	$T = 2,405^{\circ}\text{K}$	
□	$T = 3,018^{\circ}\text{K}$		▼	$T = 3,205^{\circ}\text{K}$	
▽	$T = 3,984^{\circ}\text{K}$				

Beneden $2,168^{\circ}\text{K}$ is ρ_{abs} gegeven, boven $2,168^{\circ}\text{K}$ ρ_{hf}

+) Door een vergissing bij de bepaling van de kristallografische assen werden deze richtingen aanvankelijk geïdentificeerd met respectievelijk de c-as en een der a-assen. Zowel onze eigen metingen als een achteraf door de heer J.M. Noothoven van Goor uitgevoerde controlemeting met behulp van paramagnetische resonantie wijzen er echter op, dat de hier gegeven richtingen de juiste zijn.

TABEL III

De relaxatieparameters ρ_{disp} , ρ_{abs} en ρ_{hf} (in ms) als functies van H_c en T.

H_c (Oe)		675	1125	1575	2250	3150	4500
T (°K)							
$\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a-as							
3,984	ρ_{disp}	2,05	2,25	2,65	2,90	4,3	8,2
	ρ_{abs}	-	-	-	-	-	7,1
	ρ_{hf}	-	-	-	0,64	0,67	0,76
3,018	ρ_{disp}	15,7	16,6	19,1	25,5	40	76
	ρ_{abs}	8	9	12	17	30	64
	ρ_{hf}	-	-	1,38	1,68	1,72	1,73
2,092	ρ_{disp}	7,2	7,9	9,1	11,2	15,3	21,5
	ρ_{abs}	6,8	7,6	8,8	11,0	15,1	22,0
1,739	ρ_{disp}	17,7	21,5	26,0	34	47	66
	ρ_{abs}	18,0	21,5	26,5	34	47	66
1,261	ρ_{abs}	182	240	275	300	290	320
$\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, q-richting							
3,205	ρ_{disp}	12,3	13,8	14,8	17,4	19,5	39
	ρ_{abs}	3,2	5,5	5,8	8,3	11,7	23,5
	ρ_{hf}	-	-	-	1,3	1,3	1,4
2,405	ρ_{disp}	35	35	49	69	104	210
	ρ_{abs}	20,5	21,5	25,0	29,0	87	160
	ρ_{hf}	-	-	3,3	3,4	3,6	3,2
2,000	ρ_{disp}	7,5	8,8	10,5	12,9	18,2	27,0
	ρ_{abs}	7,6	8,9	9,8	12,9	18,2	25,5
1,711	ρ_{disp}	18,6	21,5	26,0	34	46	64
	ρ_{abs}	19,1	22,0	24,5	34	46	66

zal hier verder de q-richting worden genoemd. De bij de twee richtingen behorende g-waarden (15) zijn $g_a = 2,22$ en $g_q = 2,14$. De susceptibiliteit volgt tussen 1,6 en 20°K de wet van Curie-Weiss met $\theta_a = 1,06_8^{\circ}\text{K}$ en $\theta_q = 1,04_3^{\circ}\text{K}$ (P o u l i s (17) vond $\theta \approx 0,9^{\circ}\text{K}$ uit de splitsing van protonresonantielijnen in het

paramagnetische gebied). De susceptibiliteit in de a-richting volgt ook beneden $1,6^{\circ}\text{K}$ de Curie-Weiss-wet; χ_q is bij $1,58^{\circ}\text{K}$ 2,6% en bij $1,20^{\circ}\text{K}$ 25% te klein. De Curieconstanten verhouden zich ongeveer als $C_a/C_q = 1,10$. De paramagnetische verzadiging is boven $1,7^{\circ}\text{K}$ in overeenstemming met de uit het moleculaire veldmodel berekende formules (5-03) en (5-04); bij $1,26^{\circ}\text{K}$ neemt χ_a echter minder snel af met toenemend magneetveld dan formule (5-04) voorspelt (zie hoofdstuk V).

De dispersie- en absorptiemetingen voeren beneden het λ -punt van vloeibaar helium ($2,168^{\circ}\text{K}$) tot normale resultaten. De relaxatieparameters (tabel III, figuur 11) zijn in lage velden vrijwel isotroop en ongeveer evenredig met $T^{-5,5}$. Bij $1,26^{\circ}\text{K}$ (a-as) nemen de relaxatieparameters minder sterk toe met stijgend magneetveld dan bij de hogere temperaturen. Dit kan grotendeels worden verklaard uit de invloed van de paramagnetische verzadiging op de soortelijke warmte C_H (zie de streeplijnen in figuur 11). De afwijkingen van de formules van Casimir en du Pré (figuur 12) zijn beneden het λ -punt zeer gering. Boven deze temperatuur zijn de dispersie- en absorptiekrommen echter sterk verbreed (figuur 13), hetgeen weer aan de invloed van de warmteweerstand van het kristalrooster kan worden toegeschreven. Uit de verhouding van χ'' en $(\chi' - \chi_{ad})$ bij de hoogste frequenties zijn waarden van ρ_{hf} berekend, die bij de hoge velden redelijk in overeenstemming zijn met de extrapolatie van de metingen van ρ beneden $2,168^{\circ}\text{K}$ (zie figuur 11). In lage velden is de nauwkeurigheid van de bepaling van ρ_{hf} gering; bovendien zijn de bereikte frequenties hier niet hoog genoeg.

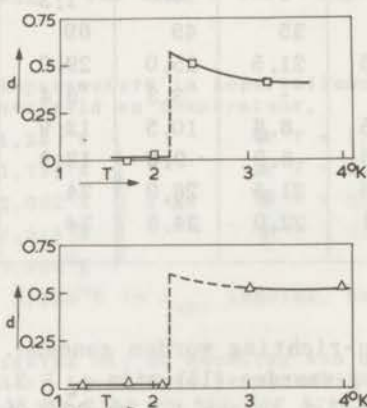


Fig. 12. Afwijkingparameters van koperkaliumchloride
 q-as
 a-as

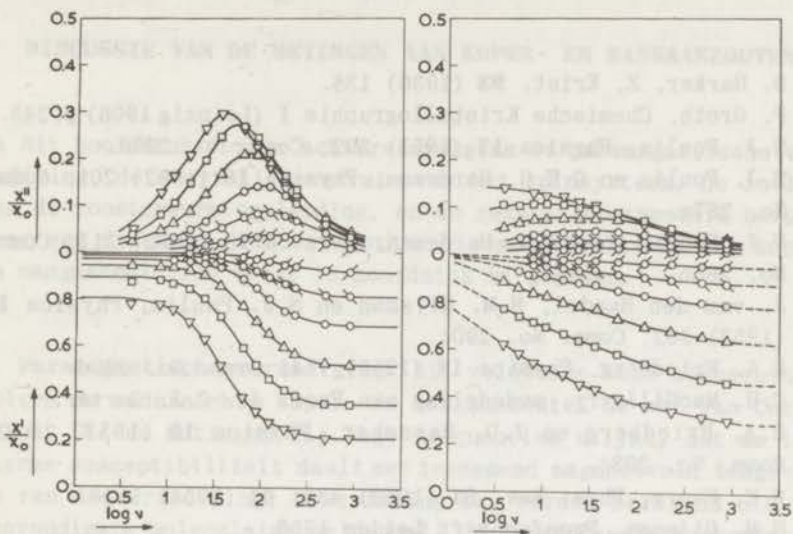


Fig. 13. Dispersie- en absorptiekrommen voor het koperkaliumchloridekristal, met het veld loodrecht op het (101)-vlak, bij 2,000^oK (links) en bij 2,405^oK (rechts).

- | | |
|-------------------|-------------------|
| ○ $H_c = 675$ Oe | △ $H_c = 2250$ Oe |
| ○ $H_c = 1125$ Oe | □ $H_c = 3150$ Oe |
| ○ $H_c = 1575$ Oe | ▽ $H_c = 4500$ Oe |

LITERATUUR

- 1) D. Harker, Z. Krist. **93** (1936) 136.
- 2) P. Groth, Chemische Kristallographie I (Leipzig 1906) p.245.
- 3) N.J. Poulis, Physica **17** (1951) 392; Comm. No. 283a.
- 4) N.J. Poulis en G.E.G. Hardeman, Physica **18** (1952) 201; Comm. No. 287a.
- 5) N.J. Poulis en G.E.G. Hardeman, Physica **18** (1952) 315; Comm. No. 288b.
- 6) J. van den Handel, H.M. Gijsman en N.J. Poulis, Physica **18** (1952) 862; Comm. No. 290c.
- 7) S.A. Friedberg, Physica **18** (1952) 714; Comm. No. 289d.
- 8) C.H. MacGillavry, mededeling aan Prof. dr. C.J. Gorter.
- 9) S.A. Friedberg en J.D. Wasscher, Physica **19** (1953) 1072; Comm. No. 293c.
- 10) W.E. Henry, Phys. Rev. **91** (1953) 435; **94** (1954) 1146.
- 11) H.M. Gijsman, Proefschrift Leiden 1958.
- 12) H.M. Gijsman, N.J. Poulis en J. van den Handel, Physica **25** (1959) 954; Comm. No. 317b.
- 13) L. Chrobak, Z. Krist. **88** (1935) 34.
- 14) R.W.G. Wyckoff, The structure of Crystals (New York 1951) II, Table XB, 1(2).
- 15) H. Abe, K. Ôno, I. Hayashi, J. Shimada en K. Iwanaga, J. Phys. Soc. Japan **9** (1954) 814.
- 16) K. Ôno en M. Ohtsuka, J. Phys. Soc. Japan **13** (1958) 206.
- 17) N.J. Poulis, proefschrift Leiden 1952, p. 11.

HOOFDSTUK V

DISCUSSIE VAN DE METINGEN AAN KOPER- EN MANGAANZOUTEN

In dit hoofdstuk worden achtereenvolgens de paramagnetische verzadiging, de soortelijke warmte van het spinsysteem, de invloed van de roosterwarmtegeleiding, en de relaxatieparameters besproken; een discussie van de isotherme susceptibiliteit van koper- en mangaanchloride wordt in hoofdstuk VI gegeven.

1. Paramagnetische verzadiging. Bij voldoende hoge temperaturen volgen de onderzochte koper- en mangaanzouten de wet van Curie-Weiss. Uit de metingen bij lage frequenties blijkt, dat de isotherme susceptibiliteit daalt met toenemend magneetveld tengevolge van de verzadiging. Deze daling kan worden berekend uit het eenvoudigste moleculaire veldmodel. De gereduceerde magnetisatie $m = M/Ng\beta S$ wordt hierin als functie van het gereduceerde uitwendig magneetveld $h_u = g\beta SH_u/k$ en de temperatuur T gegeven door de oplossing van de simultane vergelijkingen

$$m = B_S(h_e/T) = \frac{2S+1}{2S} \coth \frac{2S+1}{2S} \frac{h_e}{T} - \frac{1}{2S} \coth \frac{1}{2S} \frac{h_e}{T} \quad (5-01)$$

$$= \frac{S+1}{3S} \frac{h_e}{T} - \frac{S+1}{3S} \frac{2S^2+2S+1}{30S^2} \left(\frac{h_e}{T}\right)^3 + \frac{S+1}{3S} \frac{4S^2+6S+3}{30S^2} \frac{4S^2+2S+1}{84S^2} \left(\frac{h_e}{T}\right)^5 \dots$$

en

$$h_e = h_u + \alpha_w m \quad (5-02).$$

Hierin is $h_e = g\beta SH_e/k$ het gereduceerde effectieve veld, α_w de coëfficiënt van het moleculaire veld; N , g , β , S en k hebben de gebruikelijke betekenis (vergelijk hoofdstuk I). De reeksontwikkeling voor de Brillouinfunctie $B_S(h/T)$ is convergent, als $|h/T| < 2\pi S/(2S+1)$.

De vergelijkingen (5-01) en (5-02) kunnen niet in gesloten vorm worden opgelost. Voor niet te grote waarden van H_e/T is het mogelijk, de magnetisatie op te lossen in de vorm van een oneven machtreeks in het uitwendige veld:

$$m = b_0 h_u + b_1 h_u^3 + b_2 h_u^5 \dots$$

Door substitutie van deze reeks en van formule (5-02) in (5-01) worden h_e en m geëlimineerd, terwijl door gelijkstelling van coëfficiënten de b 's achtereenvolgens kunnen worden opgelost:

$$b_0 = \frac{S+1}{3S} \frac{1}{T-\theta}, \quad b_1 = -\frac{S+1}{3S} \frac{2S^2+2S+1}{30S^2} \frac{T}{(T-\theta)^4},$$

$$b_2 = \frac{S+1}{3S} \frac{4S^2+6S+3}{30S^2} \frac{4S^2+2S+1}{84S^2} \frac{T}{(T-\theta)^6} + 3 \frac{S+1}{3S} \left(\frac{2S^2+2S+1}{30S^2} \right)^2 \frac{\theta T}{(T-\theta)^7} \dots$$

waarin $\theta = \alpha_w(S+1)/3S$ de Curietemperatuur is. De isotherme susceptibiliteit $\chi_0(H) = (\partial M / \partial H_u)_T$, gedeeld door dezelfde grootte bij veld $H_u = 0$, wordt daarmee

$$\chi_0(H)/\chi_0 = 1 - \lambda_1 (gH_u/T)^2 + \lambda_2 (gH_u/T)^4 \dots \quad (5-03)$$

met

$$\lambda_1 = \frac{2S^2+2S+1}{10} \left(\frac{\beta}{k} \right)^2 \left(\frac{T}{T-\theta} \right)^3$$

en

$$\lambda_2 = \left(\frac{4S^2+6S+3}{6} \frac{4S^2+2S+1}{84} + \frac{(2S^2+2S+1)^2}{60} \frac{\theta}{T-\theta} \right) \left(\frac{\beta}{k} \right)^4 \left(\frac{T}{T-\theta} \right)^5$$

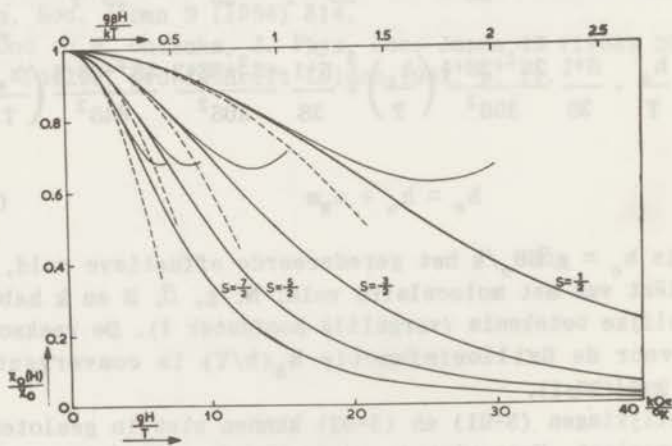


Fig. 1. De gereduceerde afgeleide van de Brillouinfunctie voor enkele waarden van S

- Exact
- Volgens formule (5-03), met $\theta = 0$
- Eerste benadering van (5-03), met $\theta = 0$ en $\lambda_2 = 0$.

Deze reeks voor $\chi_0(H)/\chi_0$ is convergent voor $|g\beta S h_e/kT| < 2\pi S/(2S+1)$. In figuur 1 wordt voor het geval dat $\theta = 0$ de uitkomst van (5-03) vergeleken met de exacte waarde van $\chi_0(H)/\chi_0$, die evenredig is met de afgeleide van de Brillouinfunctie:

$$\frac{\chi_0(H)}{\chi_0} = \frac{3S}{S+1} B_S'(a) = \frac{3S}{S+1} \left[\frac{1}{2S \sinh^2(a/2S)} - \frac{2S+1}{2S \sinh^2((2S+1)a/2S)} \right]$$

waarin $a = g\beta S h_u/kT$ ($H_e = H_u$ als $\theta = 0$). Uit figuur 1 kan worden geconcludeerd, dat formule (5-03) tot op 0,01 de juiste waarde van $\chi_0(H)/\chi_0$ geeft, zolang als $\chi_0(H)/\chi_0 > 0,76$ is, terwijl de benadering $\chi_0(H)/\chi_0 = 1 - \lambda_1 (gH_u/T)^2$ binnen 1% van χ_0 goed is als $\chi_0(H)/\chi_0 > 0,90$ is. De waarden van de coëfficiënten λ_1 en λ_2 worden voor $\theta = 0$ gegeven in tabel I.

TABEL I.

De coëfficiënten λ_1 en λ_2 voor $\theta = 0$.

S	$10^{10} \lambda_1$ (Oe/°K) ⁻²	$10^{18} \lambda_2$ (Oe/°K) ⁻⁴
1/2	11,27	0,8472
3/2	38,32	11,013
5/2	83,42	53,77
7/2	146,54	168,09

Voor grotere waarden van H_e/T kan een andere procedure worden toegepast. Hierbij wordt numeriek, met behulp van een tabel van de Brillouinfunctie (voor $S = \frac{1}{2}$ bv. (1)), bij gegeven h_u en T de waarde van h_e bepaald waarvoor $m = (h_e - h_u)/\alpha_w$ gelijk is aan de uit de tabel afgelezen waarde $m = B_S(h_e/T)$. Dit is de oplossing van de vergelijkingen (5-01) en (5-02). Bij de gevonden waarde van h_e wordt $(\partial h_e / \partial m)_T = T/B_S'(h_e/T)$ berekend, waarna de differentiële susceptibiliteit volgt uit

$$\chi_0(H) = \frac{Ng^2\beta^2 S^2}{k} \left(\frac{\partial m}{\partial h_u} \right)_T = \frac{Ng^2\beta^2 S^2}{k} \left\{ \left(\frac{\partial h_e}{\partial m} \right)_T - \alpha_w \right\}$$

zoals blijkt door de betrekking $h_u = h_e - \alpha_w m$ (5-02) naar m te differentiëren. Toepassing van de hier gevonden formule bij

$h_u = 0$ levert de wet van Curie-Weiss, $\chi_0 = Ng^2\beta^2S(S+1)/3k(T-\theta)$, zodat met $\theta = \alpha_w(S+1)/3S$,

$$\frac{\chi_0(H)}{\chi_0} = (T-\theta) \left/ \left\{ \frac{S+1}{3S} \left(\frac{\partial h_e}{\partial m} \right)_T - \theta \right\} \right. \quad (5-04).$$

Een redelijke bevestiging van formule (5-03) wordt geleverd door de in figuur 2a weergegeven metingen aan het koperkaliumchloride-kristal. De met de g -waarden $g_a = 2,22$ en $g_q = 2,14$ en met de uit onze metingen bepaalde Curietemperaturen $\theta_a = 1,04_3^0\text{K}$ en $\theta_q = 1,06_8^0\text{K}$ uit formule (5-03) berekende krommen in figuur 2a stemmen bevredigend overeen met de bij 1,7 en 2,0⁰K gemeten waarden van $\chi_0(H)/\chi_0$. Bij hogere temperaturen was door de grote verbreding van de dispersiekrommen de bepaling van $\chi_0(H)$ uit de metingen niet voldoende nauwkeurig.

Zoals uit figuur 2b blijkt, treden vrij grote verschillen op

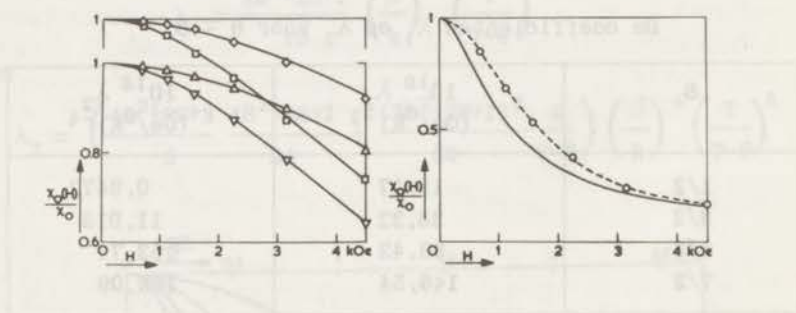


Fig. 2. Paramagnetische verzadiging in koperkaliumsulfaat

a-as

◇ $T = 2,089^0\text{K}$.

□ $T = 1,741^0\text{K}$

○ $T = 1,26^0\text{K}$

q-richting

△ $T = 2,000^0\text{K}$

▽ $T = 1,711^0\text{K}$

De getrokken lijnen zijn berekend met de formules (5-03) (linker figuur) en (5-04) (rechter figuur) met $g_a = 2,22$ en $g_q = 2,14$ (2), (3).

tussen de bij 1,26⁰K aan het a-as-kristal gemeten $\chi_0(H)/\chi_0$ en de met formule (5-04) berekende waarden. Blijkbaar is de beschrijving van het magnetische gedrag met het moleculaire veldmodel dicht boven de Curietemperatuur niet adequaat; wellicht bestaat er bij deze temperaturen reeds een zekere „short range order“ in het spinsysteem.

Dit zelfde argument geldt ook voor de vergelijking tussen (5-03) en de verzadigingsverschijnselen, gevonden in het mangaanchloride. De metingen geven in het algemeen een verandering van $\chi_0(H)$ evenredig met het kwadraat van het magneetveld, in overeenstemming met de verwachtingen. De in poeder en eenkristallen in een veld van 4500 Oe gemeten waarden van $\chi_0(H)/\chi_0$ zijn in figuur 3

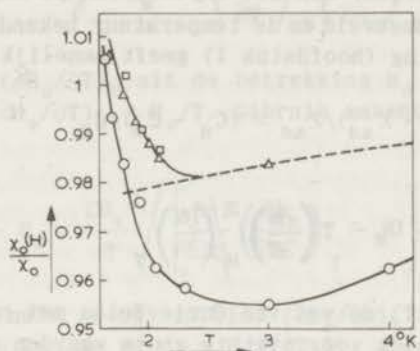


Fig. 3. Paramagnetische verzadiging in mangaanchloride in een magnetisch veld van 4500 Oe.

Δ c-as
 \square b-as

\circ poeder

De streeplijn is berekend met formule (5-03).

tegen de temperatuur uitgezet; de uit formule (5-03) berekende theoretische waarde is eveneens aangegeven. De metingen aan de eenkristallen geven boven het λ -punt (2,168°K) slechts in één geval uitsluitel over $\chi_0(H)$; de berekening van de soortelijke warmte C_M van het spinsysteem uit de verhouding van χ_{ad} en de theoretische $\chi_0(H)$ (zie beneden), die vrij gevoelig is voor de waarde van $\chi_0(H)$, geeft echter in dit temperatuurgebied een redelijke overeenstemming met de door *F r i e d b e r g* en *W a s s c h e r* (4) gemeten waarden van C_M bij $H = 0$. Beneden 2,1°K wijkt $\chi_0(H)$ duidelijk van formule (5-03) af en vertoont een geleidelijke overgang naar het gedrag beneden het Néelpunt, waar een stijging van $\chi_0(H)$ evenredig met het kwadraat van het magneetveld optreedt (vergelijk hoofdstuk VI).

In het poeder van het mangaanchloride is een verloop van $\chi_0(H)$ met de temperatuur gevonden dat geheel analoog is aan dat in de eenkristallen; de waarden van $1 - \chi_0(H)/\chi_0$ zijn echter drie maal zo groot (zie figuur 3). Voor dit kwantitatieve verschil is geen redelijke verklaring gevonden. Ook voor het poeder worden de be-

palingen van $\chi_0(H)$ ondersteund door de resultaten van de soortelijke warmteberekening.

2. De soortelijke warmte van het spinsysteem. Uit de verhouding van de adiabatische en de isotherme susceptibiliteit kan de soortelijke warmte bij constante magnetisatie C_M van het spinsysteem berekend worden, als het verloop van de magnetisatie als functie van het magneteveld en de temperatuur bekend is. De thermodynamische berekening (hoofdstuk I) geeft namelijk:

$$(\chi_0(H) - \chi_{ad})/\chi_{ad} = (C_H - C_M)/C_M \quad (5-05)$$

en

$$C_H - C_M = T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2 \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T^{-1} \quad (5-06).$$

Is het verband $M(H, T)$ de wet van Curie-Weiss met paramagnetische verzadiging, dan geldt voor niet te grote waarden van H/T formule (5-03), die, geïntegreerd, luidt:

$$M = \frac{CH}{T-\theta} \left[1 - \frac{2S^2+2S+1}{30} \left(\frac{g\beta}{k} \right)^2 \left(\frac{T}{T-\theta} \right)^3 \left(\frac{H}{T} \right)^2 + \dots \right].$$

Daarmee gaat (5-06) over in

$$C_H - C_M = \frac{TCH^2}{(T-\theta)^3} \left[1 - \left(1 + \frac{5}{3} \frac{\theta}{T-\theta} \right) \frac{2S^2+2S+1}{10} \left(\frac{g\beta}{k} \right)^2 \left(\frac{H}{T} \right)^2 + \dots \right] \quad (5-07)$$

terwijl, indien $C_M = b/T^2$, met (5-05) hieruit gevonden wordt

$$\frac{\chi_0(H) - \chi_{ad}}{\chi_{ad}} = \frac{CH^2}{b} \left(\frac{T}{T-\theta} \right)^3 \left[1 - \left(1 + \frac{5}{3} \frac{\theta}{T-\theta} \right) \frac{2S^2+2S+1}{10} \left(\frac{g\beta}{k} \right)^2 \left(\frac{H}{T} \right)^2 + \dots \right] \quad (5-08)$$

Als $\theta = 0$ gaat deze uitdrukking over in

$$\frac{\chi_0(H) - \chi_{ad}}{\chi_{ad}} = \frac{CH^2}{b} \left[1 - \frac{2S^2+2S+1}{10} \left(\frac{g\beta}{k} \right)^2 \left(\frac{H}{T} \right)^2 + \dots \right],$$

wat op de verzadigingscorrectie na de reeds door Casimir en du Pré gegeven waarde van $F/(1-F)$ is; voor $\theta \ll T$ stemt (5-08) overeen met formule (8) in een publicatie van de Haas en du Pré (5), waarin met de verzadiging rekening gehouden werd.

Voor grotere waarden van H/T kunnen we, evenals bij de berekening van de verzadiging, gebruik maken van de exacte afgeleide van de Brillouinfunctie, behorend bij de numeriek bepaalde waarde van het effectieve veld H_e . We schrijven daartoe formule (5-06) in de vorm

$$C_H - C_M = T \left(\frac{\partial H_u}{\partial T} \right)_M^2 \left(\frac{\partial M}{\partial H_u} \right)_T$$

en berekenen $(\partial H_u / \partial T)_M$ uit de betrekking $h_u = h_e - \alpha_w m$ (5-02): $(\partial H_u / \partial T)_M = (\partial h_e / \partial T)_M = H_e / T$. Gebruik makend van (5-04) vinden we:

$$C_H - C_M = \frac{CH_e^2}{T} \left/ \left[\frac{S+1}{3S} \left(\frac{\partial h_e}{\partial m} \right)_T - \theta \right] \right. \quad (5-09).$$

Evenals in formule (5-04) is hier $(\partial h_e / \partial m)_T = T/B_S'(h_e/T)$. Voor kleine waarden van H_u is $H_e = H_u T / (T - \theta)$, zodat (5-09) in (5-07) overgaat.

Wanneer, tenslotte, de susceptibiliteit niet aan de wet van Curie-Weiss voldoet, moet voor de soortelijke warmteberekening gebruik gemaakt worden van het experimenteel gevonden verband $(\partial M / \partial H)_T = \chi_0(H) = \chi_0 - \lambda_1 H^2 + \dots$. Door integratie hiervan wordt $M(H, T)$ gevonden, en daaruit krijgen we $(\partial M / \partial T)_H = Hd\chi_0/dT - (1/3)H^3 d\lambda_1/dT + \dots$ en, met (5-06),

$$C_H - C_M = TH^2 \frac{[d\chi_0/dT - (1/3)H^2 d\lambda_1/dT + \dots]^2}{\chi_0 - \lambda_1 H^2 + \dots} \quad (5-10).$$

De berekening van C_M volgt weer uit formule (5-05).

De soortelijke warmte C_M kan een functie van het magneetveld H zijn. De thermodynamica geeft:

$$(\partial C_M / \partial M)_T = -T(\partial^2 H / \partial T^2)_M \quad (5-11).$$

Als het verband tussen magnetisatie, magneetveld en temperatuur goed wordt weergegeven door het eenvoudigste moleculaire veldmodel, geldt $M = B_S(H_e/T)$, waarin het effectieve veld $H_e = H_u + \alpha_w M$. In dit geval is

$$\left(\frac{\partial H_u}{\partial T} \right)_M = \left(\frac{\partial H_e}{\partial T} \right)_M = - \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H_e} \left/ \left(\frac{\partial M}{\partial H_e} \right)_T \right. = \frac{H_e}{T},$$

en dus $(\partial^2 H_u / \partial T^2)_M = 0$. De soortelijke warmte C_M is hier dus onafhankelijk van de magnetisatie, en dus ook van het magneetveld. Dit is o.a. van toepassing, als de magnetisatie gegeven wordt door de wet van Curie of van Curie-Weiss met paramagnetische verzadiging. Stelt men algemeen $M = \chi(H, T)H$, dan levert integratie van (5-11) een uitdrukking, waarvan de eerste term in een reeksontwikkeling naar H luidt:

$$C_M(H) - C_M(0) = - TH^2 [(\partial \chi(0) / \partial T)^2 / \chi(0) - \frac{1}{2} (\partial^2 \chi(0) / \partial T^2)] + \dots \quad (5-12).$$

In voorkomende gevallen kan dus een correctie worden aangebracht.

Met de formules (5-05) en (5-10) is de soortelijke warmte C_M van het mangaanchloride boven de Néeltemperatuur berekend. De adiabatische en de isotherme susceptibiliteit volgen bij verschillende temperaturen uit de metingen. Voor de paramagnetische verzadiging in de kristallen werd boven $2,2^{\circ}\text{K}$ de theoretische waarde genomen; toepassing van de in het poeder gevonden experimentele waarde zou de uitkomsten van de soortelijke warmteberekening

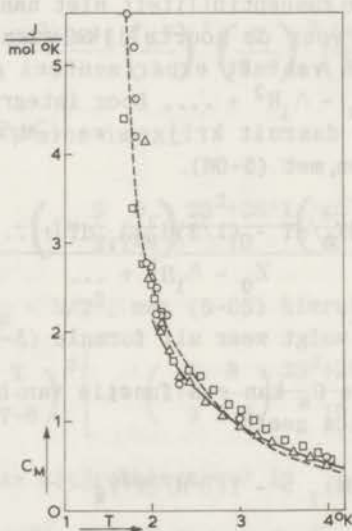


Fig. 4. Soortelijke warmte C_M van mangaanchloride, berekend uit de adiabatische susceptibiliteit.

Δ c-as \circ poeder
 \square b-as

De streeplijn geeft de resultaten van Friedberg en Wasscher (4) weer; de getrokken lijn is berekend uit $C_M = b/T^2$, met $b/C = 19,5 \text{ kOe}^2$.

boven $2,3^{\circ}\text{K}$ met omstreeks 15% verhogen. De waarden van $d\chi_0/dT$ en $d\chi_1/dT$ werden grafisch bepaald uit de metingen. De met deze gegevens berekende C_M is weergegeven in figuur 4. De overeenstemming met de metingen van Friedberg en Wasscher (4) van C_M bij $H = 0$ (streeplijn in figuur 4) is redelijk te noemen. Boven $2,5^{\circ}\text{K}$ blijkt de C_M van poeder en c-askristal echter beter aan te sluiten bij het verband $C_M = b/T^2$, dat voor temperaturen boven T_N uit het moleculaire veldmodel volgt. Voor de coëfficiënt b , gedeeld door de Curieconstante, wordt gevonden $b/C = 19,5 \pm 0,5 \text{ kOe}^2$. Deze waarde stemt uitstekend overeen met de magnetische metingen bij hogere temperaturen: $b/C = 19,5 \text{ kOe}$ (Teunissen en Gorter (6)) resp. $19,8 \text{ kOe}^2$ (Starr (7)). Boven $2,4^{\circ}\text{K}$ wijken de C_M -waarden, berekend uit de metingen met het veld evenwijdig aan de b -as, van de andere waarden af. Waarschijnlijk zijn hier de metingen niet bij voldoende hoge frequentie gedaan, zodat een te grote waarde voor de adiabatische susceptibiliteit gebruikt werd.

Beneden $1,62^{\circ}\text{K}$ zijn in het poeder bij vier temperaturen dubbele relaxaties gevonden. Het feit dat $\chi_0(H)$ hier een stijging evenredig met H^2 vertoont in plaats van een daling, is geen bezwaar om formule (5-10) toe te passen. De sterke anisotropie maakt, dat we hiervan geen correcte uitkomsten mogen verwachten; uit een in hoofdstuk VIII te geven berekening blijkt echter, dat de gemaakte fout niet al te groot zal zijn. Elke dubbele relaxatiekromme levert twee mogelijke waarden van $(\chi_0(H) - \chi_{ad})/\chi_0(H)$ op, namelijk F_1 en $F_1 + F_2$ (voor de definities zie hoofdstuk II, figuur 2). Uit de metingen in een veld van 4500 Oe zijn met de formules (5-10) en (5-05) de daarmee overeenkomende waarden $C_M^{(1)}$ en $C_M^{(2)}$ van de soortelijke warmte berekend. In tabel 2 worden deze vergeleken met directe metingen van de soortelijke warmte C_H in een constant magneetveld van 4385 Oe ^{*)}, die volgens (5-10) maar weinig van C_M moeten verschillen. Zoals uit de tabel blijkt, geven de $F_1 + F_2$ -waarden duidelijk te kleine uitkomsten voor $C_M^{(2)}$, terwijl $C_M^{(1)}$ wat de orde van grootte betreft overeenstemt met de rechtstreeks gemeten C_H . Het lijkt dus waarschijnlijk, dat de eerste relaxatie (met de langste relaxatieparameter) met het warmtecontact van het spinsysteem met de omgeving te maken heeft, terwijl dan de tweede relaxatie door instelverschijnselen binnen het spinsysteem veroorzaakt zou kunnen worden.

^{*)} Deze nog niet gepubliceerde metingen werden welwillend ter beschikking gesteld door dr. Z. Dokoupil en mej. W.H.M. Voorhoeve.

T A B E L II

Soortelijke warmte van mangaanchloride beneden 1,62°K

T (°K)	$C_H - C_M$	$C_M^{(1)}$ (Joule / mol °K)	$C_M^{(2)}$	C_H^{+}
1,19 ₁	0,12 ₈	5,2	1,3 ₆	12,6
1,39 ₂	0,21 ₅	8,9	2,3 ₅	19,0
1,509	0,31 ₁	21	6,0	24,0
1,605	0,07 ₄	20	2,1	11±2

Voor de koperkaliumchloridekristallen is de adiabatiese susceptibiliteit gemeten beneden 3°K. Boven deze temperatuur is bij de hoogste frequentie, 1135 Hz, χ' / χ_0 nog niet dicht genoeg tot χ_{ad} / χ_0 genaderd om een verantwoorde extrapolatie mogelijk te maken. Wegens de sterke verzadiging is C_M berekend met de formules (5-09) en (5-05). Hiermee wordt in eerste instantie C_M of $C_M T^2$ uitgedrukt in de Curieconstante C . Berekenen we deze Curieconstante uit $C/R = g^2 \beta^2 S(S+1) / 3k^2$ met $g_a = 2,22$ en $g_q = 2,14$ (zie hoofdstuk IV), dan vinden we de nagenoeg isotrope waarden van $C_M T^2 / R$ en C_M die in tabel 3 zijn weergegeven. Uit deze tabel blijkt, dat $C_M T^2 / R$ niet onafhankelijk van de temperatuur is, zoals boven de Curietemperatuur door de moleculaire veldtheorie voorspeld wordt. Extrapolatie naar hogere temperaturen (grafisch) geeft $C_M T^2 / R \rightarrow 0,256 \pm 0,003$ (°K)², een waarde die bij 3°K praktisch bereikt wordt. De metingen bij 3 en 4°K zijn hiermee niet in strijd. Bij de waarde van C_M bij 1,26°K moet worden opgemerkt, dat deze als een orde van grootte moet worden beschouwd; door de grote verschillen tussen berekende en experimentele verzadiging moest namelijk met een schatting van $C_H - C_M$ volstaan worden. Daartoe werd uit de experimenteel gevonden verzadiging de bijpassende waarde van H_e / T bepaald en in formule (5-09) gesubstitueerd. De zo gevonden waarden van C_M hangen enigszins van H af en zijn naar $H = 0$ geëxtrapoleerd.

De soortelijke warmte C_M van het spinsysteem is een gevolg van in het spinsysteem bestaande wisselwerkingen. Verwaarlozen we alle andere wisselwerkingen ten opzichte van de exchangeënergie $V_{ij} = -2J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$, en nemen we alleen (gelijke) exchangewissel-

TABEL III

De soortelijke warmte C_M van koperkaliumchloride.

T °K	$C_M T^2 / C_a$ kOe ²	$C_M T^2 / C_q$ kOe ²	$C_M T^2 / R$ (°K) ²	C_M J/mol °K
1,26 ₁	(85)		(0,47)	(2,4)
1,711		59,5	0,309	0,87
1,740	54,5		0,304	0,83
2,000		52,8	0,272	0,57
2,089	49,5		0,276	0,53
2,405		50,7	0,261	0,38
> 3	46,0	49,8	0,256	2,13/T ²

werking aan tussen een ion en zijn z naaste buren, dan geldt (zie bv. Waller (8), van Vleck (9)) voor de soortelijke warmte bij voldoende hoge temperaturen:

$$\frac{C_M^{\text{ex}}}{R} = \frac{2}{3} z \left(\frac{JS(S+1)}{kT} \right)^2 \quad (5-13).$$

Ook tussen de Curietemperatuur θ en de exchange-integraal J bestaat een verband. Voor het eenvoudigste geval dat er alleen een ferro- of antiferromagnetische wisselwerking tussen naaste buren is, geeft het moleculaire veldmodel:

$$3k\theta_{MV} = 2JzS(S+1) \quad (5-14).$$

Statistische theorieën (zie bv. Brown en Luttinger (10)) vinden lagere waarden voor θ/J . De gegeven formules gelden onafhankelijk van het teken van de exchange-integraal.

Voor het koperkaliumchloride is bij hoge temperaturen gevonden $C_M T^2 / R = 0,256$ (°K)²; het koperion heeft 8 naaste buren. Daaruit volgt met (5-13) voor de exchange-integraal $J/k = 0,30$ °K. Ter vergelijking diene de waarde die door Ono en Ohtsuka (11) uit de lijnvorm van de paramagnetische resonantie geschat is: $J/k = 0,36$ °K. Met de door ons gevonden waarde wordt uit

(5-14) voor de Curietemperatuur gevonden $\theta_{MV} = 1,22^{\circ}\text{K}$, terwijl uit de susceptibiliteitsmetingen volgt $\theta_a = 1,06_3^{\circ}\text{K}$, $\theta_q = 1,04_3^{\circ}\text{K}$. Met de berekeningen van Brown en Luttinger (14) wordt θ_{ber} ongeveer 30% kleiner dan uit (5-14) volgt, dus $\theta_{ber} \approx 0,85^{\circ}\text{K}$.

Een analoge vergelijking voor het mangaanchloride stuit op moeilijkheden, omdat het aantal naaste burens niet aan te geven is. Hoffman e.a. (12) concluderen uit berekeningen van de totale energie- en entropieverandering bij de overgang van de antiferromagnetische naar de paramagnetische toestand, dat $6 \leq z_{eff} \leq 8$ is, terwijl ze vinden $|Jz/k| = 0,30$. Uit onze metingen volgt, dat $C_M T^2/R = 1,0 (^{\circ}\text{K})^2$ bij hoge temperaturen. Met $z = 6$ en $z = 8$ vinden we daaruit respectievelijk $|J/k| = 0,057$ en $0,050^{\circ}\text{K}$, of $|Jz/k| = 0,34$ resp. $0,40^{\circ}\text{K}$. Daaruit zou kunnen volgen, dat $z = 6$ de waarschijnlijkste waarde is. Tegen de gehele redenering kan echter het bezwaar worden aangevoerd, dat in het geval van het mangaanchloride de beschrijving met z gelijk gekoppelde naaste burens waarschijnlijk niet juist is. Dit zou o.a. kunnen blijken uit de berekeningen van Gijssman (13), die tot de conclusie komt dat naast de antiferromagnetische koppeling tussen de beide subroosters ook de ferromagnetische wisselwerking binnen de subroosters een belangrijke rol speelt in het mangaanchloride. Dientengevolge kan ook aan de met (5-14) uit de gevonden J 's berekende Curietemperatuur ($\theta_{MV} = -2,0$ resp. $-2,3^{\circ}\text{K}$) geen grote waarde worden toegekend.

3. De invloed van de warmte weerstand van het kristalrooster. Aan de eenkristallen van mangaanchloride en koperkaliumchloride zijn boven het λ -punt dispersie- en absorptiekrommen gemeten, die sterk afwijken van de formules van Casimir en du Pré. Het plotseling verdwijnen van deze afwijkingen beneden $2,168^{\circ}\text{K}$ zou kunnen worden verklaard, door aan te nemen dat de warmte weerstand van het kristalrooster boven het λ -punt een rol speelt in het relaxatieproces, terwijl beneden deze temperatuur het superfluïde helium-II in de in het kristal aanwezige poriën en spleetjes zou dringen en aldus de warmtegeleiding aanzienlijk verbeteren. Als deze beschrijving juist is, ligt het voor de hand de theorie van Eisenstein (14) toe te passen (zie hoofdstuk II). Dit is gedaan voor de dispersie- en absorptiekrommen die gemeten zijn in het koperkaliumchloridekristal in de q -richting, bij $2,405^{\circ}\text{K}$ en 4500 Oe. We verkeren hier in het geval, dat de soortelijke warmte C_H van het spinsysteem groot is ten opzichte van de rooster-soortelijke warmte C_L . Volgens tabel 3 is namelijk

$C_M \approx 0,4 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$, en uit $\chi_{ad}/\chi_0(H) = C_M/C_H = 0,32$ vinden we dus $C_H \approx 1,25 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$; met een Debijetemperatuur van omstreeks 100°K wordt $C_L \approx 0,05 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$, dus verwaarloosbaart opzichte van C_H . We kunnen dus in de formules van Eisenstein de benadering $C_L = 0$ toepassen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\chi' - \chi_{ad}}{F\chi_0(H)} &= 3 \frac{K}{\alpha\rho_M r_0^2} \frac{b}{\rho\nu} \\ \frac{\chi''}{F\chi_0(H)} &= 3 \frac{K}{\alpha\rho_M r_0^2} \frac{a-1}{\rho\nu} \end{aligned} \right\} (5-15),$$

waarin

$$\lambda r_0 = \sqrt{\frac{\alpha\rho_M r_0^2}{K}} \sqrt{\frac{\rho\nu}{1+\rho^2\nu^2}} (\rho\nu+i)$$

en

$$\lambda r_0 \coth \lambda r_0 = a+bi$$

en waar α de energieoverdrachtscoëfficiënt tussen spin en rooster is, $\rho = 2\pi C_H/\alpha$ de spinroosterrelaxatieparameter in het geval van een isotherm kristalrooster, K de warmtegeleidingscoëfficiënt van het rooster, r_0 de straal van het (bolvormig veronderstelde) kristal en ρ_M de dichtheid (vgl. hoofdstuk II. (2-12)). In de berekening is voor de relaxatieparameter ρ een waarde van 4 milliseconde aangenomen (vgl. tabel 3 en figuur 11 van hoofdstuk IV). Met de waarde $\sqrt{(\alpha\rho_M r_0^2/K)} = 30$ wordt een redelijke overeenstemming tussen berekende en gemeten dispersie- en absorptiekrommen verkregen, zoals blijkt uit figuur 5. Bij lage frequenties treden, vooral in χ'' , verschillen op. Dit zou verband kunnen houden met het feit dat het kristal niet bolvormig was, maar ongeveer rechthoekig (ca. $14 \times 13 \times 8 \text{ mm}$). Met de gebruikte gegevens $\rho = 4 \text{ ms}$, $C_H = 1,25 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$ en met $r_0^2 \approx 0,5 \text{ cm}^2$, $\rho_M \approx 1/150 \text{ mol/cm}^3$ en $\sqrt{(\alpha\rho_M r_0^2/K)} = 30$ vinden we voor de warmtegeleidingscoëfficiënt

$$K \approx 0,007 \text{ W/cm}^\circ\text{K}.$$

Dit getal stemt, althans wat betreft de orde van grootte, redelijk overeen met de waarde die door Bijl (15) gemeten is in een eenkristal van chroomkaliumaluin: deze varieert bij $2,4^\circ\text{K}$ van $0,04$ tot $0,2 \text{ W/cm}^\circ\text{K}$. Dat uit de vorm van onze dispersie- en absorptiekrommen een lagere waarde voor de warmtegeleidings-

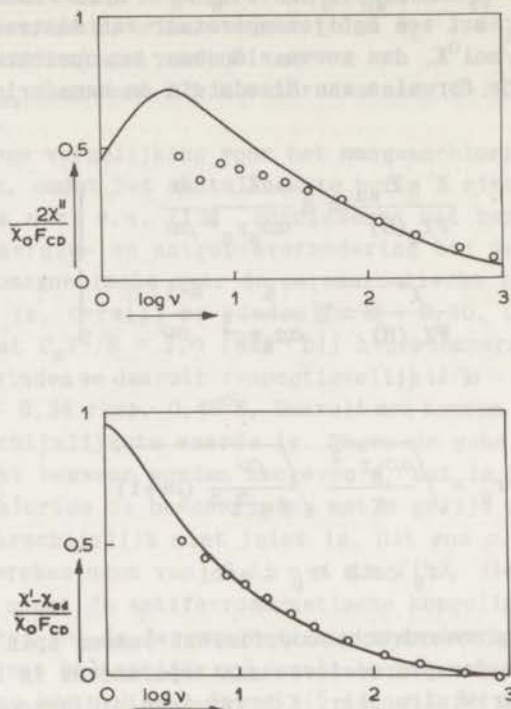


Fig. 5. Vergelijking van de in koperkaliumchloride bij $2,405^{\circ}\text{K}$ in een veld van 4500 Oe gemeten dispersie- en absorptiekrommen met de theorie van Eisenstein. $\sqrt{(\alpha\rho_M r_0^2/K)} = 30$.

coëfficiënt gevonden wordt, zou er misschien op kunnen wijzen dat de fononen met een energie van de orde kT niet hun volle bijdrage aan het energietransport geven.

4. De relaxatieparameters.

ρ_{disp} , ρ_{abs} . Het gedrag van de in mangaanchloride en koperkaliumchloride gevonden relaxatieparameters wijkt niet sterk af van wat in andere zouten van ionen uit de ijzergroep gevonden is. De waarden van ρ_{disp} en ρ_{abs} nemen iets langzamer toe met het magnetveld, dan evenredig met de soortelijke warmte C_H ; ze zijn ongeveer evenredig met een macht van de temperatuur tussen -1 en -7. Vooral in lage velden is echter in de hier onderzochte zouten C_H vele malen groter dan in de vroeger bestudeerde aluinen en Tuttonzouten; dit is met de relaxatieparameters niet duidelijk

het geval. Het verband tussen de relaxatieparameters en de temperatuur is duidelijk verschillend voor het mangaanchloridepoeder ($\sim T^{-2,4}$) en voor de eenkristallen beneden het λ -punt ($T^{-4,1}$ voor het mangaanchloride, $T^{-5,5}$ voor het koperkaliumchloride). Opvallend is, dat het verband tussen de relaxatieparameter en de temperatuur in het mangaanchloridepoeder blijkbaar weinig beïnvloed wordt door de overgang van de paramagnetische naar de antiferromagnetische toestand (vgl. figuur 9 van hoofdstuk IV).

ρ_{hf} . Wanneer dispersie en absorptie voldoen aan de formules van Casimir en du Pré, is het mogelijk de grootte van de relaxatieparameter ρ te vinden uit de waarden van χ' en χ'' bij één frequentie ν en de waarde van de adiabatische susceptibiliteit. Dan geldt namelijk:

$$\frac{\chi''(\nu)}{\nu(\chi'(\nu) - \chi_{ad})} = \frac{F\rho\nu/(1+\rho^2\nu^2)}{\nu F/(1+\rho^2\nu^2)} = \rho \quad (5-16).$$

Kunnen de dispersie- en absorptieverschijnselen beschreven worden met een verdeling van relaxatieparameters $f(\rho)$, dan geldt analoog

$$\frac{\chi''(\nu)}{\nu(\chi'(\nu) - \chi_{ad})} = \frac{F \int_0^\infty \rho\nu(1+\rho^2\nu^2)^{-1} f(\rho) d\rho}{\nu F \int_0^\infty f(\rho)(1+\rho^2\nu^2)^{-1} d\rho} \quad (5-17)$$

waarin $f(\rho)d\rho$ de kans is op een relaxatieparameter tussen ρ en $\rho + d\rho$ en $\int_0^\infty f(\rho)d\rho = 1$. Voor hoge frequenties is $\rho\nu \gg 1$. Definieren we, naar analogie van (5-16), ρ_{hf} als de limietwaarde van (5-17) voor hoge frequenties, dan geldt dus:

$$\rho_{hf} = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{\chi''(\nu)}{\nu(\chi'(\nu) - \chi_{ad})} = \frac{\int_0^\infty f(\rho) d\rho / \rho}{\int_0^\infty f(\rho) d\rho / \rho^2} = \frac{(1/\bar{\rho})}{(1/\bar{\rho}^2)} \quad (5-18).$$

Onafhankelijk van de vorm van de verdelingsfunctie $f(\rho)$ zal steeds $\rho_{hf} \leq \bar{\rho}$ zijn (vgl. ook Benzies en Cooke (16)). Enkele concrete gevallen worden nog wat nader onderzocht.

a). De verdeling van relaxatieparameters bestaat uit één discrete relaxatieparameter ρ_1 met een „gewicht” a_1 , plus een willekeurige verdeling $f_2(\rho)$ van veel langere relaxatieparameters ($\rho \gg \rho_1$) met een totaal „gewicht” $\int_0^\infty f_2(\rho) d\rho = 1 - a_1$. In dit geval zijn bij hoge frequenties de dispersie en absorptie ten

gevolge van de lange relaxatieparameters ρ verwaarloosbaar ten opzichte van de door ρ_1 veroorzaakte dispersie en absorptie, zodat in dit geval

$$\rho_{hf} \approx \rho_1$$

zal zijn. Een voorbeeld hiervan is de verdeling van relaxatieparameters, die optreedt als de warmte weerstand van het kristalrooster groot is en de soortelijke warmte van het rooster klein. Uit de op een dergelijk geval betrekking hebbende dispersie- en absorptiekrommen in hoofdstuk II, figuur 4a (berekend uit de theorie van Eisenstein met $C_H = C_L$ en $2\pi C_H/\alpha = 1$) is voor hoge frequenties het quotiënt $\chi''(\nu)/[\nu(\chi'(\nu) - \chi_{ad})]$ berekend. Zoals uit figuur 6a blijkt, nadert in gevallen van slechte warmtegeleiding ($\sqrt{\rho_M r_0^2/\kappa\rho_1}$, groot) dit quotiënt inderdaad tot $\rho_{hf} = \rho_1 = 0,5$, de waarde die de spinroosterrelaxatieparameter, voor

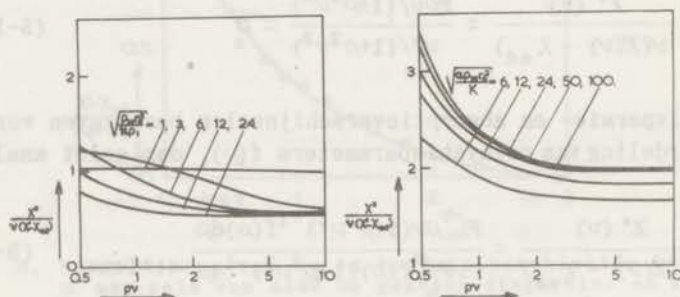


Fig. 6. Het quotiënt $\chi''/\nu(\chi' - \chi_{ad})$, berekend uit de theorie van Eisenstein, als functie van de frequentie; links voor het geval dat $C_H = C_L$, rechts voor $C_L = 0$.

het geval van een kristalrooster zonder warmteafvoer naar buiten, met de gegeven waarden van C_H , C_L en α aanneemt.

b). Ook in het geval, dat de warmtecapaciteit van het kristalrooster verwaarloosbaar klein is, kunnen we formule (5-18) toepassen op de met de formules van Eisenstein berekende dispersie- en absorptiekrommen (vgl. hoofdstuk II, figuur 4b). Met de voor dit geval geldende formules (5-15) krijgen we nu:

$$\frac{\rho_{hf}}{\rho} = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{\chi''(\nu)}{\nu(\chi'(\nu) - \chi_{ad})} = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{a-1}{\nu b} = 2 \frac{p_0 - 1}{p_0 - p_0'} \quad (5-19)$$

waarin

$$p_0 = \sqrt{\frac{\alpha\rho_M r_0^2}{K}} \coth \sqrt{\frac{\alpha\rho_M r_0^2}{K}} \quad \text{en} \quad p_0' = \left(\sqrt{\frac{\alpha\rho_M r_0^2}{K}} \sinh \sqrt{\frac{\alpha\rho_M r_0^2}{K}} \right)^2$$

terwijl a , b , α , r_0 , ρ_M en K dezelfde betekenis hebben als in formule (5-15). De verhouding ρ_{hf}/ρ (zie figuur 7) heeft een

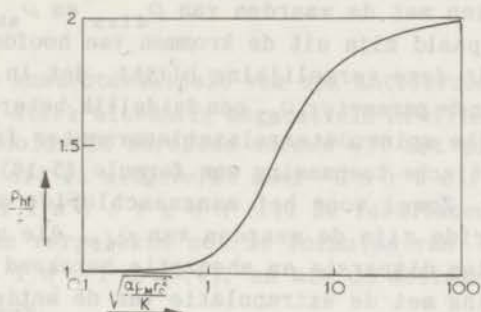


Fig. 7. De verhouding van ρ_{hf} en ρ , berekend uit de theorie van Eisenstein voor het geval $C_L = 0$.

waarde tussen 1 en 2 in. Hierin is ρ niet de gemiddelde relaxatieparameter $\bar{\rho}$, maar de relaxatieparameter die bij isotherm kristalrooster zou optreden. De wijze waarop $\chi''(\nu)/[\nu(\chi'(\nu) - \chi'_{ad})]$ voor hoge frequenties tot de limietwaarde ρ_{hf} nadert, wordt

TABEL IV

Vergelijking van ρ_{disp} , ρ_{abs} en ρ_{hf} .

$C_H = C_L, \rho = 1, \rho_1 = 0,5$				$C_L = 0, \rho = 1$			
$\sqrt{\frac{\rho_M r_0^2}{\alpha \rho_1}}$	ρ_{hf}	ρ_{disp}	ρ_{abs}	$\sqrt{\frac{\alpha \rho_M r_0^2}{K}}$	ρ_{hf}	ρ_{disp}	ρ_{abs}
1	0,97	1,05	1,00	6	1,66	3,0	3,3
3	0,60	1,26	1,26	12	1,84	8,7	11,0
6	0,55	1,57	1,59	24	1,92	32	48
12	0,52	1,91	0,79	50	1,96	140	225
24	0,51	2,25	0,58	100	1,98	550	1250

geïllustreerd door figuur 6b, die berekend is uit de dispersie- en absorptiekrommen van hoofdstuk II, figuur 4b.

In tabel 4 worden de in de voorbeelden a) en b) gevonden waarden van ρ_{hf} vergeleken met de waarden van ρ_{disp} en ρ_{abs} die op de normale wijze bepaald zijn uit de krommen van hoofdstuk II, figuur 4a en b. Uit deze vergelijking blijkt, dat in de hier beschouwde gevallen de parameter ρ_{hf} een duidelijk betere benadering voor de werkelijke spinroosterrelaxatieparameter is, dan ρ_{disp} of ρ_{abs} . De praktische toepassing van formule (5-18) levert analoge resultaten. Zowel voor het mangaanchloride als voor het koperkaliumchloride zijn de waarden van ρ_{hf} , die uit de boven het λ -punt gemeten dispersie en absorptie berekend zijn, beter in overeenstemming met de extrapolatie van de metingen beneden $2,168^{\circ}\text{K}$ dan de op de gewone manier bepaalde waarden van ρ_{disp} en ρ_{abs} .

LITERATUUR

- 1) L.J. Comrie, Six-figure mathematical tables (London 1949) II.
- 2) M. Fujimoto en J. Itoh, *Physica* **17** (1951) 266.
- 3) H. Abe, K. Ōno, I. Hayashi, J. Shimada en K. Iwanaga, *Journ. Phys. Soc. Japan* **9** (1954) 814.
- 4) S.A. Friedberg en J.D. Wasscher, *Physica* **19** (1953) 1072; *Comm. No.* 293c.
- 5) W.J. de Haas en F.K. du Pré, *Physica* **6** (1939) 705; *Comm. No.* 258a.
- 6) P. Teunissen en C.J. Gorter, *Physica* **7** (1940) 33.
- 7) C. Starr, *Phys. Rev.* **60** (1941) 241.
- 8) I. Waller, *Z. Phys.* **104** (1937) 132.
- 9) J.H. Van Vleck, *J. chem. Phys.* **5** (1937) 320.
- 10) H.A. Brown en J.M. Luttinger, *Phys. Rev.* **100** (1955) 685.
- 11) K. Ōno en M. Ohtsuka, *Journ. Phys. Soc. Japan* **13** (1958) 206.
- 12) J.A. Hofmann, A. Paskin, K.J. Tauer en R.J. Weiss, *J. Phys. Chem. Solids* **1** (1956) 45.
- 13) H.M. Gijsman, proefschrift Leiden 1958; H.M. Gijsman, N.J. Poullis en J. van den Handel, *Physica* **25** (1959) 954; *Comm.No.* 317b.
- 14) J. Eisenstein, *Phys. Rev.* **84** (1951) 548.
- 15) D. Bijl, *Physica* **14** (1949) 684; *Comm. No.* 276b.
- 16) R.J. Benzie en A.H. Cooke, *Proc. Phys. Soc. London A* **63** (1950) 201.

HOOFDSTUK VI

DE ANTIFERROMAGNETISCHE SUSCEPTIBILITEIT

De isotherme susceptibiliteit van een antiferromagnetische stof in een matig sterk uitwendig magneetveld in willekeurige richting zal in dit hoofdstuk berekend worden uit het moleculaire veldmodel, zoals dit is uitgewerkt door G o r t e r en mevr. V a n P e s k i - T i n b e r g e n (1). De resultaten van deze berekening worden vergeleken met de formules van N a g a m i y a (2), (3) en Y o s i d a (4), en met de metingen aan koper- en mangaanchloride.

1. Berekening van de susceptibiliteit. We gaan uit van de door G o r t e r en mevr. V a n P e s k i - T i n b e r g e n (1) gegeven formulering van het moleculaire veldmodel. De vergelijkingen voor de op de twee antiferromagnetisch gekoppelde subroosters werkende effectieve velden H^I en H^{II} luiden hier:

$$\left. \begin{aligned} \mu_x H_x^I &= \mu_x H_x - A_x M_x^{II} / \mu_x + D_x M_x^I / \mu_x \quad (\text{etc.}) \\ \mu_x H_x^{II} &= \mu_x H_x - A_x M_x^I / \mu_x + D_x M_x^{II} / \mu_x \quad (\text{etc.}) \end{aligned} \right\} \quad (6-01),$$

waarin H het uitwendig veld is en M^I en M^{II} de magnetisaties per ion van de twee subroosters zijn. De toevoeging (etc.) heeft betrekking op de analoge vergelijkingen voor de y - en z -componenten. A_x en D_x (etc.) zijn de constanten die de antiferromagnetische wisselwerking tussen de subroosters ($A_i > 0$) en de ferromagnetische ($D_i > 0$) of antiferromagnetische ($D_i < 0$) wisselwerking binnen de subroosters beschrijven; $\mu_x = g_x \beta S$ (etc.). Voor het verband tussen magnetisatie en effectief veld nemen we de Brillouinfunctie:

$$\left. \begin{aligned} \frac{M_x^I}{\mu_x} &= \frac{\mu_x H_x^I}{W^I} B_S \left(\frac{W^I}{kT} \right) \quad (\text{etc.}) \quad \text{met } W^I = \left(\sum_x \mu_x^2 H_x^I{}^2 \right)^{1/2} \\ \frac{M_x^{II}}{\mu_x} &= \frac{\mu_x H_x^{II}}{W^{II}} B_S \left(\frac{W^{II}}{kT} \right) \quad (\text{etc.}) \quad \text{met } W^{II} = \left(\sum_x \mu_x^2 H_x^{II}{}^2 \right)^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (6-02).$$

Als $A_x + D_x > A_y + D_y > A_z + D_z$, is de x -as de voorkeursrichting van de magnetisaties. In uitwendig veld $H=0$ wordt dan aan de verge-

lijkingen (6-01) en (6-02) voldaan door de oplossing $H_x^+ = -H_x^- = H_0$, $H_y^+ = H_y^- = H_z^+ = H_z^- = 0$ en $M_x^+ = -M_x^- = M_0$, $M_y^+ = M_y^- = M_z^+ = M_z^- = 0$, waarin M_0 en H_0 voldoen aan

$$\mu_x H_0 = (A_x + D_x) M_0 / \mu_x \quad \text{en} \quad M_0 = B_S (\mu_x H_0 / kT) \quad (6-03).$$

We voeren nu de volgende gereduceerde grootheden in:

$$\begin{aligned} h_x^+ &= \mu_x (H_x^+ - H_0), & h_y^+ &= \mu_y H_y^+, & h_z^+ &= \mu_z H_z^+; \\ h_x^- &= \mu_x (H_x^- + H_0), & h_y^- &= \mu_y H_y^-, & h_z^- &= \mu_z H_z^-; \\ h_x &= \mu_x H_x \quad (\text{etc.}), & h_0 &= \mu_x H_0; \\ h_x^+ &= \frac{1}{2}(h_x^+ + h_x^-) \quad (\text{etc.}), & h_x^- &= \frac{1}{2}(h_x^+ - h_x^-) \quad (\text{etc.}). \\ m_x^+ &= (M_x^+ - M_0) / \mu_x, & m_y^+ &= M_y^+ / \mu_y, & m_z^+ &= M_z^+ / \mu_z; \\ m_x^- &= (M_x^- + M_0) / \mu_x, & m_y^- &= M_y^- / \mu_y, & m_z^- &= M_z^- / \mu_z; \\ m_x &= M_x / \mu_x \quad (\text{etc.}), & m_0 &= M_0 / \mu_x; \\ m_x^+ &= \frac{1}{2}(m_x^+ + m_x^-) \quad (\text{etc.}), & m_x^- &= \frac{1}{2}(m_x^+ - m_x^-) \quad (\text{etc.}). \\ t &= kT; & A_x^+ &= 1 / (A_x + D_x) \quad (\text{etc.}); & A_x^- &= A_x - D_x \quad (\text{etc.}). \end{aligned}$$

Door optellen en aftrekken van de vergelijkingen (6-01) vinden we, gebruik makend van de eerste vergelijking (6-03):

$$\text{en} \quad \left. \begin{aligned} h_x^+ &= h_x - A_x^- m_x^+ \quad (\text{etc.}) \\ h_x^- A_x^+ &= m_x^- \quad (\text{etc.}) \end{aligned} \right\} \quad (6-01a),$$

terwijl de vergelijkingen (6-03) overgaan in

$$h_0 A_x^+ = m_0 \quad \text{en} \quad m_0 = B_S (h_0 / t) \quad (6-03a).$$

Uit deze oplossing van de vergelijkingen (6-01) of (6-01a) en (6-02) bij uitwendig veld $h = 0$ kan nu door reeksontwikkeling de oplossing gevonden worden voor kleine uitwendige velden in willekeurige richting. We zullen daartoe eerst m^+ en m^- ontwikkelen naar machten van h^+ en h^- , daaruit m^+ en m^- als functies van h^+ en h^- afleiden en vervolgens met behulp van de vergelijkingen (6-01a) achtereenvolgens m^- , h^- en h^+ elimineren. Op deze manier wordt de gereduceerde totale magnetisatie per ion m^+ gevonden als functie van het gereduceerde uitwendig veld h . Hogere machten van h^+ , h^- enz. dan de derde zullen steeds verwaarloosd worden. De eerste stap in deze berekening is het ontwikkelen van de Brill-

lounifuncties (6-02) in een machtreeks in de omgeving van het punt (m_0, h_0) . Dit geeft:

$$\left. \begin{aligned} m_x' &= a_1 h_x' + a_2 h_x'^2 + a_3 h_x'^3 + \frac{1}{2} b_2 (h_y'^2 + h_z'^2) + b_3 h_x' (h_y'^2 + h_z'^2) \\ m_y' &= b_1 h_y' + \frac{1}{2} (b_2/h_0) h_y'^3 + b_2 h_x' h_y' + b_3 h_x'^2 h_y' + \frac{1}{2} (b_2/h_0) h_y' h_z'^2 \\ m_z' &= b_1 h_z' + \frac{1}{2} (b_2/h_0) h_z'^3 + b_2 h_x' h_z' + b_3 h_x'^2 h_z' + \frac{1}{2} (b_2/h_0) h_z' h_y'^2 \end{aligned} \right\} (6-02a)$$

en analoog voor m'' . De coëfficiënten hierin zijn:

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{1}{t} B_S' \left(\frac{h_0}{t} \right) & b_1 &= \frac{m_0}{h_0} = A_x^+ \\ a_2 &= \frac{1}{2!} \frac{1}{t^2} B_S'' \left(\frac{h_0}{t} \right) & b_2 &= -\frac{m_0}{h_0^2} + \frac{a_1}{h_0} = \frac{a_1 - A_x^+}{h_0} \\ a_3 &= \frac{1}{3!} \frac{1}{t^3} B_S''' \left(\frac{h_0}{t} \right) & b_3 &= \frac{m_0}{h_0^3} - \frac{a_1}{h_0^2} + \frac{a_2}{h_0} = \frac{a_2 - b_2}{h_0} \end{aligned}$$

Door optellen en aftrekken van de vergelijkingen (6-02a) krijgen we uitdrukkingen voor m^+ en m^- . Door substitutie van $h' = h^+ + h^-$ en $h'' = h^+ - h^-$ worden h' en h'' geëlimineerd. Uit de dan verkregen vergelijkingen voor m^- kan door substitutie van de tweede vergelijking (6-01a) m^- worden geëlimineerd, waarna h^- gemakkelijk uit deze vergelijkingen kan worden opgelost:

$$\left. \begin{aligned} h_x^- (A_x^+ - a_1) &= a_2 h_x^{+2} + \frac{1}{2} b_2 (h_y^{+2} + h_z^{+2}) + \dots \\ h_y^- (A_y^+ - b_1) &= b_2 h_x^+ h_y^+ + \dots \\ h_z^- (A_z^+ - b_1) &= b_2 h_x^+ h_z^+ + \dots \end{aligned} \right\} (6-02b).$$

De vergelijkingen voor m^+ kunnen nu met (6-02b) worden omgewerkt tot

$$\left. \begin{aligned} m_x^+ &= a_1 h_x^+ + \alpha_{11} h_x^{+3} + \alpha_{12} h_x^+ h_y^{+2} + \alpha_{13} h_x^+ h_z^{+2} + \dots \\ m_y^+ &= b_1 h_y^+ + \alpha_{21} h_y^+ h_x^{+2} + 0 + 0 + \dots \\ m_z^+ &= b_1 h_z^+ + \alpha_{31} h_z^+ h_x^{+2} + 0 + 0 + \dots \end{aligned} \right\} (6-04),$$

waarin

$$\alpha_{11} = 2a_2^2 / (A_x^+ - a_1) + a_3,$$

$$\alpha_{12} = \alpha_{21} = b_2^2 / (A_y^+ - b_1) - b_2/h_0 \quad \text{en}$$

$$\alpha_{13} = \alpha_{31} = b_2^2 / (A_z^+ - b_1) - b_2/h_0$$

Uit symmetrieoverwegingen volgt, dat m_x^+ een oneven functie van h_x en een even functie van h_y en h_z moet zijn (etc.):

$$\left. \begin{aligned} m_x^+ &= \chi_x h_x + \alpha_{xx} h_x^3 + \alpha_{xy} h_x h_y^2 + \alpha_{xz} h_x h_z^2 + \dots \\ m_y^+ &= \chi_y h_y + \alpha_{yy} h_y^3 + \alpha_{yz} h_y h_z^2 + \dots \\ m_z^+ &= \chi_z h_z + \alpha_{zz} h_z^3 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (6-05).$$

Gebruiken we de betrekkingen $h_x^+ = h_x - A_x^- m_x^+$ (etc.) (6-01a) en vullen we voor m^+ formule (6-05) in, dan vinden we uit (6-04) door gelijkstelling van coëfficiënten achtereenvolgens:

$$\chi_x = \frac{a_1}{1+a_1 A_x^-}, \quad \chi_y = \frac{b_1}{1+b_1 A_y^-}, \quad \chi_z = \frac{b_1}{1+b_1 A_z^-};$$

$$\alpha_{xx} = \alpha_{11} / (1+a_1 A_x^-)^4,$$

$$\alpha_{xy} = \alpha_{yx} = \alpha_{12} / (1+a_1 A_x^-)^2 (1+b_1 A_y^-)^2$$

$$\alpha_{xz} = \alpha_{zx} = \alpha_{13} / (1+a_1 A_x^-)^2 (1+b_1 A_z^-)^2 \quad \text{en}$$

$$\alpha_{yy} = \alpha_{yz} = \alpha_{zy} = \alpha_{zz} = 0.$$

Hiermee is de totale magnetisatie m^+ als functie van het uitwendig veld h en de temperatuur t gevonden. In niet gereduceerde eenheden is

$$M = \sum_x \mu_x^2 \chi_x H_x + \sum_x \sum_y \mu_x^2 \mu_y^2 \alpha_{xy} H_x H_y^2 + \dots \quad (6-06).$$

Integratie van de component van M in de veldrichting geeft voor een poeder:

$$M_D = H \left[\frac{1}{3x} \sum_x \mu_x^2 \chi_x \right] + H^3 \left[\frac{1}{5} \sum_x \mu_x^4 \alpha_{xx} + \frac{1}{15} \sum_{x \neq y} \mu_x^2 \mu_y^2 \alpha_{xy} \right] + \dots \quad (6-07).$$

Voor de differentiële susceptibiliteit van een poeder vinden we tenslotte

(6-08).

$$\chi_p = \left(\frac{\partial M_p}{\partial H} \right)_T = \frac{1}{3} \sum_x \mu_x^2 \chi_x + \frac{1}{5} H^2 \left[3\mu_x^4 \alpha_{xx} + 2\mu_x^2 \mu_y^2 \alpha_{xy} + 2\mu_x^2 \mu_z^2 \alpha_{xz} \right] + \dots$$

Met $T_N = (A_x + D_x)(S+1)/3Sk$ en onder verwaarlozing van de termen met H^3 resp H^2 gaan (6-06) en (6-08) over in de formules (1-14b) en (1-15b) van hoofdstuk I.

2. Vergelijking met de theorie van Nagamiya en Yosida. Formules analoog aan (6-06) en (6-08) zijn gegeven door Nagamiya en Yosida (2), (3), (4). Deze auteurs bepalen het minimum van de vrije energie

$$F = - \frac{1}{2} \chi_{\parallel} H_{\parallel}^2 - \frac{1}{2} \chi_{\perp} H_{\perp}^2 + \text{anisotropieënergie} \quad (6-09)$$

onder de volgende onderstellingen:

- 1) geringe anisotropie;
- 2) geïnduceerde magnetisatie klein t.o.v. spontane magnetisatie;
- 3) verwaarlozing van de veldafhankelijkheid van χ_{\parallel} en χ_{\perp} .

Hun resultaat voor de poedersusceptibiliteit luidt in het geval van axiale symmetrie:

$$\chi_p = \frac{1}{3} \chi_{\parallel} + \frac{2}{3} \chi_{\perp} + \frac{4}{5} (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) H^2 / H_d^2 + \dots \quad (6-10),$$

en voor rhombische symmetrie en anisotrope g-waarde (5):

$$\chi_p = \frac{1}{3} (\chi_a + \chi_b + \chi_c) + \dots \quad (6-11)$$

$$+ \left(\frac{\chi_b}{b} - \chi_a \right) \left[\frac{2}{5} (b+qc) \left(\frac{H}{H_1} \right)^2 + \frac{1}{7} \{ 3b(1-b) - 2qbc + 3q^2c(1-c) \} \left(\frac{H}{H_1} \right)^4 \right]$$

waarin $b = g_b^2 / g_a^2$, $c = g_c^2 / g_a^2$, en $q = H_1^2 / H_2^2$; H_1 en H_2 zijn de constanten van de drempelveldhyperbool in het ac-vlak ($H_1 \leq H_2$).

Om de overeenstemming tussen (6-08) en (6-10) aan te tonen, moe-

ten we de veronderstellingen 1) - 3) invoeren in (6-08). Dit leidt tot

$$1) A_x + D_x - (A_{y,z} + D_{y,z}) \ll A_x + D_x;$$

$$2) \frac{1}{2} \chi_{\perp} \mu_x^2 H_d^2 \ll M_0;$$

3) de hogere afgeleiden a_2 en a_3 van de Brillouinfunctie, en dus α_{xx} , worden verwaarloosd.

Met deze benaderingen kan door gelijkstelling van de vrije energie van de a- en de b-oplossing (vgl. (6), (7), (8)) uit het moleculaire veldmodel worden gevonden:

$$(\mu_x H_d)^2 = \frac{(A_y^+ - A_x^+)(1 + A_y^+ A_x^-)(1 + a_1 A_x^-) m_0^2}{A_x^+ A_y^+ (A_y^+ - a_1)} \quad (6-12).$$

Onderstellen we verder axiale symmetrie ($A_y \pm D_y = A_z \pm D_z$) en isotrope g-waarde ($\mu_x = \mu_y = \mu_z = \mu$), dan wordt $\alpha_{xy} = \alpha_{xz}$ en kan met (6-12) de H^2 -term in (6-08) geschreven worden als

$$H^2 \left[\frac{3}{5} \alpha_{xx} \mu^4 + \frac{4}{5} \mu^2 \frac{\chi_y - \chi_x \cdot 2A_x / (A_x + D_x + A_y - D_y)}{H_d^2} \cdot \frac{A_x - D_x + A_y + D_y}{A_x + D_x + A_y - D_y} \right] \quad (6-13)$$

Onder verwaarlozing van α_{xx} en met $A_x \approx A_y$ en $D_x \approx D_y$ gaat (6-13) over in de laatste term van (6-10). Op analoge wijze kan ook de H^2 -term in (6-11) uit (6-08) worden afgeleid.

Het moet worden opgemerkt, dat de formules (6-10) en (6-11) uit een energiebeschouwing zijn afgeleid, zonder dat gebruik gemaakt is van betrekkingen, die χ_{\parallel} , χ_{\perp} en H_d als functie van de temperatuur geven. Deze formules kunnen dus gebruikt worden om verband te leggen tussen experimenteel te bepalen grootheden. Zolang aan de boven genoemde beperkende veronderstellingen 1) - 3) voldaan is, mogen van de formules (6-10) en (6-11) dus ook dicht bij het Néelpunt goede resultaten verwacht worden. De betrekkingen (6-06) en (6-08) daarentegen zullen dicht bij T_N nauwelijks tot kwantitatieve overeenstemming met het experiment kunnen leiden, daar, zoals bekend, het moleculaire veldmodel een te hoge waarde voor de Néeltemperatuur geeft.

3. Vergelijking met de metingen. Voor koperchloride is de H^2 -term in de poedersusceptibiliteit uit de metingen berekend. Met de

door G i j s m a n (9) berekende A's en D's vinden we voor de in (6-13) optredende correctiefactoren:

$$\frac{A_x - D_x + A_y + D_y}{A_x + D_x + A_y - D_y} = 1,007 \quad \text{en} \quad \frac{2A_x}{A_x + D_x + A_y - D_y} = 1,012$$

Berekenen we op de door Gijsman aangegeven manier A_z en D_z uit het naar $T = 0$ geëxtrapoleerde drempelveld $H_a = 9150$ Oe (10) en $\chi_c = 182,6 \times 10^{-6}$ (9), dan vinden we

$$\frac{A_x - D_x + A_z + D_z}{A_x + D_x + A_z - D_z} = 1,023 \quad \text{en} \quad \frac{2A_x}{A_x + D_x + A_z - D_z} = 1,023.$$

De discrepantie tussen (6-11) en het tweede stuk van het analogon van (6-13) voor het rhombische geval is dus van dezelfde grootteorde als de fout tengevolge van de verwaarlozing van hogere machten van H/H_d (vgl. (5)). Ook α_{xx} geeft hier slechts een geringe correctie op (6-11), omdat voor $S = \frac{1}{2}$ de hogere afgeleiden a_2 en a_3 van de Brillouinfunctie relatief klein zijn (vgl. (5-03)). We vinden dan ook, zoals uit figuur 1 blijkt, een goede

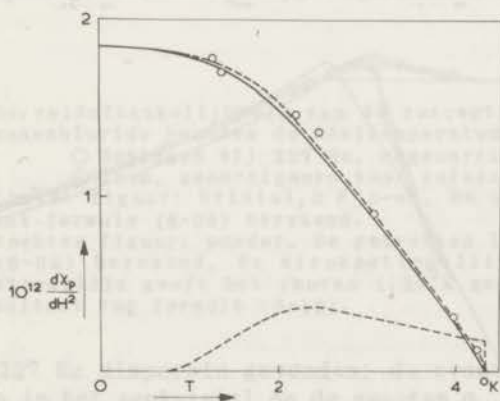


Fig. 1. Het veldafhankelijke deel van de susceptibiliteit van het koperchloridepoeder. De getrokken lijn geeft het resultaat van formule (6-11), de streeplijn de (beneden op tienmaal vergrote schaal getekende) correctie met α_{xx} volgens formule (6-13).

overeenstemming tussen de gemeten waarden van $d\chi_p/dH^2$ en de waarden die uit (6-11) berekend werden met behulp van de gemeten

susceptibiliteiten en de door P o u l i s en H a r d e m a n (10), (11) gegeven waarden van H_c en H_a . In figuur 1 zijn (op een tienmaal vergrote schaal) ook de waarden van het eerste stuk van (6-13) aangegeven. Hierin is α_{xx} berekend onder verwaarlozing van D_x (vgl. (9)) en met een waarde van A_x die zodanig gekozen is, dat het berekende Néelpunt $4,33^{\circ}\text{K}$ is: $A_x = 4,33$ k. Correctie met de op deze manier gevonden α_{xx} -term (bovenste streeplijn) verbetert de overeenstemming tussen berekende en gemeten waarden van $d\chi_p/dH^2$ nog enigszins, zonder echter een beslissing over de juistheid van deze correctie mogelijk te maken.

Voor het mangaanchloride zijn de formules (6-06) en (6-08) numeriek berekend met de volgende aan G i j s m a n (9) ontleende A's en D's:

$$A_x = 4,08 \text{ k}, D_x = -0,02 \text{ k}, A_y = 3,82 \text{ k}, D_y = -0,62 \text{ k}.$$

Uit de gelijkheid van χ_b en χ_3 bij de laagste temperatuur (9) volgt, dat $A_z - D_z = A_y - D_y$. Bij gebrek aan verdere gegevens is $A_z = A_y$ en $D_z = D_y$ gesteld. De g-waarden zijn isotroop en gelijk aan 2.

Een vergelijking tussen de met deze getallen berekende waarden

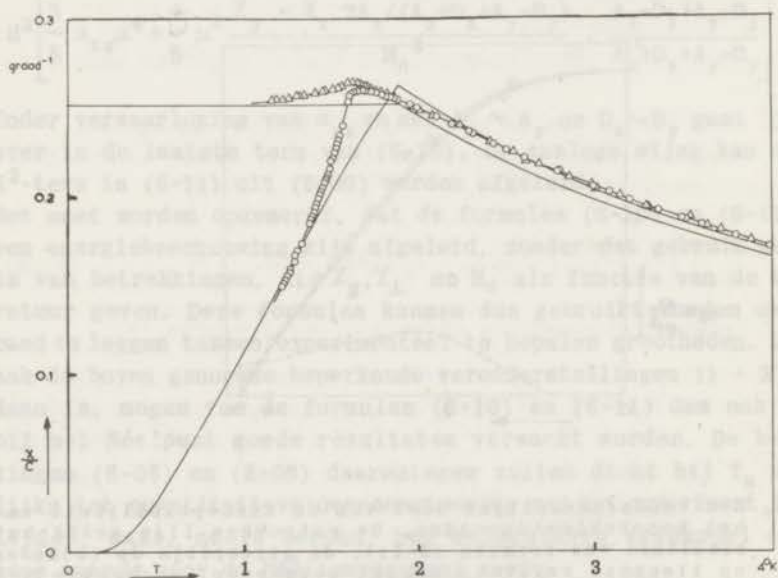


Fig. 2. De susceptibiliteit van het mangaanchloridekristal bij uitwendig magnetveld $H_c = 0$
 \circ c-as \triangle b-as
 De getrokken lijnen zijn berekend met het moleculaire veldmodel.

van χ/C en de gemeten susceptibiliteiten bij $H = 0$ geeft figuur 2. In de omgeving van het Néelpunt is de overeenstemming vrij slecht; de berekende Néeltemperatuur is $1,89^{\circ}\text{K}$ in plaats van $1,62^{\circ}\text{K}$. Boven $3,5^{\circ}\text{K}$ geven de metingen een Curie-Weiss-wet met $\theta_c = 1,86^{\circ}\text{K}$ en $\theta_b = 1,79^{\circ}\text{K}$; de berekening geeft $\theta_c = 1,91^{\circ}\text{K}$ en $\theta_b = 2,07^{\circ}\text{K}$ en klopt dus voor de c-as beter met het experiment dan voor de b-as.

De berekende α_{xx} wordt met de metingen aan het c-as-kristal (bij 227 Hz) vergeleken in figuur 3a. In het mangaanchloridepoeder is

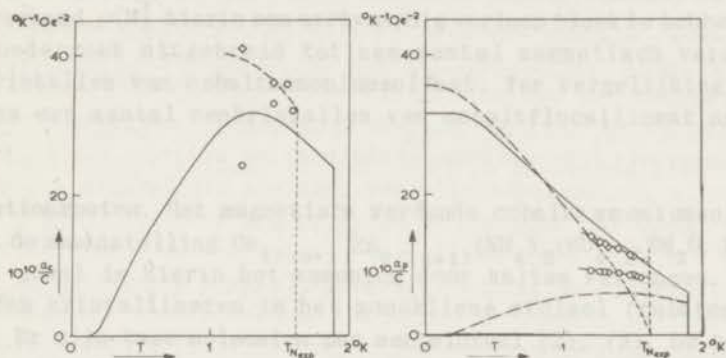


Fig. 3. De veldafhankelijkheid van de susceptibiliteit van mangaanchloride beneden de Néeltemperatuur.

○ Metingen bij 227 Hz, ongecorrigeerd

◇ Idem, gecorrigeerd voor relaxatie (zie tekst)

Linker figuur: kristal, $H \parallel c$ -as. De getrokken lijn is met formule (6-06) berekend.

Rechter figuur: poeder. De getrokken lijn is met formule (6-08) berekend, de streepstippellijn met $3\alpha_{xx} 15C$. De streeplijn geeft het (boven $1,25^{\circ}\text{K}$ geëxtrapoleerde) resultaat van formule (6-10).

beneden 227 Hz dispersie gevonden; de eventuele invloed van dispersie in het eenkristal op de gemeten α_{xx}/C is geschat uit de bekende soortelijke warmtegegevens. Alleen bij de laagste temperatuur ($1,22^{\circ}\text{K}$) is de eventuele correctie belangrijk. De op deze wijze gevonden waarde van α_{xx}/C is in de figuur aangegeven. Qualitatief is de overeenstemming tussen theorie en experiment bevredigend, quantitatief komen ook hier de afwijkingen in de omgeving van het Néelpunt tot uiting.

Het resultaat van de berekening van formule (6-08) is weergegeven in figuur 6b. De bijdrage van α_{xx} (streep-stippellijn onderaan) is hier niet verwaarloosbaar. De metingen zijn gecorrigeerd

voor de beneden 227 Hz optredende dispersie. Theorie en experiment stemmen bevredigend overeen, afgezien van de te hoge berekende Néeltemperatuur. Ter vergelijking is ook de kromme volgens formule (6-10) gegeven (streeplijn), berekend met de experimenteel gevonden waarden van drempelveld (9) en susceptibiliteiten. Boven $1,25^{\circ}\text{K}$ is geen drempelveld aanwezig en is de kromme geëxtrapoleerd. De metingen komen duidelijk beter overeen met (6-08) dan met (6-10). Dit klopt met het feit, dat in mangaanchloride aan de door Nagamiya en Yosida gemaakte veronderstellingen 1) - 3) niet voldaan is.

LITERATUUR

- 1) C.J. Gorter en Tineke van Peski-Tinbergen, *Physica* **22** (1956) 273; *Comm. Suppl. No. 110b*.
- 2) T. Nagamiya, *Progr. theor. Phys.* **6** (1951) 342.
- 3) T. Nagamiya, K. Yosida en R. Kubo, *Adv. in Physics* **4** (1955) 1.
- 4) K. Yosida, *Progr. theor. Phys.* **6** (1951) 691.
- 5) T. Nagamiya, *Physica* **22** (1956) 249.
- 6) K. Yosida, *Progr. theor. Phys.* **7** (1952) 25.
- 7) J. Ubbink, *Physica* **19** (1953) 919; *Comm. Suppl. No. 105c*.
- 8) N.J. Poulis en C.J. Gorter, *Progress in Low Temperature Physics* (Amsterdam 1955) I, 251.
- 9) H.M. Gijsman, proefschrift Leiden 1958; H.M. Gijsman, N.J. Poulis en J. van den Handel, *Physica* **25** (1955) 954; *Comm.No. 317b*.
- 10) N.J. Poulis en G.E.G. Hardeman, *Physica* **21** (1955) 728; *Comm. No. 300c*.
- 11) N.J. Poulis en G.E.G. Hardeman, *Physica* **20** (1954) 7; *Comm. No. 294a*.

HOOFDSTUK VII

DE METINGEN AAN COBALTZOUTEN

Uit experimenten van H a s e d a en K a n d a (1) is gebleken, dat de relaxatieparameter van cobaltammoniumsulfaat in het temperatuurgebied van vloeibaar helium afneemt met toenemend magnetveld. Naar aanleiding van deze metingen zijn een aantal poedervormige magnetisch verdunde cobalt-Tuttonzouten onderzocht. Toen het verband $\rho(H)$ hierin een merkwaardig verloop bleek te hebben, is het onderzoek uitgebreid tot een aantal magnetisch verdunde eenkristallen van cobaltammoniumsulfaat. Ter vergelijking zijn tevens een aantal eenkristallen van cobaltfluosilicaat onderzocht.

1. Tuttonzouten. Het magnetisch verdunde cobaltammoniumsulfaat heeft de samenstelling $\text{Co}_{1/(n+1)}\text{Zn}_{n/(n+1)}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. In een enkel geval is hierin het ammonium door kalium vervangen. Deze stoffen kristalliseren in het monokliene stelsel (ruimtegroep C_{2h}). Er zijn twee moleculen per eenheidscel (2), (3). De tetragonale symmetrieassen van de elektrische kristalvelden die op de (eventuele) cobaltionen werken zijn voor de twee cobaltposities

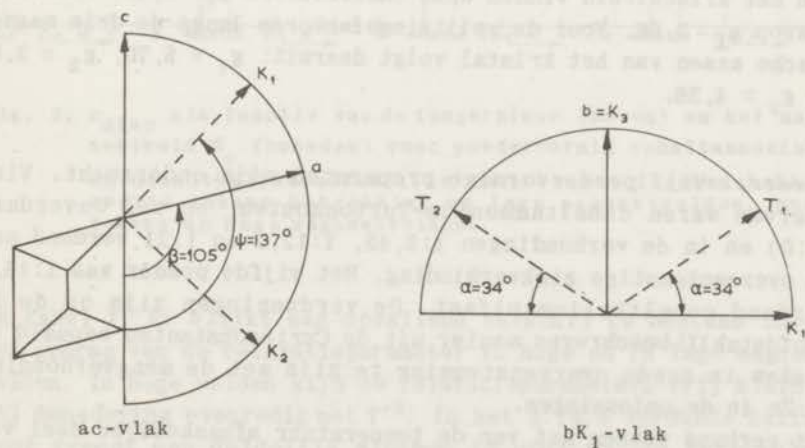


Fig. 1. De posities van de magnetische assen (K) en de tetragonale symmetrieassen van het kristalveld (T) ten opzichte van de kristalassen in cobaltammoniumsulfaat.

in de eenheidscel verschillend gericht; ze liggen in een vlak door de b-as en maken met het ac-vlak een hoek α van ongeveer 34° , in tegengestelde richting (vgl. o.a. (4), (5)). De richting van de magnetische assen in het ac-vlak wordt door verschillende auteurs verschillend opgegeven (4), (6), (7), (8), (9). De door referenties (4) en (6) opgegeven posities stemmen overeen met onze experimenten en zijn in figuur 1 weergegeven. Ze blijken niet sterk van de magnetische verdunningsgraad af te hangen.

Het vrije tweewaardige cobaltion heeft als grondtoestand een $^4F_{9/2}$ -toestand. Een elektrisch kristalveld met kubische symmetrie heft de baanontarding van deze grondtoestand gedeeltelijk op. Het laagst gelegen energieniveau is dan, wat het baanimpulsmoment betreft, een triplet; rekent men de spin mee, dan is het in afwezigheid van een magnetisch veld twaalfvoudig ontaard. De gecombineerde invloed van de tetragonale component van het kristalveld en de spinbaanwisselwerking splitst dit multiplet verder in zes Kramersdoubletten, waarvan het laagste in cobaltammoniumsulfaat volgens de berekeningen van A b r a g a m en P r y c e (10) ongeveer 245 cm^{-1} onder het volgende ligt. Bij lage temperaturen is dus alleen dit laagste doublet bezet. Deze toestand kan beschreven worden met een schijnbaar spinquantumgetal $S' = \frac{1}{2}$. De bijbehorende anisotrope splitsingsfactor heeft een axiale symmetrie en is gemeten door B l e a n e y en I n g r a m (4) met behulp van paramagnetische resonantie in sterk verdund cobaltammoniumsulfaat. Evenwijdig aan de tetragonale symmetrieas van het kristalveld vinden deze onderzoekers $g_{\parallel} = 6,45$, loodrecht daarop $g_{\perp} = 3,06$. Voor de splitsingsfactoren langs de drie magnetische assen van het kristal volgt daaruit: $g_1 = 5,70$, $g_2 = 3,06$ en $g_3 = 4,36$.

Poeders. Vijf poedervormige preparaten zijn onderzocht. Vier daarvan waren cobaltammonium-Tuttonzouten, en wel onverdund (1:0) en in de verhoudingen 1:5,45, 1:12,2 en 1:21 verdund met de overeenkomstige zinkverbinding. Het vijfde poeder was 1:14,5 verdund cobaltkaliumsulfaat. De verdunningen zijn op de in hoofdstuk III beschreven manier uit de Curieconstanten bepaald en bleken in goede overeenstemming te zijn met de mengverhouding Co:Zn in de oplossingen.

Het verband tussen het van de temperatuur afhankelijke deel van de susceptibiliteit bij heliumtemperaturen en de temperatuur kan voor alle poeders binnen de meetnauwkeurigheid met de wet van Curie beschreven worden. De paramagnetische verzaadiging, voor zover gemeten, is in overeenstemming met de over alle richtingen

gemiddelde formule (5-03) (vergelijk hoofdstuk 8). Waar nodig zijn hiervoor correcties aangebracht.

De gemeten relaxatieparameters zijn weergegeven in figuur 2 en

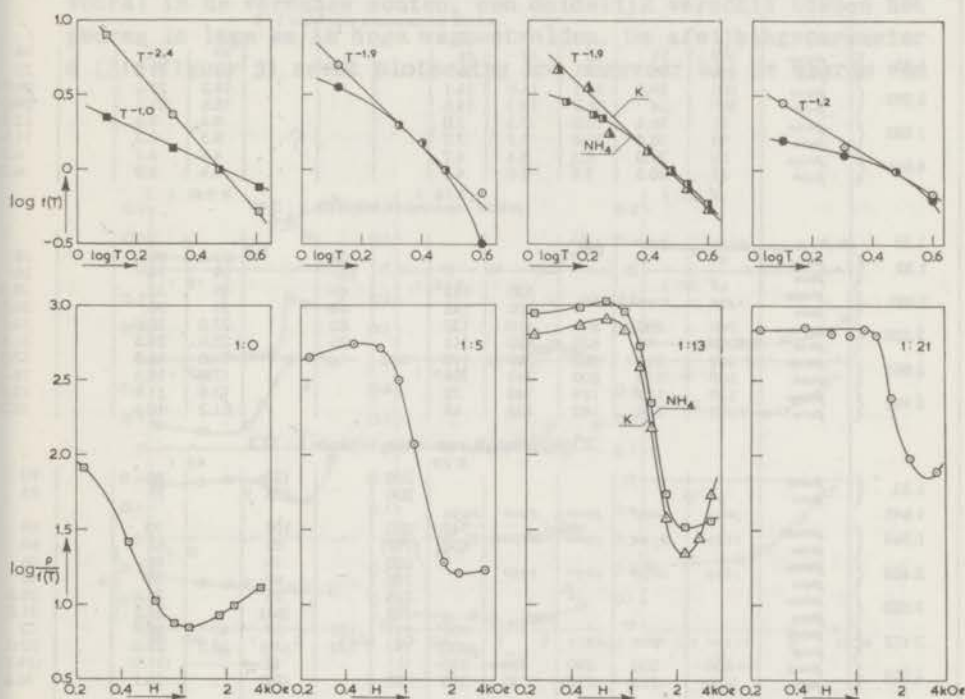


Fig. 2. ρ_{disp} als functie van de temperatuur (boven) en het magneetveld H_c (beneden) voor poedervormig cobaltammonium- en cobaltkaliumsulfaat. In de bovenste figuren hebben zwarte tekens betrekking op lage magneetvelden, open tekens op hoge magneetvelden.

in tabel 1. Er blijkt een opvallend verschil te bestaan tussen het gedrag van de relaxatieparameter in hoge en in lage magneetvelden. In hoge velden zijn de relaxatieparameters vrij klein en bij benadering evenredig met T^{-2} ; in het 1:14,5 verdunde kaliumzout treedt een duidelijk minimum in $\rho(H)$ op. In lage velden zijn, vooral in de verdunde zouten, de relaxatieparameters groot; beneden 3°K hangen ze minder sterk van de temperatuur af dan de relaxatieparameters in hoge velden, terwijl bij 4°K in enkele gevallen $\rho(T)$ juist in lage velden steiler is dan in hoge velden.

TABEL I *)

Relaxation parameters (in ms) of powdered cobalt Tutton salts as functions of H_0 and T (Numbers in italics have been measured photographically)		225	450	675	900	1125	1350	1462	1687	1800	2250	2812	3375
H_0 (Oe)	T (°K)												
cobalt ammonium sulphate 1:0													
1.25	ρ_{disp}	169	51	35	39	41				59	66		98
	ρ_{abs}	186	56	34	33	36				62	79		78
2.092	ρ_{disp}	106	28.5	16.1	14.0	14.1				19.2	22.0		29.0
	ρ_{abs}	107	34	16.2	14.3	14.6				18.6	21.5		29.0
3.003	ρ_{disp}	81	26.5	10.5	7.5	7.0				8.4	9.8		12.9
	ρ_{abs}	98	25.5	10.8	7.7	7.2				8.3	9.3		11.9
4.066	ρ_{disp}	50	21.0	8.3	5.4	4.7				4.6	5.3		6.7
	ρ_{abs}	51	20.5	7.8	5.0	4.4				4.6	4.9		6.3
cobalt ammonium sulphate 1: 5.45													
1.27		2250	3100	2300									
1.32	ρ_{disp}							108		79	79		78
	ρ_{abs}							107		79	79		56
2.093	ρ_{disp}				530	152		49		35	33		28.5
	ρ_{abs}	1470	2100	1660	500	145		47		33	30		26.5
2.505	ρ_{disp}				410	133		42		27.0	25.0		23.0
	ρ_{abs}	740	890	810	420	111		35		25.0	24.5		21.5
3.001	ρ_{disp}	450	510	520	320	118				19.3	16.5		17.2
	ρ_{abs}	500	510	500	340	101				17.6	16.6		15.3
3.992	ρ_{disp}	138	153	159	140	72				13.8	11.0		12.0
	ρ_{abs}	155	168	182	123	67				11.2	10.6		10.2
cobalt ammonium sulphate 1: 12.2													
1.33	ρ_{disp}						330		123		85		90
1.645	ρ_{abs}						200		105		75		83
1.749	ρ_{disp}	3000	4000	4100	2900	2950							
	ρ_{abs}	1820	2750	3300	2150	740	280		108		72		69
2.488	ρ_{disp}					600	(191)		85		63		60
	ρ_{abs}	1820	2050	2250	1950	250	76		76		45		46
3.003	ρ_{disp}					195	60		60		36		43
	ρ_{abs}					225	55		55		26.5		28.5
3.412	ρ_{disp}					182	(63)		182		21.5		21.0
	ρ_{abs}	1100	1160	1570		450	197	132	57	43	29.0		32
3.952	ρ_{disp}					(420)	193	124	(35)	28.5	22.0		22.0
	ρ_{abs}	500	530	590	490	295	151		42		(21.0)		(19.5)
	ρ_{abs}	(450)	(710)	(710)	540	310	200		(50)		16.2		16.8
cobalt ammonium sulphate 1: 21													
1.26	ρ_{disp}	2450	2500	1510	(600)				450		250		225
2.030	ρ_{abs}								(290)		255		290
2.998	ρ_{disp}	1880	2000	810	690	630	430		290		116		112
	ρ_{abs}								(225)		122		116
3.968	ρ_{disp}	(1500)	(880)	(650)	(690)	(690)	640		240		96		78
	ρ_{abs}	490	500	460	520	410	360		235		82		69
	ρ_{disp}	470	480	470	460	430	310		139		66		53
	ρ_{abs}								215		64		59
cobalt potassium sulphate 1: 14.5													
1.26	ρ_{disp}	3000	3200	2800	2750				127		124	152	200
1.60	ρ_{abs}				(1680)				123		134	173	215
1.85	ρ_{disp}						155		48		39		67
	ρ_{abs}						174		48		37		62
2.010		780	750	600	620	580							
2.489	ρ_{disp}		1030	1000			162		43		29.5	36	69
	ρ_{abs}		(1100)	(1070)			146		39		30	34	65
3.007	ρ_{disp}	(450)	750	800	690	390	152		38		22.0		54
	ρ_{abs}	(700)	(750)	(800)	(650)	(410)	(190)		35		20.5		50
3.411	ρ_{disp}	560	590	590	320								
	ρ_{abs}	(560)		590	330								
3.947	ρ_{disp}	310	290	300	290	210	111		31		15.0		36
	ρ_{abs}	(310)	(310)	(300)	(300)	193	105		27.5		16.2		35

*) Overgenomen uit Physica 25 (1959) 371; Comm. No. 314c

In het 1:12,2 cobaltammonium- en het 1:14,5 cobaltkaliumsulfaat zijn deze verschillen in $\rho(T)$ voor hoge en voor lage velden niet zo uitgesproken, zodat hier volstaan is met het geven van het gemiddelde verband $\rho(T)$.

Ook in de afwijkingen van de formules van Casimir en du Pré is, vooral in de verdunde zouten, een duidelijk verschil tussen het gedrag in lage en in hoge magneetvelden. De afwijkingsparameter d (Zie figuur 3) neemt plotseling toe ongeveer bij de waarde van

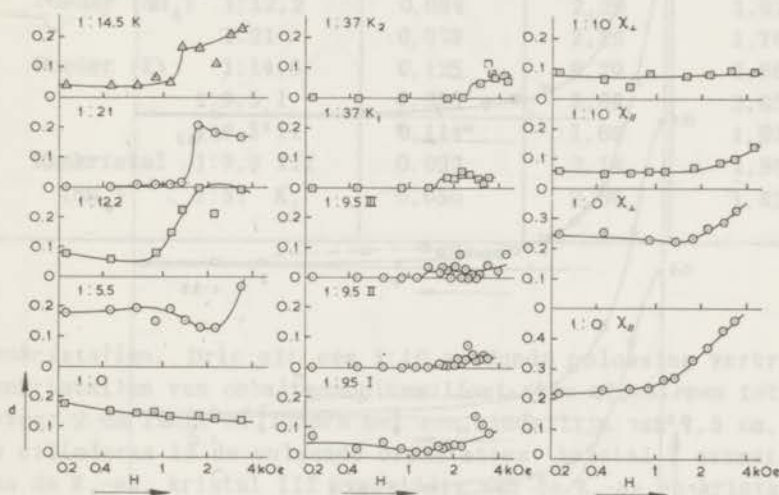


Fig. 3. Afwijkingsparameters in de cobaltzouten als functies van het magneetveld
 Links: poeders
 Midden: cobaltammoniumsulfaat-eenkristallen
 Rechts: cobaltfluosilicaat-eenkristallen

het magneetveld waar de overgang van de lange relaxatieparameters naar de kortere plaatsvindt. Verder zijn de afwijkingen in de verdunde zouten in het algemeen kleiner dan in de minder verdunde. De susceptibiliteit bij hoge frequenties $\chi_{\infty} = (1-F)\chi_0$ wijkt af van de adiabatische susceptibiliteit $\chi_{ad} = \chi_0 b / (b + CH^2)$, zoals blijkt uit figuur 4. In het onverdunde cobaltammoniumsulfaat nemen de afwijkingen toe met stijgende temperatuur. De afwijkingen treden alleen op in vrij hoge magneetvelden. Ze kunnen dus niet veroorzaakt worden door de anisotropie in de Curieconstante: zoals in hoofdstuk 8 zal worden aangetoond, kan deze alleen in lage velden

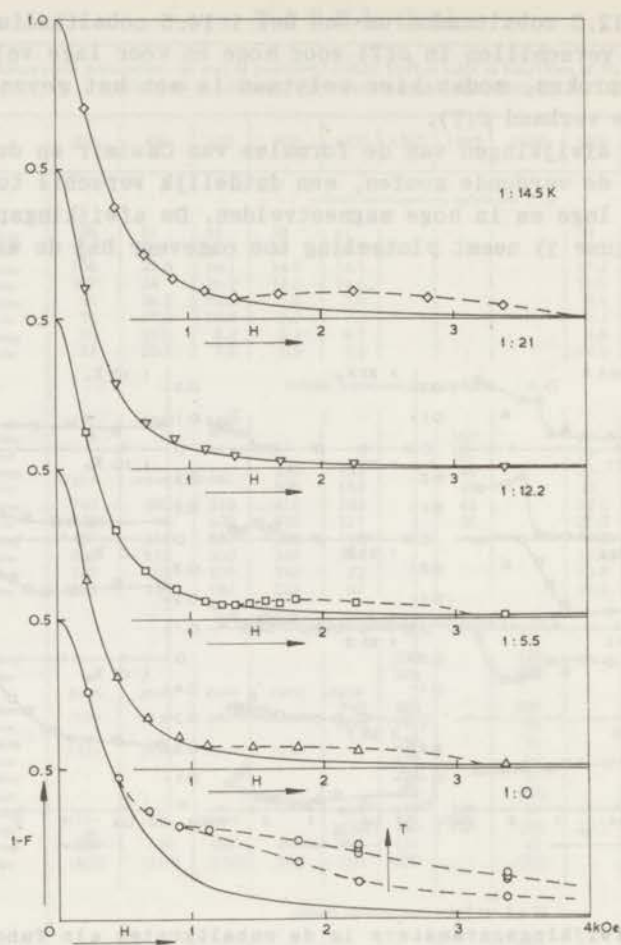


Fig. 4. De gereduceerde susceptibiliteit bij hoge frequenties $1-F = \chi_{\infty}/\chi_0$ in poedervormig cobaltammonium- en cobaltkaliumsulfaat als functie van het magnetveld H_c . De getrokken lijnen geven de theoretische krommen $1-F = b/(b + CH^2)$.

aanleiding geven tot afwijkingen in de adiabatische susceptibiliteit van een poeder. In lage velden wordt echter juist een normaal gedrag van χ_{∞} gevonden. Hieruit is op de gebruikelijke manier b/C bepaald. Met gebruikmaking van de g -waarden, gemeten door *Bleaney* en *Ingram* (4) kan de Curieconstante worden berekend. Uit de gevonden b/C is daarmee b/R (per gram ion cobalt) berekend. b/C en b/R zijn weergegeven in tabel II.

TABEL II

Waarden van b/C, C/R en b/R				
Preparaat		b/C (kOe ²)	10 ⁸ C/R (°K/Oe) ²	10 ³ b/R (°K) ²
	1:0	0,183	2,29	4,19
	1:5,45	0,088	2,29	2,01
Poeder (NH ₄)	1:12,2	0,084	2,29	1,92
	1:21	0,078	2,29	1,79
Poeder (K)	1:14,5	0,125	2,29	2,86
	1:9,5 I	0,056	3,66	2,05
	1:9,5 II	0,114	1,68	1,92
Eenkristal	1:9,5 III	0,093	2,14	1,98
(NH ₄)	1:37 K ₁	0,050	3,66	1,82

Eenkristallen. Drie uit een 1:10 verdunde oplossing verkregen eenkristallen van cobaltammoniumsulfaat zijn afgeslepen tot ongeveer 2 cm lange cilinders met een middellijn van 1,5 cm, met de cilinderas in de volgende oriëntaties: kristal I evenwijdig aan de K₁-as, kristal III evenwijdig aan de K₃-as en kristal II evenwijdig aan een richting in het ac-vlak, die een hoek van 24° met de K₂-as maakt in de richting van de scherpe hoek tussen de K₂-as en de á-as. De bijbehorende splitsingsfactoren zijn: g_I = 5,70, g_{II} = 3,86, g_{III} = 4,36. Gebruiken we deze, dan volgt uit de Curieconstanten een verdunning 1:9,5, wanneer we de (waarschijnlijk geringe) fout ten gevolge van de verschillen in vulfactor verwaarlozen.

De relaxatieparameters die uit de metingen volgen zijn weergegeven in figuur 5 en in tabel III en IV. In grote trekken is het gedrag van $\rho(H)$ gelijk aan dat in de poeders. Een aantal nieuwe bijzonderheden komen te voorschijn. In hoge velden heeft de $\rho(H)$ -kromme een merkwaardige structuur, terwijl in een deel van dit veldengebied dubbele relaxaties gevonden worden (figuur 6). Door de dubbele dispersie- en absorptiekrommen te analyseren als som van twee Debijekrommen, konden we hieruit twee relaxatieparameters ρ' en ρ'' bepalen. Deze relaxatieparameters zijn apart weergegeven in tabel IV. Evenals in de poeders is in hoge velden ρ ongeveer

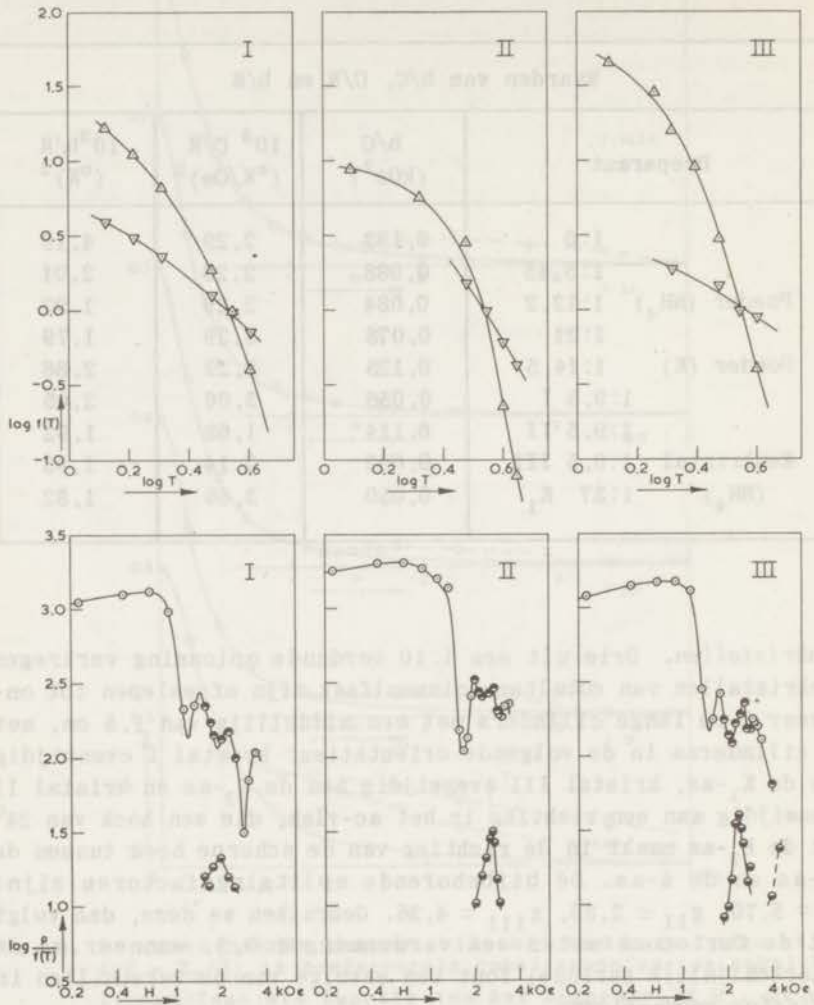


Fig. 5. De relaxatieparameters in eenkristallen van 1 : 9,5 verdund cobaltammoniumsulfaat als functies van de temperatuur (boven) en het magnetveld H_c (beneden)

- \circ $\rho_{\text{disp}}/f(T)$ (enkele relaxaties)
- \ominus $\rho'_{\text{disp}}/f(T)$
- \bullet $\rho''_{\text{disp}}/f(T)$ (dubbele relaxaties)
- \triangle $f(T)$ in lage magnetvelden
- ∇ $f(T)$ in hoge magnetvelden

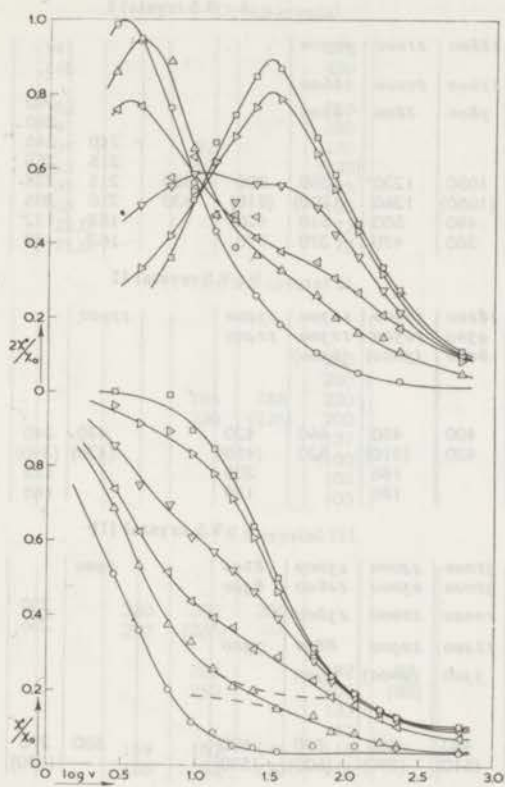


Fig. 6. Dubbele relaxaties in 1 : 9,5 verdund cobaltammoniumsulfaat, kristal II, bij $T = 3,503 \text{ } ^\circ\text{K}$

- $H_c = 2025 \text{ Oe}$
- △ $H_c = 2137 \text{ Oe}$
- ◁ $H_c = 2250 \text{ Oe}$

- ◻ $H_c = 2362 \text{ Oe}$
- ◁ $H_c = 2475 \text{ Oe}$
- △ $H_c = 2587 \text{ Oe}$

T A B E L I V *)

Double relaxation parameters (in ms) of 1 : 9.5 cobalt ammonium Tutton salt single crystals as functions of H_e and T

H_e (Oe)		1575	1687	1800	1912	2025	2137	2250	2362	2475	2587	2700	2812	2925
T (°K)														
crystal I														
1.33	ρ' disp		430					620						
	ρ' abs		(220)					(360)						
	ρ'' disp		52					55						
2.036	ρ' abs		360					370						
	ρ' disp		(180)					330						
	ρ'' abs		42					38						
3.005	ρ' disp		40					—						
	ρ' abs		215					195		139				
	ρ'' disp		175					170		125				
3.497	ρ' disp	225	—	143		(135)		152		—				
	ρ' abs	210	—	—		(125)		134		93				
	ρ'' disp	16.0	—	18.6		(21.5)		14.8		91				
4.005	ρ' abs	—	—	20.0		25.0		—		—				
	ρ' disp		137					112		—				
	ρ'' abs		115					107		—				
	ρ'' disp		9.5					10.2		—				
	ρ'' abs		(11.2)					(12.6)		—				
crystal II														
3.004	ρ' disp							(550)					350	
	ρ' abs							(380)		(310)			—	
	ρ'' disp							10.7		42			23.5	
3.505	ρ' abs						171	260	275	270		290	200	200
	ρ' disp						245	280	—	—		—	(250)	(300)
	ρ'' abs						10.4	10.9	21	28	32	27	15.1	10.6
3.998	ρ' disp							—	(25)	32	32	(33)	—	(17)
	ρ' abs							150					135	
	ρ'' disp							(280)					(245)	
4.461	ρ' abs							10.7					9.8	
	ρ' disp							(15.2)					(15.8)	
	ρ'' abs							123					62	
	ρ'' disp							109					(80)	
	ρ'' abs							18.0			17.1		8.5	
	ρ'' disp							—			18.2		—	
	ρ'' abs							—			—		—	
crystal III														
2.090	ρ' disp				280	(630)	—	(500)	360	390	430	430	360	
	ρ' abs				(245)	—	—	—	—	—	(370)	(370)	320	
	ρ'' disp				(62)	93	100	69	40	38	—	—	—	
3.005	ρ' abs				—	107	99	(100)	—	—	—	—	—	
	ρ' disp					235	—	73	—	—	—	—	225	
	ρ'' abs					235	—	(86)	—	—	—	—	225	
3.503	ρ' disp					18.6		—					18.2	
	ρ' abs					—		(14.3)					(16)	
	ρ'' disp							131					215	
4.002	ρ' abs							(126)					(165)	
	ρ' disp							20					31	
	ρ'' abs							—					—	
4.002	ρ' disp				157	123	108	(150)	—	(170)	(205)	135	135	
	ρ' abs				120	116	(80)	—	—	(75)	—	101	118	
	ρ'' disp				7.3	8.5	13.2	31	36	29	23	12.6	—	
	ρ'' abs				—	—	(16)	42	35	34	(16)	—	—	

*) Overgenomen uit Physica 25 (1959) 371; Comm. No. 314c

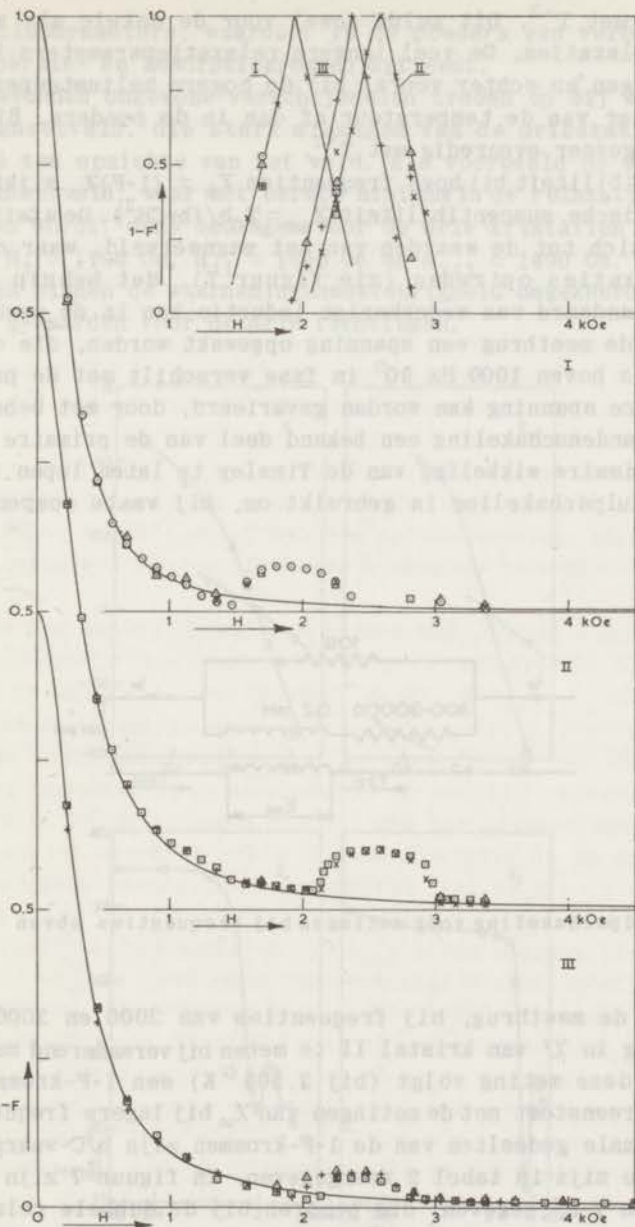


Fig. 7. De gereduceerde susceptibiliteit bij hoge frequenties $1-F = \chi_{\omega}/\chi_0$ en de grootheid $1-F'$ (zie tekst) in de 1:9,5 verdunde eenkristallen van cobaltammoniumsulfaat

- | | |
|--------------|--------------|
| + T = 4,0 °K | ○ T = 2,1 °K |
| × T = 3,5 °K | □ T = 1,3 °K |
| △ T = 3,0 °K | |

evenredig met T^{-2} . Dit geldt zowel voor de enkele als voor de dubbele relaxaties. De veel langere relaxatieparameters in lage velden hangen nu echter vooral bij de hogere heliumtemperaturen veel sterker van de temperatuur af dan in de poeders. Bij 4°K zijn ze ongeveer evenredig met T^{-7} .

De susceptibiliteit bij hoge frequenties $\chi_{\infty} = (1-F)\chi_0$ wijkt af van de adiabatische susceptibiliteit $\chi_{\text{ad}} = \chi_0 b / (b + CH^2)$. De afwijkingen beperken zich tot de waarden van het magneetveld, waar de dubbele relaxaties optreden (zie figuur 7). Met behulp van de Tinsley standaard van wederkerige inductie kan in de secundaire keten van de meetbrug een spanning opgewekt worden, die ook bij frequenties boven 1000 Hz 90° in fase verschilt met de primaire stroom. Deze spanning kan worden gevarieerd, door met behulp van een weerstandschakeling een bekend deel van de primaire stroom door de primaire wikkeling van de Tinsley te laten lopen (figuur 8). Deze hulpschakeling is gebruikt om, bij vaste compensatie-

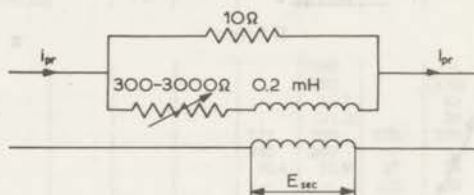


Fig. 8. Hulpschakeling voor metingen bij frequenties boven 1000 Hz

stand van de meetbrug, bij frequenties van 2000 en 3000 Hz de verandering in χ' van kristal II te meten bij veranderend magneetveld. Uit deze meting volgt (bij $3,505^{\circ}\text{K}$) een 1-F-kromme, die geheel overeenstemt met de metingen van χ_{∞} bij lagere frequenties. Uit de normale gedeelten van de 1-F-krommen zijn b/C -waarden bepaald. Deze zijn in tabel 2 weergegeven. In figuur 7 zijn ook de waarden van $1-F'$ gegeven, die behoren bij de dubbele relaxaties (vgl. hoofdstuk 2, fig. 2). Ze hangen sterk van het magneetveld af.

De afwijkingen van de formules van Casimir en du Pré zijn zeer gering, zoals blijkt uit de in figuur 3 weergegeven afwijkingsparameter d . De grotere afwijkingen in de poeders zijn dus waarschijnlijk hoofdzakelijk veroorzaakt door de anisotropie van de

relaxatieparameters, waardoor in de poeders een verbreding van de dispersie- en absorptiekrommen optreedt.

Alle gevonden ongewone verschijnselen treden op bij waarden van het magneetveld, die sterk afhangen van de oriëntatie van het kristal ten opzichte van het veld. Als voorbeeld de waarden van het magneetveld, waar het eerste minimum in de relaxatieparameter gevonden wordt: deze bedragen voor de drie kristallen respectievelijk $H_I = 1160$ Oe, $H_{II} = 1690$ Oe en $H_{III} = 1490$ Oe. Deze waarden zijn binnen de waarnemingsnauwkeurigheid omgekeerd evenredig met de g-waarden voor de drie richtingen.

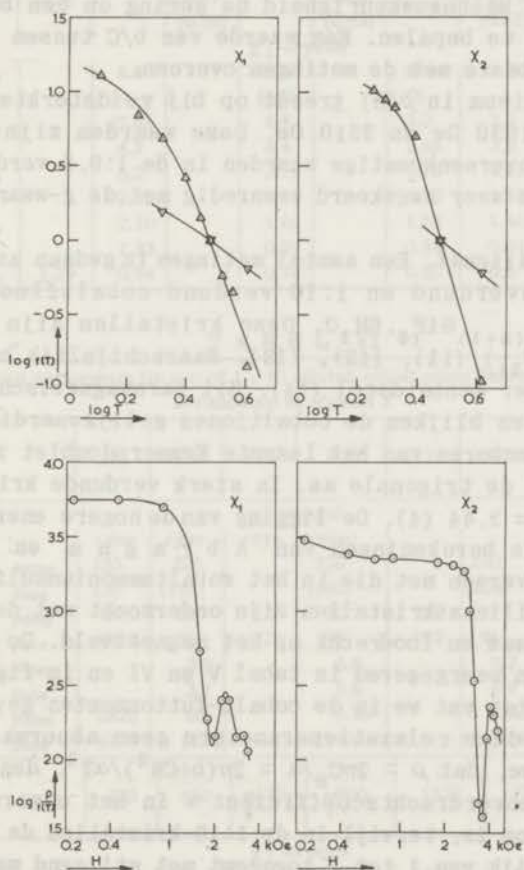


Fig. 9. De relaxatieparameters in eenkristallen van 1 : 37 verdund cobaltammoniumsulfaat als functies van de temperatuur (boven) en het magneetveld H_c (beneden)

- Δ $f(T)$ in lage magneetvelden
- ∇ $f(T)$ in hoge magneetvelden

Twee eenkristallen, verkregen uit een in de verhouding 1:40 gemengde oplossing van cobalt- en zinkammoniumsulfaat, zijn cilindrisch afgeslepen evenwijdig aan respectievelijk de K_1 - en de K_2 -as. Met $g_1 = 5,70$ en $g_2 = 3,06$ vinden we uit de Curieconstanten een verdunning 1:37.

De in deze kristallen gevonden relaxatieparameters worden gegeven in tabel 3 en figuur 9. Ze gedragen zich analoog aan de ρ -waarden van de 1:9,5-kristallen. Dubbele relaxaties zijn echter niet gevonden, afwijkingen in de susceptibiliteit bij hoge frequenties evenmin. Uit de 1-F-kromme voor het K_1 -as-kristal is een waarde van b/C berekend, die in tabel 2 verwerkt is. Voor het K_2 -as-kristal was de meetnauwkeurigheid te gering om een betrouwbare waarde van b/C te bepalen. Een waarde van b/C tussen 0,1 en 0,2 kOe^2 komt het beste met de metingen overeen.

Het eerste minimum in $\rho(H)$ treedt op bij veldsterkten van respectievelijk 1930 Oe en 3510 Oe. Deze waarden zijn duidelijk groter dan de overeenkomstige waarden in de 1:9,5 verdunde kristallen. Ze zijn weer omgekeerd evenredig met de g -waarden.

2. Cobaltfluosilicaat. Een aantal metingen is gedaan aan eenkristallen van onverdund en 1:10 verdund cobaltfluosilicaat, $Co_{1/(n+1)}Zn_{n/(n+1)}SiF_6 \cdot 6H_2O$. Deze kristallen zijn trigonaal (ruimtegroep C_{3i}) (11), (12), (13). Waarschijnlijk bevatten ze één molecuul per eenheidscel (14). Bij paramagnetische resonantie-experimenten blijken de cobaltionen gelijkwaardig te zijn; de splitsingsfactoren van het laagste Kramersdoublet zijn axiaal symmetrisch om de trigonale as. In sterk verdunde kristallen is $g_{//} = 5,82$, $g_{\perp} = 3,44$ (4). De ligging van de hogere energieniveaus komt volgens de berekeningen van A b r a g a m en P r y c e (10) vrijwel overeen met die in het cobaltammoniumsulfaat.

De cobaltfluosilicaatkristallen zijn onderzocht met de trigonale as evenwijdig aan en loodrecht op het magneetveld. De relaxatieparameters zijn weergegeven in tabel V en VI en in figuur 10. In tegenstelling tot wat we in de cobalt-Tuttonzouten gevonden hebben, vertonen deze relaxatieparameters geen abnormaal gedrag. Onderstellen we, dat $\rho = 2\pi C_H / \alpha = 2\pi(b + CH^2) / \alpha T^2$, dan vinden we dat de energieoverdrachtscoëfficiënt α in het onverdunde zout vrijwel isotroop is, terwijl in de 1:10-kristallen de verhouding $\alpha_{//} / \alpha_{\perp}$ geleidelijk van 1 tot 2 toeneemt met stijgend magneetveld. Opvallend is de grote steilheid van $\rho(T)$ voor de 1:10 verdunde eenkristallen: de relaxatieparameters zijn hierin ongeveer evenredig met T^{-7} .

De susceptibiliteit bij hoge frequenties gedraagt zich normaal. In verband met de korte relaxatieparameters zijn voor het onver-

TABEL V *)

Relaxation parameters (in ms) of undiluted cobalt silico fluoride single crystals as functions of H_e and T											
H_e (Oe)		225	450	675	900	1125	1350	1800	2250	2812	3375
T (°K)											
$\chi_{//}$ -crystal											
1.27	ρ_{disp}		20.5		27.5			87			(450)
	ρ_{abs}		20.0		28.0			98			—
2.071	ρ_{disp}		2.55		2.95			3.4			8.5
	ρ_{abs}		1.80		2.45			2.8			7.8
3.006	ρ_{disp}		1.02		1.38		1.36	1.86	2.95	5.5	10.3
	ρ_{abs}		(0.77)		0.88		0.95	1.16	1.48	2.20	4.2
3.993	ρ_{disp}	(0.4)		0.57		0.62		0.75	1.00	1.45	2.05
	ρ_{abs}	—		(0.56)		(0.63)		(0.68)	(0.83)	1.07	(0.74)
χ_{\perp} -crystal											
1.30	ρ_{disp}		6.3		6.6		5.0	4.3	3.8	3.3	3.1
	ρ_{abs}		—		(8,8)		(10)	—	—	—	—
1.43	ρ_{disp}		(7.6)		4.7		3.2	3.3	3.1	3.1	3.2
	ρ_{abs}		4.7		4.4		2.65	3.8	4.4	4.7	6.0
1.812	ρ_{disp}		3.2		2.15		1.76	1.53	1.37	1.25	1.15
	ρ_{abs}		2.25		1.91		1.70	1.48	1.36	1.15	1.01
2.104	ρ_{disp}		2.10		1.66		1.52	1.46	1.43	1.56	1.68
	ρ_{abs}		1.33		0.89		0.94	0.81	1.00	1.20	1.25
2.995	ρ_{disp}	1.29	0.94		0.76		0.66	0.6	0.67	0.75	0.83

TABEL VI *)

Relaxation parameters (in ms) of 1 : 10 diluted cobalt silico fluoride single crystals as functions of H_e and T										
H_e (Oe)		225	450	675	900	1125	1800	2700	3375	4500
T (°K)										
$\chi_{//}$ -crystal										
1.27		1500	1350	1850	(1900)					
1.740	ρ_{disp}	133	220		330			220		120
	ρ_{abs}	135	(195)		(340)			(200)		129
2.097	ρ_{disp}	29.0	50	72	90	99	97	90	65	
	ρ_{abs}	28.0	55	72	93	102	96	89	68	
3.010	ρ_{disp}		3.0		5.8		9.2	10.4		10.7
	ρ_{abs}		3.1		5.6		8.9	9.6		10.3
4.001	ρ_{disp}	(0.3)	0.6		0.96		1.53		2.05	
	ρ_{abs}	(0.3)	(0.6)		1.0		1.48		2.20	
χ_{\perp} -crystal										
	H_e (Oe)	225	450	675	900	1575	2250	3150	4500	
T (°K)										
1.793	ρ_{disp}		84		126	159	157	146		
	ρ_{abs}		85		129	159	145	141		
2.124	ρ_{disp}	17.5	23.0	31	38	56	65	69	70	
	ρ_{abs}	18.6	23.5	29.5	36	58	72	76	74	
3.015	ρ_{disp}		1.66		2.75	4.8	6.4	8.3	11.1	
	ρ_{abs}		1.86		3.2	5.4	6.3	8.5	10.0	
3.972	ρ_{disp}				0.5	0.87	1.16	1.53	2.25	
	ρ_{abs}				(0.6)	1.05	1.35	1.74	2.20	

*) Overgenomen uit Physica 25 (1959) 371; Comm. No. 314c. 137

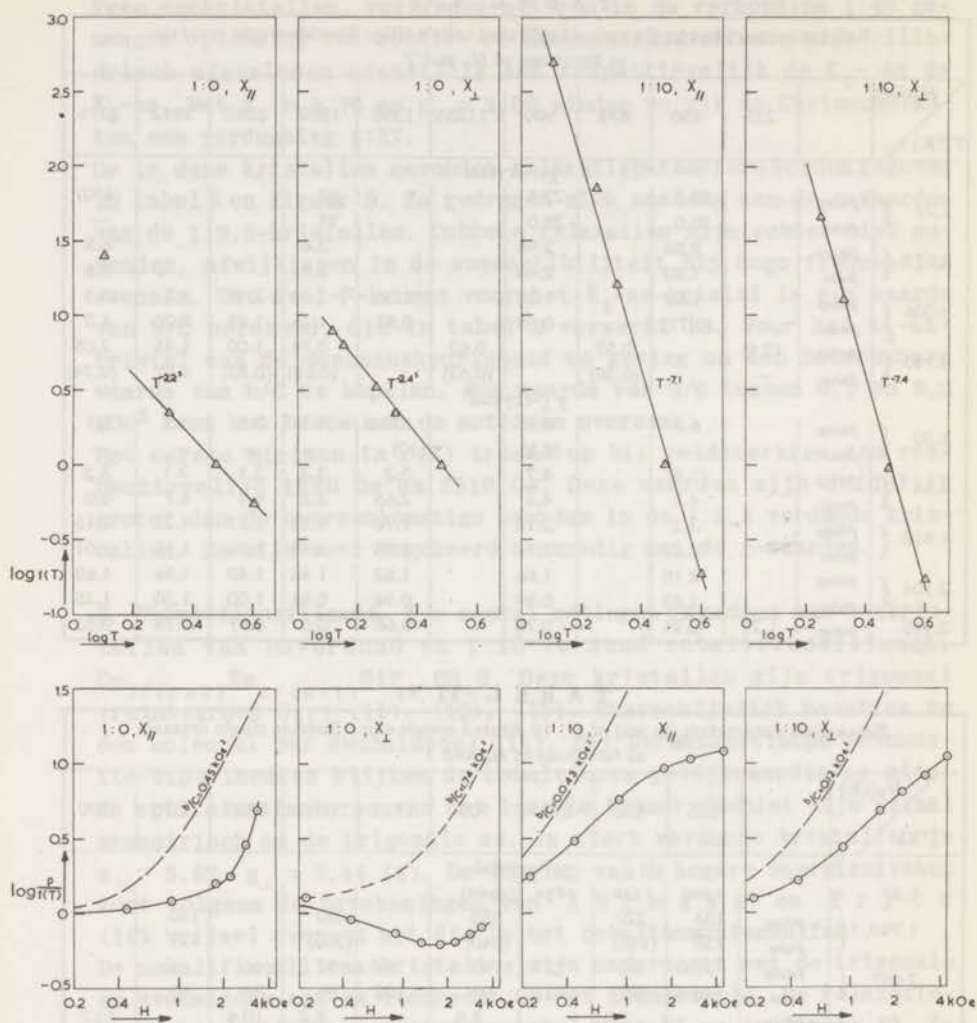


Fig. 10. De relaxatieparameters in eenkristallen van onverdund en 1 : 10 verdund cobaltfluosilicaat als functies van de temperatuur (boven) en het magneteveld H_c (beneden). De streeplijnen geven de waarde van $b + CH^2$.

dunde kristal in de χ_{\perp} -richting bij 1,427^oK metingen bij 2000 en 3000 Hz gedaan met de reeds beschreven hulpschakeling (zie fig. 8). De resultaten van deze metingen waren in overeenstemming met de χ_{∞} die bij 1135 Hz en 1,30^oK gemeten werd. De gevonden waarden van b/C en b/R zijn weergegeven in tabel VII. De waarden

TABEL VII

Waarden van b/C, C/R en b/R			
Kristal	b/C kOe ²	10 ⁸ C/R (°K/Oe) ²	10 ³ b/R (°K) ²
1:0 //	0,45	(4,11)	(18,5)
1:0 ⊥	1,74	(1,06)	(18,5)
1:10 //	0,043	3,82	1,66
1:10 ⊥	0,121	1,33	1,62

van b/C voor de onverdunde kristallen leiden met de g-waarden $g_{//} = 5,82$ en $g_{\perp} = 3,44$ (4) tot een anisotrope waarde van b/R: $b/R = 17,2$ resp. $23,2 \times 10^{-3} (\text{°K})^2$. Overeenstemming met de door Benzies, Cooke en Whitley (15) in een poeder van onverdund cobaltfluosilicaat gemeten waarde $b/R = 18,5 \times 10^{-3}$ wordt verkregen, indien we aannemen dat de g-waarden in het onverdunde zout afwijken van die in het verdunde, en $g_{//} = 6,0_4$ en $g_{\perp} = 3,0_7$ bedragen. Het is bevredigend, dat deze waarden niet in strijd zijn met de berekeningen van Abragam en Pryce (10).

Correcties voor paramagnetische verzadiging overeenkomstig formule (5-03) zijn, waar nodig, aangebracht. Dank zij de korte relaxatieparameters was het in het onverdunde χ_{\perp} -kristal mogelijk, de statische susceptibiliteit $\chi_0(H)$ rechtstreeks te meten. Deze is in overeenstemming met de berekende waarde (vgl. hoofdstuk 8). De afwijkingen van de formules van Casimir en du Pré (figuur 3) zijn in de 1:10 verdunde eenkristallen gering. In de onverdunde kristallen treden zowel boven als beneden het λ -punt grote afwijkingen op. Deze zijn vrijwel onafhankelijk van de temperatuur.

LITERATUUR

- 1) T. Haseda en E. Kanda, *Physica* **22** (1956) 647; **24** (1958) S 166.
- 2) F. Halla en Z. Mehl, *Z. Anorg. u. Allg. Chemie* **199** (1931) 379.
- 3) W. Hofmann, *Z. Krist.* **78** (1931) 279.
- 4) B. Bleaney en D.J.E. Ingram, *Proc. roy. Soc. A* **208** (1951) 143.
- 5) O.J. Poppema, J.A. Beun, M.J. Steenland en C.J. Gorter, *Physica* **18** (1952) 1235; *Comm. No.* 291a.
- 6) K.S. Krishnan, N.C. Chakravorty en S. Banerjee, *Phil. Trans. roy. Soc. London A* **232** (1933) 99.
- 7) B.W. Bartlett, *Phys. Rev.* **41** (1932) 818.
- 8) S.F. Malaker, *Phys. Rev.* **84** (1951) 133.
- 9) C.G.B. Garrett, *Proc. roy. Soc. A* **206** (1951) 242.
- 10) A. Abragam en M.H.L. Pryce, *Proc. roy. Soc. A* **206** (1951) 173.
- 11) P. Groth, *Chem. Kristallographie* (Leipzig 1906) I p. 550.
- 12) L. Pauling, *Z. Krist.* **72** (1930) 482.
- 13) R.W.G. Wyckoff, *Crystal structures* (New York 1951) II ch. 10.
- 14) O. Hassel en J.R. Salvesen, *Z. Phys. Chem.* **126** (1927) 118; **128** (1927) 345.
- 15) R.J. Benzie, A.H. Cooke en S. Whitley, *Proc. roy. Soc. A* **232** (1955) 277.

DISCUSSIE VAN DE METINGEN AAN COBALTZOUTEN

1. De isotherme susceptibiliteit. Uit de ligging van de energieniveaux en de bijbehorende golffuncties (1) kan de statische susceptibiliteit worden berekend. Voor het cobaltammoniumsulfaat is deze berekening uitgevoerd door U r y ũ (2). Zijn resultaten zijn in overeenstemming met de metingen van J a c k s o n (3) tussen 14 en 300°K. Beneden ongeveer 50°K kan de susceptibiliteit worden weergegeven door

$$\chi_0 = C/T + \alpha_v \quad (8-01)$$

waarin de Curieconstante C op de bekende manier samenhangt met de g-factoren van het laagste Kramersdoublet en α_v een van de temperatuur onafhankelijke bijdrage is. De grootte van α_v is uit onze metingen niet te bepalen (vgl. hoofdstuk III). Ook in de paramagnetische verzaadiging is geen bijdrage van het van de temperatuur onafhankelijke paramagnetisme te verwachten, daar de splitsingen van de spinenergieniveaux ten gevolge van het magnetveld klein blijven ten opzichte van de energiever verschillen tussen de verschillende spinmultipletten.

Om de paramagnetische verzaadiging in een stof met spin S en anisotrope g-factor (hoofdwaarden g_1, g_2, g_3) te berekenen, moeten we uitgaan van de mogelijke waarden van de spinenergie

$$E = m_S \beta H \sqrt{\sum_{i=1}^3 g_i^2 \gamma_i^2} \quad (m_S = S, S-1, \dots -S),$$

waarin γ_i de richtingscosinussen van het magnetisch veld H ten opzichte van de hoofdassen van de g-tensor zijn. Via de toestandssom $z = \sum \exp(-E/kT)$ en de vrije energie $F = -RT \ln z$ vinden we hieruit voor de component van de magnetisatie in de richting van de g_i -as

$$M_i = - \frac{\partial F}{\partial H_i} = N g_i \beta S \frac{g_i \gamma_i}{\sqrt{\sum_i g_i^2 \gamma_i^2}} B_S(a) \quad (8-02)$$

waarin $B_S(a)$ een Brillouinfunctie is en $a = \sqrt{\sum_i g_i^2 \gamma_i^2} \beta S H / kT$.

Differentiëren we naar de grootte van H bij constante γ_i , dan vinden we

$$\left(\frac{\partial M_i}{\partial H}\right)_{\gamma_i} = N\gamma_i \frac{g_i^2 \beta^2 S^2}{kT} B_S'(a).$$

Door hiervan de projectie in de richting van het magnetveld te nemen en te sommeren over i krijgen we

$$\begin{aligned} \chi_0(H) &= \sum_i \gamma_i \left(\frac{\partial M_i}{\partial H}\right)_{\gamma_i} = N \sum_i g_i^2 \gamma_i^2 \frac{\beta^2 S^2}{kT} B_S'(a) \\ &= N \frac{\beta^2 S(S+1)}{3kT} \sum_i g_i^2 \gamma_i^2 \left[1 - \lambda_1 \left(\frac{H}{T}\right)^2 \sum_i g_i^2 \gamma_i^2 + \lambda_2 \left(\frac{H}{T}\right)^4 \left(\sum_i g_i^2 \gamma_i^2\right)^2 \dots \right] \end{aligned} \quad (8-03)$$

Deze uitdrukking is geheel analoog aan formule (5-03). De coëfficiënten λ_1 en λ_2 zijn dezelfde die in hoofdstuk 5 gevonden zijn voor $\theta = 0$. Wanneer er ongelijkwaardige magnetische ionen zijn, zoals in het cobaltammoniumsulfaat, moet formule (8-03) gesommeerd worden over de verschillende soorten ionen. Bij onze experimenten in eenkristallen was de richting van het magnetveld steeds symmetrisch ten opzichte van de twee soorten ionen, en kon deze laatste sommering dus vervallen.

Voor een poeder moeten we (8-03) integreren over de richtingen:

$$\chi_{p,0}(H) = \frac{N\beta^2 S(S+1)}{3kT} \left[\overline{\sum_i g_i^2 \gamma_i^2} - \lambda_1 \left(\frac{H}{T}\right)^2 \left(\overline{\sum_i g_i^2 \gamma_i^2}\right)^2 + \lambda_2 \left(\frac{H}{T}\right)^4 \left(\overline{\sum_i g_i^2 \gamma_i^2}\right)^3 \right] \quad (8-04).$$

Hierin is

$$\begin{aligned} \overline{\left(\sum_i g_i^2 \gamma_i^2\right)} &= \frac{1}{3} \sum_i g_i^2 \\ \overline{\left(\sum_i g_i^2 \gamma_i^2\right)^2} &= \frac{1}{5} \sum_i g_i^4 + \frac{2}{15} \sum_i g_i^2 g_j^2 \quad \text{en} \\ \overline{\left(\sum_i g_i^2 \gamma_i^2\right)^3} &= \frac{1}{7} \sum_i g_i^6 + \frac{3}{35} \sum_{i < j} (g_i^2 g_j^4 + g_i^4 g_j^2) + \frac{2}{35} g_1^2 g_2^2 g_3^2 \end{aligned}$$

Het van de temperatuur onafhankelijke paramagnetisme is in het bovenstaande verwaarloosd. Het kan in rekening gebracht worden, door overal $\chi_0(H)$ door $\chi_0(H) - \alpha_v$ te vervangen.

Metingen bij voldoende lage frequenties om $\chi_0(H)$ te kunnen bepalen zijn slechts beschikbaar voor het onverdunde cobaltfluosilicaateenkristal in de χ_1 -richting (zie figuur 1). In een aantal

van $\chi_0 - \alpha_v = C/T$ en $\chi_{ad} - \alpha_v$ gevonden. Stellen we $C_M(0) = b/T^2$, dan is (8-05) te schrijven als

$$\frac{\chi_{ad} - \alpha_v}{\chi_0 - \alpha_v} = \frac{b}{b + CH^2} \quad (8-06).$$

Dit betekent, dat tussende van de temperatuur afhankelijke delen van de adiabatische en de isotherme susceptibiliteit dezelfde relatie bestaat, die ook in afwezigheid van α_v gevonden zou worden (vgl. Benzies, Cooke en Whitley (4)).

Voor een poeder moeten we (8-05) nog integreren over alle richtingen. We zullen daarbij $C_M(0) = b/T^2$ stellen en onder verwaarlozing van de verzadigingscorrecties formule (8-03) schrijven als $\chi_0 - \alpha_v = C/T = \sum_i C_i \gamma_i^2/T$. We krijgen dan:

$$\begin{aligned} \overline{\chi_{ad} - \alpha_v} &= \frac{C}{T} \frac{b}{b + CH^2} = \frac{b}{TH^2} \left(1 - \frac{b}{b + CH^2} \right) \\ &= \frac{b}{TH^2} \left[1 - \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{b}{b + (C_1 \cos^2\phi + C_2 \sin^2\phi)H^2 \sin^2\theta + C_3 H^2 \cos^2\theta} \right] \end{aligned}$$

De integratie over ϕ kan direct uitgevoerd worden. Met de afkortingen $p_{1,2} = 1 + C_{1,2}H^2/b$, $q_{1,2} = (C_3 - C_{1,2})H^2/b$ en $z = \cos\theta$ is

$$\overline{\chi_{ad} - \alpha_v} = \frac{b}{TH^2} \left[1 - \int_0^1 \frac{dz}{\sqrt{(p_1 + q_1 z^2)(p_2 + q_2 z^2)}} \right] \quad (8-07).$$

Deze in het algemene geval elliptische integraal is voor het cobaltammoniumsulfaat numeriek berekend met de Curieconstanten die volgen uit de door Bleaney en Ingram (5) bepaalde g-waarden. Als $\bar{C} = (C_1 + C_2 + C_3)/3$ de Curieconstante van het poeder is, vinden we:

$$p_1 = 1 + 0,461 \bar{C}H^2/b, \quad q_1 = 1,140 \bar{C}H^2/b,$$

$$p_2 = 1 + 0,938 \bar{C}H^2/b, \quad q_2 = 0,663 \bar{C}H^2/b$$

De uitkomst van de berekening van formule (8-07) wordt in figuur 2 vergeleken met het resultaat voor een isotroop poeder of voor

een eenkristal met dezelfde waarde van b/\bar{C} (resp. b/C):

$$\frac{\chi_{ad} - \alpha_v}{\chi_0 - \alpha_v} = \frac{b}{b + \bar{C}H^2} \quad (8-08).$$

Zoals uit figuur 2 blijkt, zijn de verschillen zeer gering. De waarde van het magnetisch veld waarbij $(\chi_{ad} - \chi_v)/(\chi_0 - \alpha_v) = \frac{1}{2}$ is (linker figuur), is, met de gebruikte getallen, volgens (8-07) drie procent kleiner dan volgens (8-08). Als men waarnemingen gebruikt bij waarden van het magneetveld tussen $\bar{C}H^2/b = 1$ en $\bar{C}H^2/b = 5$, dan is de gemiddelde helling van de grafiek van $(\chi_0 - \alpha_v)/(\chi_{ad} - \alpha_v)$ vs. H^2 volgens (8-07) slechts $\frac{1}{2}\%$ groter dan de waarde C/b volgens (8-08) (rechter figuur). Met deze laatste methode vindt men dus een vrijwel correcte waarde van b/\bar{C} .

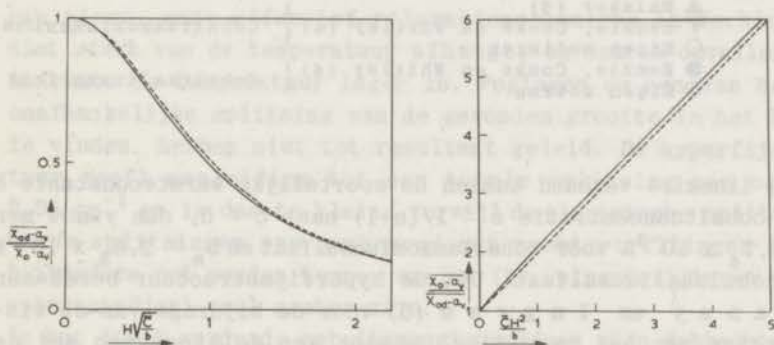


Fig. 2. Vergelijking van de uitkomst van formule (8-07) (getrokken lijn) met die van formule (8-08) (streeplijn) voor cobaltammoniumsulfaat

Experimenteel zijn in cobaltammonium- en cobaltkaliumsulfaat bij hoge frequenties waarden van χ_{∞} gevonden, die bij hoge waarden van het magneetveld niet overeenstemmen met (8-07) resp. (8-08). In lage velden wordt echter aan deze formules goed voldaan. De waarden van de soortelijke warmteconstante b , die uit deze metingen in lage magneetvelden berekend werden, zijn weergegeven in tabel 2 van hoofdstuk 7. Ze worden vergeleken met de eveneens in lage velden verkregen resultaten van Benzies, Cooke en Whitley (4) en van Malaker (6) in figuur 3. Er is een behoorlijke overeenstemming. Extrapoleert men het ge-

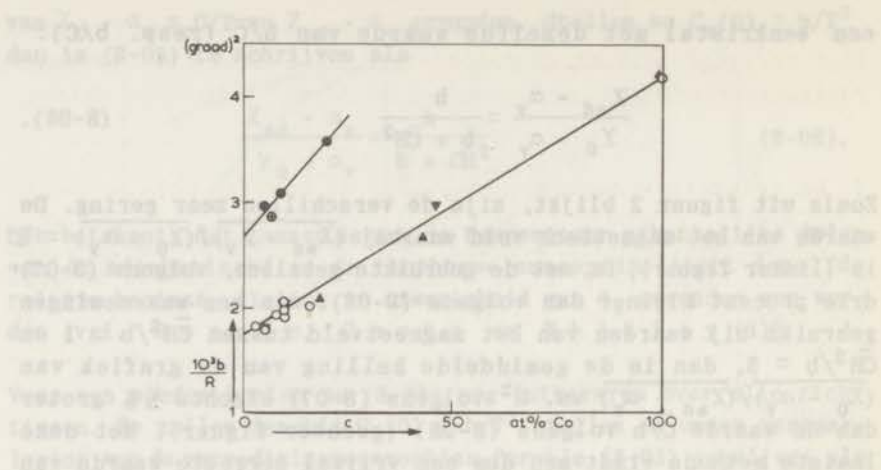


Fig. 3. De soortelijke warmteconstante b als functie van de cobaltconcentratie $c = 1/(n+1)$.

- | | | |
|---|------------------------------|-------------------------|
| ▲ | Malaker (6) | } Cobaltammoniumsulfaat |
| ▼ | Benzie, Cooke en Whitley (4) | |
| ○ | Eigen metingen | } Cobaltkaliumsulfaat |
| ● | Benzie, Cooke en Whitley (4) | |
| ⊕ | Eigen meting | |

vonden lineaire verband tussen de soortelijke warmteconstante b en de cobaltconcentratie $c = 1/(n+1)$ naar $c = 0$, dan vindt men $b_n = 1,7_4 \times 10^{-3}R$ voor cobaltammoniumsulfaat en $b_n = 2,6_5 \times 10^{-3}R$ voor cobaltkaliumsulfaat. Uit de hyperfijnstructuur berekenen **B l e a n e y** en **I n g r a m** (5) voor de bijdrage van de wisselwerking van het magnetisch moment van de atoomkern met de electronen aan de soortelijke warmte $b_n = 1,66$ resp. $2,51 \times 10^{-3}R$. De experimenteel gevonden waarde ligt in beide gevallen iets hoger. Berekent men voor het onverdunde cobaltammoniumsulfaat de bijdrage van de dipool-dipoolwisselwerking aan de soortelijke warmte van het spinsysteem, dan vindt men $b_1 = 2,1 \times 10^{-3}R$ (4). Uit het verschil van de waarde van b bij 0% en bij 100% cobalt volgens de metingen vinden we $b_1 = 2,4_5 \times 10^{-3}R$; ook deze waarde ligt wat hoger dan de berekende, wat zou kunnen wijzen op het bestaan van andere dan dipool-dipoolwisselwerking tussen de cobaltionen. De gevonden betrekkelijk goede overeenstemming tussen berekende en uit de metingen gevonden waarden van b geeft steun aan de veronderstelling dat in lage magneetvelden bij de gebruikte hoge frequenties de adiabatische susceptibiliteit gemeten wordt. In een in de eenkristallen betrekkelijk scherp begrensd gebied van magneetvelden vinden we afwijkingen in de susceptibiliteit bij hoge frequenties, χ_∞ . Daar χ_∞ groter is dan de waarde van

χ_{ad} die we berekenen uit de bij lage velden gevonden b/C-waarde, ligt het voor de hand te veronderstellen dat we hier niet met relaxatieverschijnselen binnen het spinsysteem te maken hebben.

3. De relaxatieverschijnselen. Voor de anomale relaxatieverschijnselen, gevonden in de cobalt-Tuttonzouten, is geen aanvaardbare interpretatie gevonden. Het is opvallend, dat de waarde van het magneetveld waarbij het eerste minimum in de relaxatieparameter optreedt, blijkbaar omgekeerd evenredig is met de g-waarde in de richting van het veld. Dit suggereert de veronderstelling, dat de magnetische splitsing van de energieniveaux in het zout van belang is. Voor de grootte van deze splitsing wordt, onafhankelijk van de richting, ongeveer $0,31 \text{ cm}^{-1}$ gevonden in de 1:9,5 verdunde eenkristallen, $0,51 \text{ cm}^{-1}$ in de 1:37 - kristallen. Wanneer het magneetveld groot genoeg is om deze splitsing van de energieniveaux te bereiken, treedt blijkbaar een nieuw, zeer effectief relaxatiemechanisme in werking, dat niet sterk van de temperatuur afhangt, en daarom opvallender is naarmate de temperatuur lager is. Pogingen om een van het veld onafhankelijke splitsing van de gevonden grootte in het kristal te vinden, hebben niet tot resultaat geleid. De hyperfijnstructuur geeft aanleiding tot een totale splitsing van ongeveer $0,09 \text{ cm}^{-1}$ en is dus te klein, terwijl de elektrische splitsingen, en de splitsingen overeenkomend met roostertrillingen die een bijzondere rol zouden kunnen spelen (bv. eigentrillingen van het wateroctaëder) veel groter zijn.

In het 1:9,5 verdunde cobaltammoniumsulfaat zijn dubbele relaxaties gevonden; de abnormaal hoge waarde van χ_{∞} in hetzelfde veldengebied waar deze dubbele relaxaties gevonden worden duidt op het optreden van nog een derde spinroosterrelaxatieverschijnsel bij nog hogere frequenties. Dit zou te maken kunnen hebben met het feit dat bij de hier betrekkelijk geringe verdunningsgraad sommige cobaltionen geheel door zinkionen omringd zijn, terwijl andere een of meer cobaltionen onder hun naaste burens hebben.

De 1:10 verdunde cobaltfluosilicaatkristallen en, in lage velden, de eenkristallen van de cobalt-Tuttonzouten vertonen relaxatieparameters die bijzonder sterk van de temperatuur afhangen ($\propto T^{-7}$). Dit verschijnsel kan in verband gebracht worden met de voor ionen uit de ijzergroep bijzonder grote bijdrage die het baanmoment geeft aan het magnetisch moment van het cobaltion. Hierdoor is de koppeling tussen de cobaltionen en het kristalrooster veel sterker dan in b.v. ferri- en mangaanzouten. Deze

sterk van de temperatuur afhankelijke relaxatieverschijnselen zouden daarom veroorzaakt kunnen worden door de niet-elastische verstrooiing van fononen („indirecte processen“, „quasi-Raman-effect“; vgl. hoofdstuk I), die bij hogere temperaturen een belangrijke bijdrage aan de spinroosterrelaxatie geeft, maar bij heliumtemperaturen meestal verwaarloosbaar is. Deze veronderstelling wordt min of meer bevestigd door recente metingen van Verstelle (7), die bij 20°K in 1:10 verdund cobaltammoniumsulfaat een spinroosterrelaxatietijd van ongeveer 10^{-7} seconde vindt. Deze waarde is vrij goed in overeenstemming met de extrapolatie van de door ons gevonden waarden naar hogere temperaturen. Men moet verwachten, dat bij zeer lage temperaturen minder sterk van de temperatuur afhankelijke relaxatiemechanismen effectiever zullen zijn dan de „quasi-Ramanprocessen“. De verschijnselen in de eenkristallen van de Tuttonzouten in lage velden wijzen inderdaad in deze richting. Ook in de poeders van de Tuttonzouten worden, in lage velden, aanwijzingen in deze richting gevonden; de overgang van het ene relaxatiemechanisme op het andere vindt in de poeders echter bij een hogere temperatuur plaats dan in de eenkristallen. Misschien verandert de effectiviteit van het weinig van de temperatuur afhankelijke relaxatiemechanisme met de grootte van het kristal.

LITERATUUR

- 1) A. Abagam en M.H.L. Pryce, Proc. roy. Soc. A **206** (1951) 173.
- 2) N. Uryû, Journ. Phys. Soc. Japan **11** (1956) 770.
- 3) L.C. Jackson, Phil. Trans. roy. Soc. London A **224** (1923) 1; Comm. No. 163.
- 4) R.J. Benzie, A.H. Cooke en S. Whitley, Proc. roy. Soc. A **232** (1955) 277.
- 5) B. Bleaney en D.J.E. Ingram, Proc. roy. Soc. A **208** (1951) 143.
- 6) S.F. Malaker, Phys. Rev. **84** (1951) 133.
- 7) J.C. Verstelle en C.J. Gorter, te publiceren in Physica en Comm..

SAMENVATTING

De eerste twee hoofdstukken van dit proefschrift geven een overzicht van de theorie die betrekking heeft op de statische susceptibiliteit van paramagnetische en antiferromagnetische stoffen en op de paramagnetische relaxatie. Naar aanleiding van de in hoofdstuk II gevonden resultaten wordt een nieuwe afwijkingsparameter d ingevoerd om de afwijkingen te beschrijven, die optreden tussen de gemeten dispersie- en absorptiekrommen en de formules van Casimir en du Pré. In het in hoofdstuk III gegeven overzicht van de gebruikte meetmethoden worden twee nieuwe methoden voor het bepalen van lange paramagnetische relaxatietijden beschreven. Betrekkelijk veel aandacht is hier besteed aan de correcties die, vooral bij hoge frequentie van het magnetische wisselveld, op de metingen met de Hartshornbrug moeten worden toegepast.

De hoofdstukken IV en VII bevatten een beschrijving van de resultaten van metingen aan koperchloride, mangaanchloride en koperkaliumchloride (IV) en van metingen aan een aantal cobaltzouten (VII). De meeste van deze metingen zijn verricht aan kristallen van de betreffende zouten; daarnaast zijn ook een aantal poeders onderzocht. De resterende hoofdstukken zijn gewijd aan de discussie van de verkregen meetresultaten. Daarvan heeft hoofdstuk VI betrekking op de statische susceptibiliteit van een antiferromagnetische stof. De berekeningen van Gorter en mevrouw van Peski-Tinbergen worden uitgebreid voor het geval van een niet te groot magneetveld in willekeurige richting ten opzichte van de magnetische assen. De uitkomsten worden vergeleken met de theorie van Nagamiya en Yosida; ze zijn in bevredigende overeenstemming met de metingen aan mangaanchloride en koperchloride beneden het Néelpunt.

De in de hoofdstukken V en VIII gegeven berekeningen van de correcties voor paramagnetische verzadiging die op de metingen moeten worden toegepast, zijn in het algemeen in redelijke overeenstemming met de verkregen meetresultaten. Afwijkingen treden op in de omgeving van het Néelpunt (mangaanchloride) of van het Curiepunt (koperkaliumchloride), waar ook afwijkingen van de wet van Curie-Weiss gevonden worden.

De bepalingen van de soortelijke warmte bij constante magnetisatie C_M van het spinsysteem uit de gemeten adiabatische susceptibiliteit leiden voor het mangaanchloride tot een redelijke overeenstemming met directe bepalingen van de soortelijke warmte in veld nul; boven ongeveer $2,5^\circ\text{K}$ wordt echter, in afwijking van de

resultaten van deze directe soortelijke warmtemetingen, gevonden dat C_M omgekeerd evenredig is met het kwadraat van de temperatuur: $C_M = b/T^2$. De constante b hierin is in overeenstemming met de uitkomsten van magnetische metingen bij hogere temperaturen. In het koperkaliumchloride is beneden $2,4^{\circ}\text{K}$ een soortelijke warmte C_M gevonden, die sterker van de temperatuur af hangt dan b/T^2 ; extrapolatie naar hogere temperaturen geeft een waarde van de soortelijke warmteconstante b , die ongeveer overeen stemt met de waarde van de exchangeïntegraal J die berekend is uit de lijnvorm van de paramagnetische resonantie bij kamertemperatuur. De in de cobaltzouten gevonden waarden van de soortelijke warmteconstante b kloppen met de door andere auteurs opgegeven waarden. Afwijkingen tussen de vorm van de gemeten dispersie- en absorptiekrommen en de formules van Casimir en du Pré treden zowel in poeders als in eenkristallen op. In de poeders kunnen ze waarschijnlijk voornamelijk worden toegeschreven aan de anisotropie en de eventuele vormafhankelijkheid van de relaxatieparameter. De vaak zeer grote afwijkingen in eenkristallen lijken in hoofdzaak het gevolg te zijn van onvoldoende warmtegeleiding door het kristalrooster; ze treden vooral op in magnetisch onverdunde kristallen, waar de soortelijke warmte van het spinsysteem vergelijkbaar is met de rooster-soortelijke warmte. In een aantal gevallen verdwijnen deze grote afwijkingen zodra de temperatuur beneden het λ -punt van vloeibaar helium daalt. In verband met deze afwijkingen is getracht een schatting van de normale spinroosterrelaxatieparameter te verkrijgen uit het gedrag van χ' en χ'' bij betrekkelijk hoge frequenties. De berekening van de hierbij ingevoerde „relaxatieparameter voor hoge frequenties“ ρ_{hf} leidt tot tamelijk bevredigende resultaten.

De gevonden relaxatieparameters nemen in het algemeen wat langzamer toe met het magneetveld dan de soortelijke warmte bij constant magneetveld C_H van het spinsysteem. In de cobalt-Tuttonzouten is bij betrekkelijk hoge magneetvelden een anomaal gedrag van de relaxatieparameters gevonden. In deze zouten treden bovendien bij matige verdunning in een beperkt gebied van magneetvelden dubbele relaxaties op en worden afwijkingen gevonden tussen de bij betrekkelijk hoge frequenties gemeten susceptibiliteit en de berekende adiabatische susceptibiliteit van het spinsysteem. Bij lage temperaturen en lage magnetische velden zijn in enkele van de onderzochte cobaltzouten de gemeten waarden van de relaxatieparameter ρ ongewoon groot (tot ongeveer tachtig seconden). De wijze waarop de relaxatieparameters van de temperatuur afhangen, varieert tussen ongeveer T^{-1} en T^{-7} . In de cobalt-Tuttonzouten is deze temperatuurafhankelijk-

heid sterk verschillend voor de relaxatieparameters die gemeten zijn in lage en in hoge magneetvelden. In een aantal gevallen is gevonden dat het verband tussen de relaxatieparameter en de temperatuur verschillend is in een poeder en in eenkristallen van dezelfde stof.

Conclusies omtrent de aard van het relaxatiemechanisme zijn uit de verkregen metingen niet met zekerheid te trekken. Dat in een aantal gevallen relaxatieparameters gevonden zijn die ongeveer evenredig met T^{-7} variëren, zou op het optreden van quasi-Raman-processen bij heliumtemperaturen kunnen wijzen; de manier waarop deze relaxatieparameters van het magneetveld afhangen is echter niet geheel in overeenstemming met de theoretische verwachtingen voor het geval van niet-elastische verstrooiing van fononen. De mogelijkheid dat de minder sterk met de temperatuur variërende relaxatieparameters van de grootte van het preparaat af zouden hangen, dient nader onderzocht te worden. De relaxatieparameters van het mangaanchloridepoeder vertonen bij het passeren van de Néeltemperatuur geen bijzonder gedrag; dit zou er op kunnen wijzen dat hier de eigenschappen van het spinsysteem niet belangrijk zijn voor het relaxatieproces. Voor de anomale verschijnselen die in de cobalt-Tuttonzouten optreden, is geen verklaring gevonden. De anisotropie van de gevonden effecten suggereert, dat de grootte van de splitsingen van de energieniveaux in het spinsysteem hierbij van groot belang is voor de energieoverdracht. Ook hier kan verder onderzoek, o.a. in sterkere magneetvelden, bij hogere frequenties en in nog meer verdunde eenkristallen, wellicht belangwekkende gegevens verschaffen.

SUMMARY

The first two chapters of this thesis give a survey of the theory dealing with the static susceptibility of paramagnetic and antiferromagnetic substances and with paramagnetic relaxation. In connection with the results found in chapter II a new deviation parameter is introduced to describe the differences occurring between the experimental dispersion and absorption curves and the Casimir-du Pré formulae. Chapter III gives an outline of the experimental methods; two new ways of determining long paramagnetic relaxation times are described. Special attention is paid to the corrections which must be applied to the measurements obtained with the Hartshorn bridge, especially at high frequencies of the alternating magnetic field.

The chapters IV and VII contain the results of the measurements on copper chloride, manganese chloride and copper potassium chloride (IV) and of the measurements on a number of cobalt salts (VII). Most of these measurements have been performed on single crystals of the salts concerned; some powdered samples have been investigated also. The remaining chapters are devoted to the discussion of the results obtained in the measurements. Of these, chapter VI deals with the static susceptibility of an antiferromagnetic substance. The calculations of Gorter and Mrs. Van Peski-Tinbergen are extended to the case of a moderate magnetic field in an arbitrary direction with respect to the magnetic axes. The results are compared with Nagamiya and Yosida's theory; they are in satisfactory agreement with the measurements on copper and manganese chloride below the Néel temperature.

In chapters V and VIII the corrections for paramagnetic saturation which must be applied to the measurements, are calculated. They are in reasonable agreement with the data obtained. Deviations occur near the Néel temperature (manganese chloride) or the Curie temperature (copper potassium chloride), where deviations from the Curie-Weiss law are also found.

The determinations of the specific heat at constant magnetic moment, C_M , of the spin system from the adiabatic susceptibility agree, for manganese chloride, reasonably with direct measurements of the specific heat at zero magnetic field. Unlike these direct specific heat data, however, at temperatures higher than about $2,5^{\circ}\text{K}$ our measurements give a C_M which is inversely proportional to the square of the temperature ($C_M = b/T^2$). The constant b agrees well with the results of magnetic measurements at higher

temperatures. In the copper potassium chloride below 2.4°K a specific heat C_M is found which depends more strongly on temperature than b/T^2 ; extrapolation to higher temperatures yields a specific heat constant b which is in approximate agreement with the value of the exchange integral J calculated from the paramagnetic resonance line shape at room temperature. The values of the specific heat constant b measured in the cobalt salts agree with those found by other authors.

Differences between the shape of the measured dispersion and absorption curves and the Casimir-du Pré formulae occur in powders as well as in single crystals. In powdered samples they can probably be ascribed mainly to the anisotropy and possible size dependence of the relaxation parameter. In single crystals the deviations found, which often are very large, for the greater part seem to be the consequences of insufficient heat conduction through the crystalline lattice. They are found especially in magnetically undiluted single crystals, where the specific heat of the spin system is comparable to the lattice specific heat. In some cases these large deviations disappear almost completely below the lambda temperature of liquid helium. In connection with these deviations an attempt is made to obtain an estimate of the normal spin-lattice relaxation parameter from the behaviour of χ' and χ'' at relatively high frequencies. The calculation of the "relaxation parameter for high frequencies", ρ_{hf} , introduced here gives rather encouraging results.

The relaxation parameters found increase in general somewhat more slowly than one would expect from the proportionality of ρ to the specific heat at constant magnetic field C_H of the spin system alone. In the cobalt Tutton salts at rather high magnetic fields an anomalous behaviour of the relaxation parameters is found. Moreover, in these salts at moderate dilution there occur in a limited range of magnetic fields double relaxations and deviations between the measured high frequency susceptibility and the calculated adiabatic susceptibility. In some of the cobalt salts investigated the relaxation parameter at low temperatures and at low magnetic fields is unusually large (up to about eighty seconds). The temperature dependence of the relaxation parameters varies between about T^{-1} and T^{-7} . In the cobalt Tutton salts there is a large difference between the temperature dependence of the relaxation parameters measured at low and at high magnetic fields. In some cases it is found that the relation between the relaxation parameter and the temperature is different for a powdered sample than for a single crystal of the same substance.

Conclusions about the nature of the relaxation mechanism can not be safely drawn from the present measurements. From the fact that in some cases relaxation parameters are found which vary approximately as T^{-7} it might be concluded that quasi-Raman processes can be important even at liquid helium temperatures. The magnetic field dependence of these relaxation parameters, however, is not completely in accordance with the theoretical expectations for the case of non-elastic scattering of phonons. The possibility that the less temperature dependent relaxation parameters may vary with the size of the sample needs further examination. On passing through the Néel temperature the relaxation parameters in powdered manganese chloride do not show any abnormal behaviour; from this the conclusion might be drawn that here the properties of the spin system are not important for the relaxation process. For the anomalous phenomena occurring in the cobalt Tutton salts no explanation has been found. The anisotropy of the effects suggests, that in these salts the magnitude of the splittings of the energy levels in the spin system is very important for the energy transport. Here too, further research, e.g. at higher magnetic fields, at higher frequencies and in still more strongly diluted crystals, may yield interesting data.

STELLINGEN

1. Het is niet waarschijnlijk, dat de bij het onderzoek van de paramagnetische relaxatie in kobaltcomplexen gebruikte speciale yfocyclisaties (Morgan-Dreyfus methoden) samen met chemische verzuuringslijnen.

T. Kuroda, *Physica* 24 (1958) 92.
Dit preface, hoofdstuk VII, 731.

2. Het is mogelijk, de spin-orbitrelaxatie in paramagnetische stoffen te bestuderen in gevallen waarin de magnetische splijting $g \approx 2$ van de energieniveaus vergelijkbaar is met de thermische energie kT . Dit onderzoek van v.a. verricht kunnen worden met behulp van bepaalde leden uit de tweede helft van de groep der zeldzame aarden.

3. In verband met de precieze meetbaarheid bij het onderzoek van diffractie bij hoge frequenties hebben bepaalde leden het gebruik van de in sommige methoden gebruikte veldmetingsmethode voor de berekening van de „sterking wavy ratio“ uit de bekende dubbel-axiaaltheorie.

E. J. Spitzer, *Physica* 24 (1958) 107.
Dit preface, hoofdstuk V.
E. Roberts en A. A. van Nijmegen, *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 414.

4. Bij het bestuderen van paramagnetische verminderingveranderingen bij lage waarden van de verhouding H/T van magnetisch en temperatuur zijn bepalingen van de isotherme differentieel susceptibiliteit te verkrijgen door metingen van de magnetisatie.

Dit preface, hoofdstuk V.

5. Bij de berekening, op grond waarvan het is bekend aan de grondtoestand van ^{147}Sm spin-pariteit 1^- is toegekend, en de daarvoor aangenomen classificatie van de β -overgangen die bij het verval van deze zeer zeldzame, zijn berekend te zijn.

E. Roberts en A. A. van Nijmegen, *Phys. Rev.* 12 (1960) 212.

Conclusions about the nature of the relaxation mechanism can not be safely drawn from the present measurements. From the fact that in some cases relaxation parameters are found which vary approximately as T^{-2} it might be concluded that quasi-lattice processes can be important even at liquid helium temperatures. The magnetic field dependence of these relaxation parameters, however, is not completely in accordance with the theoretical expectations for the case of non-elastic scattering of phonons. The possibility that the less temperature dependent relaxation parameters may vary with the size of the sample needs further examination. On passing through the Néel temperature the relaxation parameters in powdered manganese chloride do not show any abnormal behaviour; from this the conclusion might be drawn that here the properties of the spin system are not important for the relaxation process. For the anomalous behaviour occurring in the cobalt ferrite salts no explanation has been found. The similarity of the effects suggests, that in these salts the magnitude of the splittings of the energy levels in the spin system are very important for the energy transport. Here, too, further research, e.g. at higher magnetic fields, at higher frequencies and in still more strongly diluted crystals, may yield interesting data.

STELLINGEN

1. Het is niet waarschijnlijk, dat de bij het onderzoek van de paramagnetische relaxatie in cobaltammoniumsulfaat gevonden anomale verschijnselen toegeschreven moeten worden aan chemische verontreinigingen.

T. Haseda, *Physica* 24 (1958) 93.
Dit proefschrift, hoofdstuk VII, VIII.

2. Het is gewenst, de spinroosterrelaxatie in paramagnetische stoffen te bestuderen in gevallen waarin de magnetische splitsing $g\beta H$ van de energieniveaux vergelijkbaar is met de thermische energie kT . Dit onderzoek zou o.a. verricht kunnen worden aan zouten van bepaalde ionen uit de tweede helft van de groep der zeldzame aarden.

3. In verband met de gewenste nauwkeurigheid bij het onderzoek van diëlectrica bij hoge frequenties bestaan bezwaren tegen het gebruik van de in sommige handboeken gegeven benaderingsmethode voor de berekening van de „standing wave ratio" uit de zogenaamde dubbel-minimummethode.

E.L. Ginzton, *Microwave Measurements* (New York 1957) hoofdstuk V.
S. Roberts en A.R. von Hippel, *J. Appl. Phys.* 17 (1946) 610.

4. Bij het bestuderen van paramagnetische verzadigingsverschijnselen bij matige waarden van de verhouding H/T van magneetveld en temperatuur zijn bepalingen van de isotherme differentiële susceptibiliteit te verkiezen boven metingen van de magnetisatie.

Dit proefschrift, hoofdstuk V.

5. Tegen de argumenten, op grond waarvan Boskma en de Waard aan de grondtoestand van ^{166}Tm spin en pariteit 2- toegekennen, en de daarmee samenhangende classificatie van de β -overgangen die bij het verval van deze kern optreden, zijn bezwaren in te brengen.

P. Boskma en H. de Waard, *Nucl. Phys.* 12 (1959) 533.

6. Een nauwkeurige analyse van de gebruikte berekeningsmethode zal moeten uitwijzen, met welke nauwkeurigheid de door Michels c.s. gepubliceerde waarden van de B-coëfficiënten in de toestandsvergelijkingen van waterstof en deuterium de bijdrage van de binaire botsingen aan de toestandsvergelijkingen van deze gassen weergeven.

A. Michels, W. de Graaf, T. Wassenaar, J.M.H. Levelt en P. Louwerse, *Physica* 25 (1959) 25.

7. Bestudering van de magnetische susceptibiliteit van bepaalde organische molecuulcomplexen bij lage temperaturen kan een nuttige bijdrage geven tot de kennis van de eigenschappen van deze stoffen.

D. Bijl, H. Kainer en A.C. Rose-Innes, *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 765.
J.H. Lupinski, proefschrift Leiden 1959, hoofdstuk IV.

8. In de omgeving van de Néeltemperatuur treden afwijkingen op tussen het uit het moleculaire veldmodel voorspelde en het experimenteel gevonden gedrag van antiferromagnetische stoffen. Het is mogelijk, dat naast de zogenaamde „short range order“ ook veranderingen van de exchangewisselwerking tussen de magnetische ionen als functie van de temperatuur hierbij een rol spelen.

A.B. Lidiard, *Rep. Progr. Phys.* 17 (1954) 201.

9. De conclusie van Powell c.s., dat de Wiedemann-Franz-Lorenz-parameter van zuivere metalen een lagere waarde heeft dan voor onzuivere, is op te weinig waarnemingen gebaseerd.

R.L. Powell, H.M. Roder en W.J. Hall, *Phys. Rev.* 115 (1959) 314.

10. Het is bij de huidige stand van de experimentele techniek mogelijk, de invloed na te gaan van monochromatische fononen met een frequentie van de orde van 10000 MHz op de magnetische eigenschappen en de spinroosterrelaxatie van paramagnetische stoffen bij lage temperaturen. Een dergelijk experiment kan belangwekkende gegevens verschaffen.

H.E. Bömmel en K. Dransfeld, *Phys. Rev. Letters* 1 (1958) 234.

11. De door Lange en Kohlhaas gegeven argumenten voor het gebruik van cobaltstaal als materiaal voor de poolkernen van een magneet zijn aan bedenkingen onderhevig.

H. Lange en R. Kohlhaas, Z. Angew. Phys. 10 (1958) 461.

12. In verband met de relatief grote verhouding tussen de hyperfijnstructuurconstanten en de spectroscopische g-waarden van bepaalde samariumisotopen kan men verwachten, dat bij lage temperaturen de spinroosterrelaxatie in samariumethylsulfaat en in samariummagnesiumnitraat een anomaal gedrag kan vertonen.

13. Het gebruik van een Helmholtzresonator voor „second sound“-experimenten opent nieuwe mogelijkheden voor de toepassing van paramagnetische zouten als bron van de bij deze experimenten benodigde temperatuurvariaties.

N. Kürti en J. McIntosh, Conf. de Phys. des basses Temp., Paris 1955, p. 84

14. De in vele spiegelreflexcamera's toegepaste scherpstelling met behulp van matglas en instelloupe is bij het gebruik van objectieven met hoog scheidend vermogen niet geheel voldoende.

