

14.H
96

LEIDEN

210
40

METINGEN AAN
PARAMAGNETISCHE
KRISTALLEN

J. VAN DEN HANDEL

BIBLIOTHEEK
GORLAEUS LABORATORIA

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

Universiteit Leiden



1 481 113 2

beuwerdhaat 11 Ricken.

UNIVERSITY OF MICHIGAN
LIBRARY

ANORGANISCH CHEMISCH LABORATORIUM
LEIDEN.

METINGEN
AAN PARAMAGNETISCHE
KRISTALLEN

PROEFSCHEFT

DE VERBODING VAN DE VERBODING
HOORDE IN DE WEG DE KRISTALLEN
AAN DE WEGEN DER WEGEN IN LEIDEN.
DE WEGEN VAN DE WEGEN DER WEGEN
DE WEGEN DER WEGEN DER WEGEN
DE WEGEN DER WEGEN DER WEGEN
DE WEGEN DER WEGEN DER WEGEN
DE WEGEN DER WEGEN DER WEGEN

METINGEN AAN PARAMAGNETISCHE KRISTALLEN

JOOST VAN DEN WANDEL

PROEFSCHEFT



1875
1876

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

M E T I N G E N
A A N P A R A M A G N E T I S C H E
K R I S T A L L E N

P R O E F S C H R I F T

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN,
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS
DR FRED. MULLER, HOOGLEERAAR IN DE
FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJS-
BEGEERTE, VOOR DE FACULTEIT DER
WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN
OP DINSDAG 9 JULI 1940,
DES NAMIDDAGS TE 2 UUR,

DOOR

J O O S T V A N D E N H A N D E L

GEBOREN TE ROTTERDAM.



N. V. BOEK- EN STEENDRUKKERIJ EDUARD IJDO — LEIDEN.

METINGEN
AAN PARANAGNISCHE
KRISTALLEN

FRONTISPIJS

DE VERKENNING VAN DEN OORZAKELIJKE
TOEGANG IS ON WERKELIJKHEID
AAN DE VERKENNING VAN DE
OORZAKELIJKE TOEGANG
TOEGANG IS ON WERKELIJKHEID
AAN DE VERKENNING VAN DE
OORZAKELIJKE TOEGANG
TOEGANG IS ON WERKELIJKHEID
AAN DE VERKENNING VAN DE
OORZAKELIJKE TOEGANG

1907

JOOST VAN DEN HANDEL

AMSTERDAM



AAN MIJN OUDERS.

AAN MINI.

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY

ASTOR LENOX AND TILDEN FOUNDATIONS

Promotor: Prof. Dr. W. J. DE HAAS

Printed by J. W. & J. M. HARRIS

I N H O U D.

Inleiding	Blz. 1
---------------------	--------

HOOFDSTUK I.

Behandeling van de splitsing van energieniveau's volgens de groepentheorie	5
---	---

HOOFDSTUK II.

Experimenteele methoden en de samenhang tusschen suscepti- bilitateits- en rotatiemetingen	37
§ 1. Beschrijving van de experimenteele methoden . . .	37
§ 2. Verklaring van het Faraday-effect en de be- teekenis der rotatiemetingen	47

HOOFDSTUK III.

Resultaten van de metingen	64
--------------------------------------	----

HOOFDSTUK IV.

Bespreking van de resultaten	91
Sommaire	110
Enkele getallen	113
Literatuur	114

THE HISTORY OF

1	Introduction
2	Chapter I
3	Chapter II
4	Chapter III
5	Chapter IV
6	Chapter V
7	Chapter VI
8	Chapter VII
9	Chapter VIII
10	Chapter IX
11	Chapter X
12	Chapter XI
13	Chapter XII
14	Chapter XIII
15	Chapter XIV
16	Chapter XV
17	Chapter XVI
18	Chapter XVII
19	Chapter XVIII
20	Chapter XIX
21	Chapter XX
22	Chapter XXI
23	Chapter XXII
24	Chapter XXIII
25	Chapter XXIV
26	Chapter XXV
27	Chapter XXVI
28	Chapter XXVII
29	Chapter XXVIII
30	Chapter XXIX
31	Chapter XXX
32	Chapter XXXI
33	Chapter XXXII
34	Chapter XXXIII
35	Chapter XXXIV
36	Chapter XXXV
37	Chapter XXXVI
38	Chapter XXXVII
39	Chapter XXXVIII
40	Chapter XXXIX
41	Chapter XL
42	Chapter XLI
43	Chapter XLII
44	Chapter XLIII
45	Chapter XLIV
46	Chapter XLV
47	Chapter XLVI
48	Chapter XLVII
49	Chapter XLVIII
50	Chapter XLIX
51	Chapter L
52	Chapter LI
53	Chapter LII
54	Chapter LIII
55	Chapter LIV
56	Chapter LV
57	Chapter LVI
58	Chapter LVII
59	Chapter LVIII
60	Chapter LIX
61	Chapter LX
62	Chapter LXI
63	Chapter LXII
64	Chapter LXIII
65	Chapter LXIV
66	Chapter LXV
67	Chapter LXVI
68	Chapter LXVII
69	Chapter LXVIII
70	Chapter LXIX
71	Chapter LXX
72	Chapter LXXI
73	Chapter LXXII
74	Chapter LXXIII
75	Chapter LXXIV
76	Chapter LXXV
77	Chapter LXXVI
78	Chapter LXXVII
79	Chapter LXXVIII
80	Chapter LXXIX
81	Chapter LXXX
82	Chapter LXXXI
83	Chapter LXXXII
84	Chapter LXXXIII
85	Chapter LXXXIV
86	Chapter LXXXV
87	Chapter LXXXVI
88	Chapter LXXXVII
89	Chapter LXXXVIII
90	Chapter LXXXIX
91	Chapter LXXXX
92	Chapter LXXXXI
93	Chapter LXXXXII
94	Chapter LXXXXIII
95	Chapter LXXXXIV
96	Chapter LXXXXV
97	Chapter LXXXXVI
98	Chapter LXXXXVII
99	Chapter LXXXXVIII
100	Chapter LXXXXIX
101	Chapter LXXXXX

INLEIDING.

Tot omstreeks 1929 was het voornaamste probleem bij het paramagnetisch onderzoek der materie het bepalen van het magnetisch moment van de onderzochte ionen en het aan de hand hiervan nagaan, in hoeverre de theorie van H u n d toegepast kan worden.

Voor de ionen van de groep der zeldzame aarden bleek de hypothese van H u n d in goede overeenstemming te zijn met de metingen, behalve bij Sm en Eu, waar afwijkingen bestonden, die later door V a n V l e e k verklaard zijn.

Terwijl bij vrij hoge temperaturen (bijv. boven 60°K) de wet van C u r i e - W e i s s in den regel goed gevolgd werd, traden bij lagere temperaturen dikwijls afwijkingen van deze wet op, die samengevat werden onder den naam „cryomagnetische anomalieën”.

Voor de meeste leden van de groep der zeldzame aarden werden metingen gedaan aan poeders, die alle in overeenstemming waren met de theorie voor het vrije ion (behalve bij de boven genoemde uitzonderingen). Dit leidde soms tot de verkeerde meening, dat de splitsing van het laagste niveau dus klein is t. o. v. kT . We zullen later zien, dat dit niet het geval behoeft te zijn.

De metingen aan zouten van de elementen uit de groep der zeldzame aarden gaven, zooals reeds opgemerkt werd, in het algemeen een goede overeenstemming met de hypothese van H u n d, die we hier volledigheidshalve nogmaals laten volgen, waarbij we er tevens aan herinneren, dat dáár in het periodiek systeem der elementen magnetische ionen worden gevonden, waar we onvoltooide electronenschillen aantreffen. Het zijn de

electronen in deze schillen, die samen een niet gecompenseerd magnetisch moment geven, opgebouwd uit de momenten der afzonderlijke electronen. Deze opbouw wordt nu volgens de genoemde hypothese van Hund als volgt beschreven⁵⁸).

Zoek de termen met de grootste multipliciteit (S zoo groot mogelijk). Zoek nu de grootste waarde van L , die hierbij genomen kan worden, zonder in strijd te komen met het principe van Pauli. Het mechanisch moment van de ionen uit de eerste helft van de groep is nu in den laagsten energietoestand het verschil van de beide aldus gevonden momenten; voor de ionen uit de tweede helft van de groep is het moment gelijk aan de som dier momenten.

Voor de literatuur der metingen moge verwezen worden naar de dissertaties van E. C. Wiersma⁴) *) en C. J. Gorter⁵) en naar de achter in dit proefschrift opgenomen lijst van publicaties.

De overwegingen, die Van Vleck leidden tot de verklaring van de afwijkingen, die bij Sm en Eu gevonden werden, waren de volgende:

Terwijl de afstand van het grondniveau tot de hooger gelegen niveau's (die een andere J hebben) bij de meeste zeldzame aarden groot is t. o. v. kT , is deze afstand bij Sm en Eu van dezelfde orde van grootte, zoodat ook toestanden met een ander magnetisch moment dan de grondtoestand een niet te verwaarloozen bezetting hebben. Deze kleine afstand heeft voorts tengevolge, dat de invloed van de niet-diagonaalelementen in de matrix van het magnetisch moment, die de temperatuur-onafhankelijke bijdrage tot dit moment leveren, grooter wordt.

Nadat deze moeilijkheden opgelost waren, bleef en blijft als een der voornaamste problemen over: Hoe zijn de cryomagnetische anomalieën te verklaren uit de inwendige kristalvelden of liever, tot welke kristalvelden moeten we besluiten naar aanleiding van onze susceptibiliteitsmetingen.

*) De cijfers verwijzen naar de literatuurlijst achterin.

De methode, volgens welke men bij dit onderzoek te werk gaat en die vooral door Bethe, Kramers en Van Vleck met zijn medewerkers veel is toegepast, is in het kort deze:

Plaats het te beschouwen ion in gedachten in een kristalveld van een bepaalde symmetrie en kijk, of zijn nu te berekenen gedrag overeenkomt met de resultaten der metingen. Deze methode heeft voor verschillende sulfaten schijnbaar succes gehad, hoewel men niet kan zeggen, dat met andere onderstellingen omtrent het kristalveld niet een even goede overeenstemming te bereiken ware geweest. Indien echter de symmetrie van het veld overeenkomt met hetgeen men verwachtte (bijv. een kubisch veld bij een configuratie, waarbij het magnetisch ion omringd is door 6 of 8 watermoleculen), dan wordt het wel heel waarschijnlijk, dat de werkelijkheid met de onderstellingen in vrij goede overeenstemming zal zijn en dat afwijkingen ervan, indien ze bestaan, niet al te groot zullen zijn.

Terwijl er op deze wijze voor verschillende stoffen een goede verklaring gegeven is van het magnetisch gedrag, zijn er toch nog moeilijkheden. Zoo is het tot nu toe niet gelukt, een behoorlijke overeenstemming te vinden tusschen de magnetische metingen en de metingen aan absorptiespectra.

Naast het belang, dat dit onderzoek heeft ter toetsing van de theorie, krijgen we op deze wijze ook een indruk omtrent de velden, die in vaste stoffen kunnen optreden.

In de ijzergroep is de situatie iets anders. Zooals bekend, werd de hypothese van Hund voor de zouten van de elementen uit deze groep niet bevestigd. Pogingen van Sommerfeld en Laporte^{70) 71)} om tot overeenstemming te geraken met de experimenten, door aan te nemen, dat de afstand van het laagste niveau tot de volgende multiplettermen niet groot was t. o. v. kT , faalden. Bose³⁵⁾ en Stoner⁸¹⁾ gaven toen een regel, volgens welke in de ijzergroep alleen het spinmagnetisme merkbaar was. De banen zouden „vastgehouden” worden door de elektrische velden.

Van Vleck¹⁾ heeft aannemelijk gemaakt, dat dit kon gebeuren. Inderdaad was er nu in de eerste helft van de ijzergroep een redelijke overeenstemming tusschen theorie en experiment; in de tweede helft bleef een systematische afwijking bestaan, welke samenging met een vrij groote spreiding in de waarden van de gevonden magnetonengetallen. Eenigen tijd geleden is door Siegert een poging ondernomen, om de toestanden in deze groep nader te berekenen. Hij ging daarbij uit van den door Hund aangegeven laagsten toestand en bracht het ion dan, zooals boven voor de zeldzame aarden aangegeven is, in een electrisch veld van bepaalde symmetrie. In sommige gevallen kon hij inderdaad aantonen, dat het baanmoment voor het laagste niveau nul was, zoodat dan de z.g. „spin-only” waarde gemeten wordt.

Op de anomalieën, die bij de elementen dezer groep optreden, komen we nog terug.

We zullen in dit proefschrift de resultaten geven van metingen, die in het Kamerlingh Onnes Laboratorium gedaan zijn aan zouten van elementen uit de beide groepen, en hier nog enkele beschouwingen aan verbinden. Een gedeelte dezer metingen zal kunnen dienen om de theorie van Van Vleck en Hebb over de evenredigheid tusschen magnetisatie en magnetorotatie te toetsen. Eerst zullen we echter eenige opmerkingen maken over het mathematisch apparaat, waarvan men zich bij deze vraagstukken bedient.

HOOFDSTUK I.

BEHANDELING VAN DE SPLITSING VAN ENERGIENIVEAU'S VOLGENS DE GROEPENTHEORIE.

Wanneer we een geïsoleerd ion van een der zeldzame aarden beschouwen, dan kunnen we hiervan op de in de inleiding aangegeven wijze den laagsten energietoestand opzoeken. Deze toestand is echter nog $(2j + 1)$ -voudig ontaard, welke ontaarding geheel of ten deele opgeheven kan worden, door het ion in een uitwendig veld te brengen. Van den aard van het veld hangt af, hoever deze opheffing van de ontaarding gaat. Hierbij is de symmetrie van het veld van veel belang. De invloed van de symmetrie-eigenschappen is het beste na te gaan met behulp van de groepentheorie, die dan ook in het onderzoek naar de splitsing der niveau's, waaruit weer de magnetische eigenschappen afgeleid worden, een zeer belangrijke rol speelt. We zullen hier daarom in het kort een overzicht geven van de voornaamste eigenschappen, die voor het magnetisch onderzoek noodig zijn, om op deze wijze een indruk te geven van de manier, waarop de problemen aangevat worden. De bewijzen zullen we in den regel achterwege laten, daar die in ieder boek over groepentheorie te vinden zijn. Voorts zullen we de elementaire groepentheorie bekend onderstellen. In het algemeen zullen we ons houden aan de notatie van Wigner⁶⁾.

We nemen eens aan, dat we de toestanden gaan berekenen, waarin een ion zich kan bevinden en schrijven daartoe de vergelijking van Schrödinger op:

$$\mathcal{H}\psi = E\psi \dots\dots\dots (1)$$

Stel, we hebben een oplossing ψ_0 . Deze beschrijft dus een toestand. Denken we ons voorloopig eens in, dat het ion geïsoleerd is. Gaan we dan de een of andere Cartesische transformatie toepassen, dan verandert daarbij de Hamilton-functie niet en de getransformeerde oplossing $\psi_1 (= P_T \psi_0)$ *) blijft voldoen aan de vergelijking:

$$T \mathcal{H} \psi_1 = \mathcal{H} \psi_1 = E \psi_1. \dots\dots\dots (2)$$

We kunnen ons ook voorstellen, dat het ion niet geïsoleerd is, maar dat er toch transformaties mogelijk zijn, waarbij de Hamilton-functie niet verandert. Ook dan zal (2) gelden. De transformaties, die \mathcal{H} onveranderd laten, vormen een groep en we zeggen nu, dat de transformatie T tot de „groep van de vergelijking van Schrödinger” behoort.

Het feit, dat deze transformaties een groep vormen, stelt ons nu in staat, langs groepentheoretischen weg verschillende voorwaarden op te sporen, waaraan de eigenwaarden en de eigenfuncties van de vergelijking van Schrödinger moeten voldoen.

We gaan nu eerst het zoo belangrijke begrip „realisatie” **) definieeren en er eenige eigenschappen van noemen.

Een realisatie van een groep is een groep, waarvan de elementen kwadratische matrices zijn en die homomorph †) is met de eerste, d.w.z.:

1°. Met elk element van de eerste groep correspondeert een element van de tweede. Het omgekeerde behoeft niet het geval te zijn.

*) P_T is de operator, dien we op ψ moeten laten werken, indien de veranderlijken aan de transformatie T worden onderworpen.

**) In plaats van het veelal gebruikte „Darstellung” hebben we hier in overleg met Prof. J. Droste het woord „realisatie” gekozen, dat in het Nederlandsch het begrip iets beter weergeeft.

†) Het woord „homomorph” wordt hier gebruikt in overeenstemming met Weil, v. d. Waerden e.a.. Wigner gebruikt voor dit begrip het woord „isomorph”.

2°. Met het product *) van twee elementen van de eerste groep correspondeert het product van de overeenkomstige elementen van de tweede groep.

Als we de elementen van een realisatie transformeerden met een matrix, volgens den regel $X' = A^{-1} X A$, dan vormen de elementen X' opnieuw een groep, die nog steeds een realisatie is van de oorspronkelijke groep. We hebben nl.:

$$(A^{-1} X A) (A^{-1} Y A) = A^{-1} X Y A.$$

Deze nieuwe realisatie is niet wezenlijk verschillend van de oude en wordt dan ook „equivalent” met de oude genoemd.

Soms gelukt het, door alle elementen van een realisatie te transformeerden met een matrix, een nieuwe matrixgroep te krijgen, waarvan alle elementen dezen vorm hebben:

$$\begin{pmatrix} A & 0 & 0 & . & . & . \\ 0 & B & 0 & . & . & . \\ 0 & 0 & C & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \end{pmatrix}$$

Hierin kunnen A , B , C , in het algemeen nog matrices zijn, zoodat de matrix er bijv. als volgt uitziet:

$$\begin{pmatrix} a & b & 0 & 0 & 0 & 0 & . & . & . & . \\ c & d & 0 & 0 & 0 & 0 & . & . & . & . \\ 0 & 0 & p & q & r & 0 & . & . & . & . \\ 0 & 0 & s & t & u & 0 & . & . & . & . \\ 0 & 0 & v & w & x & 0 & . & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \end{pmatrix}$$

Het is duidelijk, dat dit gemakkelijker zal gaan, als de realisatie weinig elementen telt, dan wanneer er voor veel elementen

*) De productvorming bestaat hier uit het na elkaar toepassen van de transformaties, waaraan de matrices beantwoorden.

tegelijk aan deze eigenschap moet worden voldaan. Is de bovenstaande transformatie gelukt, dan zeggen we, dat we de realisatie gereduceerd hebben. Alle matrices A vormen nu zelf weer een realisatie. Eveneens alle matrices B , enz. Dit volgt onmiddellijk uit de vermenigvuldigingsregel voor matrices.

$$\begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P & 0 \\ 0 & Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} AP & 0 \\ 0 & BQ \end{pmatrix}$$

Laten we A en P correspondeeren met de groepelementen a en p , waarmee eerst $\begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & B \end{pmatrix}$ en $\begin{pmatrix} P & 0 \\ 0 & Q \end{pmatrix}$ correspondeerden, dan correspondeert AP ook met het product ap .

Het is mogelijk, dat we, door met de juiste matrices te transformeeren, ook A , B , ... nog verder kunnen reduceeren. Tenslotte komen we aan een grens, waarbij verder reduceeren niet meer mogelijk is. We hebben de realisatie dan volledig gereduceerd. We zeggen ook wel, dat we de realisatie gesplitst hebben in irreducibele realisaties. Dit is op *eenduidige* wijze te doen. We kunnen dit procédé het beste vergelijken met het ontbinden in factoren. Daarbij kunnen we ook blijven ontbinden, tot we slechts priemfactoren hebben, hetgeen ook op eenduidige wijze kan geschieden.

Beschouwen we een bepaalde eindige groep. Er bestaat dan slechts een eindig aantal irreducibele realisaties. Hiervoor gelden de volgende stellingen, die we hier zonder bewijs geven.

1°. De som van de kwadraten van de dimensies der irreducibele realisaties is gelijk aan de orde van de groep:

$$\sum_i l_i^2 = h \dots\dots\dots (3)$$

2°. Het aantal niet-aequivalente, irreducibele realisaties van een groep (c) is gelijk aan het aantal klassen van die groep (k).

$$c = k \dots\dots\dots (4)$$

Een zeer belangrijk kenmerk van een realisatie is zijn „karakter” χ , dat is het systeem van getallen, waarvan elk de som is van de diagonaalelementen van een matrix van de realisatie. Wanneer R een element is van de transformatiegroep, die we beschouwen, dan is $\chi^{(i)}$ het getallenstelsel $\chi^{(i)}(R)$, waarin $\chi^{(i)}(R)$ de diagonaalsom is van de matrix, die in de door den index i aangegeven realisatie aan R is toegevoegd.

De diagonaalsom van een element verandert niet, als we het transformeeren met een ander element. De diagonaalsom van een product is nl. onafhankelijk van de volgorde van de factoren, hetgeen dadelijk blijkt bij uitrekenen. Die van $D(T)^{-1} D(S) D(T)$ is dus dezelfde als van $D(T)^{-1} D(T) D(S) = D(S)$. *) Aequivalente realisaties hebben dus hetzelfde karakter.

Wanneer \mathfrak{D} een reducibele realisatie is, die de irreducibele realisaties $\mathfrak{D}^{(1)}$, $\mathfrak{D}^{(2)}$, ..., $\mathfrak{D}^{(c)}$ bevat, en wel a_1 keer $\mathfrak{D}^{(1)}$, a_2 keer $\mathfrak{D}^{(2)}$, enz. dan kunnen we schrijven:

$$\chi(R) = \sum_{j=1}^{j=c} a_j \chi^{(j)}(R) \dots\dots\dots (5)$$

Deze betrekking geldt voor alle elementen R van de groep. Op de beteekenis van de a_j komen we later nog terug. Het zal dan blijken, dat het dikwijls van belang is, ze te kennen. Om ze te leeren kennen, moet gebruik gemaakt worden van enkele orthogonaliteitseigenschappen van de matrixelementen en van de karakters. We geven daar nu een overzicht van en doen dat weer zonder bewijs.

$$\sum_R D^{(j)}(R)_{\mu\nu} \sqrt{\frac{l_j}{h}} D^{(j')}(R)_{\mu'\nu'}^* \sqrt{\frac{l_{j'}}{h}} = \delta_{jj'} \delta_{\mu\mu'} \delta_{\nu\nu'} \quad (6)$$

$$\sum_R \chi^{(j)}(R) \chi^{(j')}(R)^* = h \delta_{jj'} \dots\dots\dots (7)$$

Hierin is l_j de dimensie van de j^e realisatie.

*) We geven een realisatie aan door \mathfrak{D} , de aan het element R van de groep toegevoegde matrix van deze realisatie is dan $D(R)$, met de elementen $D(R)_{\mu\nu}$.

We kunnen deze relaties als volgt onder woorden brengen:

Denk aan ieder groepelement een getal toegevoegd. De h getallen, die we zoo krijgen, kunnen we opvatten als de componenten van een vector. In formule (6) is aan ieder groepelement het $\alpha\beta$ -element van een realisatiematrix toegevoegd, met den normeeringsfactor $\sqrt{l_j/h}$. We kunnen zoo bij iedere afbeelding l_j^2 vectoren vormen. In totaal zijn er dus $\sum_j l_j^2$ vectoren. Volgens de formule (6) staan deze nu alle Hermitisch loodrecht op elkaar. Vermenigvuldigen we een vector Hermitisch met zichzelf, dan vinden we als kwadraat van zijn „lengte” de waarde 1. We kunnen ook aan elk groepelement de diagonaalsom van een realisatiematrix toevoegen. Op deze wijze krijgen we c vectoren. Ook deze staan Hermitisch loodrecht op elkaar en hebben de lengte h (formule (7)). We kunnen deze formule (7) nog iets vervormen. Bekijken we eens twee elementen, R en S , uit dezelfde klasse, dan weten we, dat er een element T te vinden is, zoodat het eene element door transformatie met het element T overgaat in het tweede:

$$T^{-1} S T = R.$$

Dit moet ook voor de elementen van een realisatie D gelden:

$$D(T)^{-1} D(S) D(T) = D(R).$$

Matrices toegevoegd aan de elementen uit één klasse hebben dus dezelfde diagonaalsom. Is het aantal groepelementen in de klasse C_ρ nu g_ρ , dan gaat (7) over in:

$$\sum_{\rho} \chi^{(j)}(C_\rho) \chi^{(j')}(C_\rho)^* g_\rho = h \delta_{jj'}$$

of

$$\sum_{\rho} \chi^{(j)}(C_\rho) \sqrt{\frac{g_\rho}{h}} \cdot \chi^{(j')}(C_\rho)^* \sqrt{\frac{g_\rho}{h}} = \delta_{jj'} \dots\dots (8)$$

We vinden hier weer c vectoren, die in de k -dimensionale ruimte loodrecht op elkaar staan.

De formules (6) en (8) dienen als uitgangspunt om de formules (3) en (4) te bewijzen, hetgeen we hier echter achterwege zullen laten.

Formule (5) zal ons nog goede diensten kunnen bewijzen bij het reduceeren van realisaties. Daartoe moet zij echter eerst nog wat veranderd worden. Vermenigvuldig beide leden Hermitisch met $\chi^{(j)}(R)$ en sommeer over alle groepelementen:

$$\sum_R \chi(R) \chi^{(j)}(R)^* = \sum_R \sum_j a_j \chi^{(j)}(R) \chi^{(j)}(R)^* = \sum_j a_j h \delta_{jj} = a_j h$$

of

$$a_j = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi^{(j)}(R)^* \quad \dots\dots\dots (9)$$

Deze formule geeft op eenduidige wijze het aantal malen, dat de irreducibele realisatie $\mathfrak{D}^{(j)}$ in de reducibele realisatie \mathfrak{D} voorkomt.

Tot nu toe hebben we ons van zeer algemeene termen bediend. We zullen nu op iets minder algemeene wijze de bedoeling aangeven.

We gaan weer uit van vergelijking (1) en nemen aan, dat er bij één eigenwaarde meerdere eigenfuncties behooren: $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$. Voeren we in de configuratieruimte van het systeem een transformatie T uit, die \mathcal{K} niet verandert, zooals bijv. het verwisselen van twee electronen of een draaiing van het coördinatenstelsel om de kern, dan zal een nieuwe oplossing weer moeten voldoen aan vergelijking (1) en dus te schrijven zijn als een lineaire combinatie der oude ψ 's:

$$\begin{aligned} P_{T_1} \psi_1 &= D(T_1)_{11} \psi_1 + D(T_1)_{21} \psi_2 + \dots\dots + D(T_1)_{n1} \psi_n \\ P_{T_1} \psi_2 &= D(T_1)_{12} \psi_1 + D(T_1)_{22} \psi_2 + \dots\dots + D(T_1)_{n2} \psi_n \\ &\text{enz.} \end{aligned}$$

De getallen $D(T_1)_{\mu\nu}$ vormen een matrix.

Passen we een tweede transformatie T_2 toe, dan vinden we:

$$P_{T_2} P_{T_1} \psi_1 = P_{T_2} \{ D(T_1)_{11} \psi_1 + D(T_1)_{21} \psi_2 + \dots + D(T_1)_{n1} \psi_n \} = \\ \sum_{\lambda} \sum_{\mu} D(T_2)_{\lambda\mu} \cdot D(T_1)_{\mu 1} \psi_{\lambda}$$

Aan den anderen kant kunnen we voor $P_{T_2} P_{T_1} \psi_1$ ook schrijven $P_{T_2 T_1} \psi_1$, waarin we met $P_{T_2 T_1}$ bedoelen den operator, die we op ψ moeten laten werken, indien de veranderlijke achtereenvolgens aan de transformaties T_1 en T_2 , of wel aan de „producttransformatie” $T_2 T_1$ wordt onderworpen. Nu is:

$$P_{T_2 T_1} \psi_1 = \sum_{\lambda} D(T_2 T_1)_{\lambda 1} \psi_{\lambda}$$

Uit deze twee gelijkheden besluiten we dus dat:

$$D(T_2 T_1)_{\lambda 1} = \sum_{\mu} D(T_2)_{\lambda\mu} D(T_1)_{\mu 1}$$

In het algemeen is:

$$D(T_2 T_1) = D(T_2) D(T_1) \dots \dots \dots (10)$$

De getallen $D(T_1)$ vormen dus een n -dimensionale realisatie van de groep transformaties, waarvoor de vergelijking van Schrödinger invariant is.

We hadden ook van een ander stelsel eigenfuncties kunnen uitgaan, bijv.:

$$\psi_{\alpha'} = \sum \alpha_{\mu\alpha} \psi_{\mu}$$

Passen we hierop P_T toe, dan komt er:

$$P_T \psi_{\alpha'} = \sum_{\mu} \alpha_{\mu\alpha} P_T \psi_{\mu} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \alpha_{\mu\alpha} D_{\nu\mu} \psi_{\nu} = \\ = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \alpha_{\mu\alpha} D_{\nu\mu} \alpha_{\lambda\nu}^{-1} \psi_{\lambda}' = \sum_{\lambda} (\alpha^{-1} D \alpha)_{\lambda\alpha} \psi_{\lambda}'$$

Waaruit dus volgt, dat

$$\mathbb{D}' = \alpha^{-1} \mathbb{D} \alpha. \dots\dots\dots (11)$$

De nieuwe realisatie is dus aequivalent met de oude, zoodat we als resultaat kunnen noemen: Bij een eigenwaarde behoort een tot op een transformatie na bepaalde realisatie. De dimensie van deze realisatie geeft de ontaardingsgraad aan. We kunnen nu de realisatie van de eigenfuncties zoover mogelijk reduceeren en krijgen dan den vorm:

$$\Delta(R) = \begin{pmatrix} D^{(1)}(R) & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & D^{(2)}(R) & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \dots & D^{(r)}(R) \end{pmatrix}$$

Door aan te nemen, dat de eigenwaarde, waarbij de eigenfuncties behooren, eigenlijk uit r samengevallen eigenwaarden bestaat, verkrijgen we, dat aan elke eigenwaarde een irreducibele realisatie is toegevoegd, waarbij de eigenwaarde natuurlijk nog meervoudig is, wanneer de dimensie van de irreducibele realisatie grooter dan 1 is. Een irreducibele realisatie kan tot vele eigenwaarden behooren.

Wanneer we nog eens even zien, wat we precies gedaan hebben, dan blijkt, dat we, uitgaande van een eigenwaarde, waarbij een zeker aantal eigenfuncties behoort, deze eigenfuncties in verzamelingen hebben verdeeld, na eerst te zijn overgegaan op een nieuw stelsel eigenfuncties. Dit hebben we uit het oude door een eenvoudige transformatie verkregen. Deze keuze is nu zoo geweest, dat bij een bepaalde groep van transformaties de eigenfuncties overgaan in andere, die tot dezelfde verzameling behooren of tenminste uit de eigenfuncties van de verzameling zijn samen te stellen. Zoo'n groep transformaties kan bijv. om de gedachten te bepalen de groep van de draaiingen over $n \times 60^\circ$ om de Z -as zijn. Hebben we een storend veld (electrisch of magnetisch of beide) met een zoodanige symmetrie, dat bij die draaiingen de Hamilton-functie niet verandert, dan blijft de vorm van de beschouwde matrix dezelfde, d.w.z. de verzamelingen eigenfuncties

behooren ook nu bij elkaar. De bijbehorende golffuncties gaan bij transformatie over in lineaire combinaties van deze. De verschillende verzamelingen behooren nu echter tot energieën, die iets van elkaar verschillen of tenminste kunnen verschillen.

Dat we nu verder hebben kunnen reduceeren, dan het geval was zonder de storing, is duidelijk. Zonder de storing was nl. de groep transformaties, waarbij V niet veranderde, veel grooter dan toen de storing aangebracht werd, dus de realisaties bevatten ook veel minder matrices (zie blz. 7).

De verzamelingen eigenfuncties, die we zoo gevonden hebben, zijn dezelfde als die, welke we gevonden zouden hebben bij het zoeken naar de juiste lineaire combinaties bij de storingstheorie voor ontaarde systemen in de quantummechanica.

Wanneer we bepaald hebben, in hoeveel irreducibele deelen de realisatie gesplitst kan worden, weten we ook het aantal niveau's, waarin het ontaarde niveau uiteenvalt. Deze nieuwe niveau's zijn in het algemeen nog ontaard. De ontaardingsgraad is gelijk aan de dimensie van het bijbehorende irreducibele deel. Het is na het boven en op blz. 7 gezegde duidelijk, dat, naarmate de symmetrie minder wordt, ook de ontaarding steeds meer afneemt.

Volgens deze hier zeer oppervlakkig aangegeven methode heeft *Bethe* voor verschillende stelsels de splitsingen van de niveau's bepaald. We bepalen zoo dus niet de grootte van de energieën en evenmin is te zeggen, welk niveau het laagst moet liggen. Om nog een beteren indruk te geven, zullen we het geval van een kubisch veld geheel uitwerken en van de overige gevallen alleen de uitkomst geven.

Allereerst moeten we nu vaststellen, welke transformaties de vergelijking van *Schrödinger* onveranderd laten en deze wat nader beschouwen. Voor ons zijn van belang de volgende transformaties:

- 1°. Draaiingen,
- 2°. Spiegelingen,
- 3°. Verwisselingen.

We kunnen natuurlijk ook met combinaties hiervan te doen hebben, bijv. draaiingen en spiegelingen.

Bij de draaiingen moeten we onderscheiden draaiingen om een vaste as (die we dan dikwijls tot Z -as kiezen) of om een willekeurige as.

De spiegelingen voeren we uit t. o. v. een vlak.

We zullen nu eens zien, welke realisaties bij verschillende groepen van transformaties behooren. Deze zullen nu ook optreden bij de samenstelling van de ψ 's, want de \mathbb{D} 's (blz. 11) zijn realisaties van de groep der transformaties.

We beginnen met de draaiingen om een vaste as of, wat op hetzelfde neerkomt, die in een plat vlak.

Bij een draaiing over een hoek φ om de Z -as behoort de transformatie:

$$\begin{aligned}x' &= x \cos \varphi - y \sin \varphi \\y' &= x \sin \varphi + y \cos \varphi\end{aligned}$$

De transformatiematrix is dus:

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \quad (\alpha)$$

Deze matrices vormen al een van de realisaties *).

Wanneer we deze matrix transformeeren met de matrix

$$A = \begin{pmatrix} -i/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ i/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

dan neemt zij den vorm aan:

$$\begin{pmatrix} e^{-i\varphi} & 0 \\ 0 & e^{i\varphi} \end{pmatrix}$$

*). Dat we hier met een groep en een realisatie met oneindig veel elementen te maken hebben, geeft in de groepentheorie enkele complicaties, die we echter, daar ze op de betrekkingen voor eindige groepen geen invloed hebben, buiten beschouwing zullen laten.

Door transformatie met de van φ onafhankelijke matrix A hebben we de realisatie dus kunnen reduceeren.

De één-dimensionale matrices $e^{-i\varphi}$ en $e^{+i\varphi}$ vormen dus twee irreducibele realisaties van de groep der draaiingen om de Z -as. Ze zijn echter niet de eenige.

Wanneer we een element van de draaiingsgroep voorstellen door P_φ dan geldt:

$$P_\varphi P_{\varphi'} = P_{\varphi + \varphi'}$$

De factoren kunnen verwisseld worden, dus de groep is Abelsch. De irreducibele realisaties zijn dan, zooals men kan bewijzen, één-dimensionaal. Dit beteekent dus, dat, als we een element van zoo'n realisatie door $D^{(k)}(\varphi)$ voorstellen, een eigenfunctie ψ na draaiing van het coördinatenstelsel zal veranderen in $D^{(k)}(\varphi)\psi$.

Er zal dus ook gelden voor de getallen $D^{(k)}(\varphi)$ (we zouden deze kunnen noemen de karakters):

$$D^{(k)}(\varphi) D^{(k)}(\varphi') = D^{(k)}(\varphi + \varphi').$$

Hieraan wordt voldaan als $D^{(k)}(\varphi) = e^{im\varphi}$.

Na draaiing over 2π moet ψ in zichzelf overgaan, dus

$$e^{2\pi im} = 1, \text{ of } m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

De irreducibele realisaties zijn dus $1, e^{\pm i\varphi}, e^{\pm 2i\varphi}, \dots$

Men kan bewijzen, dat er verder geen meer zijn.

Wanneer de vergelijking van Schrödinger bovendien nog invariant is tegen spiegeling t. o. v. een vlak door de draaiingsas, dan wordt het aantal elementen van de groep van de vergelijking van Schrödinger verdubbeld. We houden nl. de oude elementen en krijgen bovendien diezelfde elementen, gecombineerd met de spiegeling. De transformatievergelijkingen worden in het geval van draaiing en spiegeling:

$$x' = -x \cos \varphi + y \sin \varphi.$$

$$y' = +x \sin \varphi + y \cos \varphi.$$

De transformatiematrix is dus:

$$\begin{pmatrix} -\cos \varphi & \sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \quad (\beta)$$

Het is nu niet mogelijk een matrix te vinden zoo, dat tegelijk de matrices (α) en (β) in diagonaalvorm gebracht worden. Het uiterste, dat we kunnen bereiken, is het volgende:

De realisatiematrix van de draaiing hebben den vorm:

$$\begin{pmatrix} e^{-im\varphi} & 0 \\ 0 & e^{im\varphi} \end{pmatrix},$$

die van de spiegeling heeft den vorm:

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Er blijft dus zeker een tweevoudige ontaarding over.

De twee gevallen, die we zoojuist bekeken hebben, komen overeen met de welbekende gevallen van een isotroop molecuul of atoom in een magnetisch resp. electrisch veld. De richting van de symmetrie-as komt overeen met de richting van het toegepaste veld. Wanneer we in het electrische geval de baan van een electron spiegelen t. o. v. een vlak door de symmetrie-as, dan krijgen we weer een mogelijke baan, in het magnetische geval niet. In het magnetische geval wordt de ontaarding dus volledig opgeheven, in het electrische geval blijft er nog een ontaarding over.

Zooals reeds opgemerkt werd, is in deze redeneering geen rekening gehouden met de spin. Houden we hiermee wel rekening, dan blijkt het resultaat hetzelfde te blijven.

Het kan voorkomen, dat we twee of meer onderling onafhankelijke bewerkingen op een systeem uitvoeren, die tot verschillende groepen behooren. Het is dus van belang, te weten, hoe de afbeeldingsmatrix er in zoo'n geval zullen uitzien. We zullen daarom eens in het algemeen aannemen, dat we twee onderling onaf-

hankelijke bewerkingen kunnen uitvoeren, waarvan de elementen groepen vormen: a_1, a_2, \dots, a_n en b_1, b_2, \dots, b_m . De gecombineerde bewerkingen kunnen we voorstellen door $a_i b_j$. Deze bewerkingen vormen weer een groep, waarvan we de bewerkingen zoowel door $a_i b_j$ als door $b_j a_i$ kunnen voorstellen, daar deze beide van elkaar onafhankelijk zijn en hun volgorde dus onverschillig is. Dat ze een groep vormen, blijkt uit het bestaan der vermenigvuldigingseigenschap. We hebben nl.:

$$a_i b_p \cdot a_m b_q = a_i b_p a_m b_q = a_i a_m b_p b_q = a_n b_r. \dots \dots \dots (12)$$

Het eenheidselement wordt door de combinatie van de beide eenheidselementen van de oorspronkelijke groepen gevormd.

De zoo verkregen groep wordt het directe product van de beide oorspronkelijke groepen genoemd. Van dit directe product willen we de realisaties weten, als we die van de oorspronkelijke groepen kennen.

We voegen aan ieder element van het directe product van de groepen het overeenkomstige element van het directe product van twee realisaties dezer groepen toe, waarbij het directe product van twee matrices als volgt is gedefinieerd:

$$\text{Als } \gamma = \alpha \times \beta, \text{ dan is } \gamma_{ij, kl} = \alpha_{ik} \cdot \beta_{jl} \dots \dots \dots (13)$$

De beteekenis dezer indices spreekt het duidelijkst aan een voorbeeld.

$$\text{Wanneer } \alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} \end{pmatrix} \text{ en } \beta = \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{pmatrix}$$

dan is

$$\gamma = \alpha \times \beta = \left(\begin{array}{ccc|ccc} \alpha_{11}\beta_{11} & \alpha_{11}\beta_{12} & \alpha_{11}\beta_{13} & \alpha_{12}\beta_{11} & \alpha_{12}\beta_{12} & \alpha_{12}\beta_{13} \\ \alpha_{11}\beta_{21} & \alpha_{11}\beta_{22} & \alpha_{11}\beta_{23} & \alpha_{12}\beta_{21} & \alpha_{12}\beta_{22} & \alpha_{12}\beta_{23} \\ \alpha_{11}\beta_{31} & \alpha_{11}\beta_{32} & \alpha_{11}\beta_{33} & \alpha_{12}\beta_{31} & \alpha_{12}\beta_{32} & \alpha_{12}\beta_{33} \\ \hline \alpha_{21}\beta_{11} & \alpha_{21}\beta_{12} & \alpha_{21}\beta_{13} & \alpha_{22}\beta_{11} & \alpha_{22}\beta_{12} & \alpha_{22}\beta_{13} \\ \alpha_{21}\beta_{21} & \alpha_{21}\beta_{22} & \alpha_{21}\beta_{23} & \alpha_{22}\beta_{21} & \alpha_{22}\beta_{22} & \alpha_{22}\beta_{23} \\ \alpha_{21}\beta_{31} & \alpha_{21}\beta_{32} & \alpha_{21}\beta_{33} & \alpha_{22}\beta_{31} & \alpha_{22}\beta_{32} & \alpha_{22}\beta_{33} \end{array} \right) (13')$$

De dimensie is dus het product van de dimensies van de factoren.

Noemen we het aan het element a_i van de groep toegevoegde element van een realisatie $\alpha(a_i)$, het aan het element b_j toegevoegde realisatie-element $\beta(b_j)$, dan laten we nu met $a_i b_j$ correspondeeren $\alpha(a_i) \times \beta(b_j)$ en moeten nu bewijzen, dat deze matrices een realisatie vormen.

Het product van twee elementen is:

$$\begin{aligned} \alpha(a_i) \times \beta(b_p) \cdot \alpha(a_m) \times \beta(b_q) &= \alpha(a_i) \cdot \alpha(a_m) \times \beta(b_p) \cdot \beta(b_q) \text{ *)} = \\ &= \alpha(a_i a_m) \times \beta(b_p b_q) = \alpha(a_n) \times \beta(b_r) \dots\dots\dots (14) \end{aligned}$$

Men kan nu nog bewijzen, dat, als α en β irreducibele realisaties zijn, ook $\alpha \times \beta$ een irreducibele realisatie is, en dat we op deze wijze alle irreducibele realisaties kunnen krijgen. Dit laatste bewijs kan met behulp van vergelijking (3) zeer vlot geleverd worden.

We gaan nu weer eens kijken naar den physischen kant en moeten dan natuurlijk weer teruggrijpen naar de vergelijking van Schrödinger, terwijl we nu tevens meerdere electronen zullen beschouwen. We kunnen dan op deze vergelijking verschillende transformaties toepassen, bijv. draaiingen van het coördinatenstelsel, die in principe, zoolang we alle wisselwerkingen tusschen de electronen verwaarloozen, als onderling onafhankelijk beschouwd kunnen worden en dus voor alle electronen afzonderlijk kunnen gebeuren. Voorts een inversie t. o. v. het centrum, hetgeen bij een vrij atoom, waarbij een centraalsymmetrisch krachtveld optreedt, ook geoorloofd is.

We zullen nu beschouwen de groep van de draaiingen en inversies, waarbij we, het feit in het oog houdende, dat er in

*) We hebben hier gebruikt de eigenschap: Het matrixproduct van twee directe producten is gelijk aan het directe product van de corresponderende matrixproducten. Deze eigenschap is door uitschrijven der elementen dadelijk te bewijzen.

werkelijkheid nog een wisselwerking tusschen de electronen bestaat, de coördinaten van alle deeltjes aan dezelfde transformaties onderwerpen *). De transformaties, die de coördinaten van het 1e electron ondergaan bij de draaiing R , geven we aan door $P_R^{(1)}$. Dit is dus de operator, die op de coördinaten van het eerste electron werkt. Op die van het tweede electron werkt $P_R^{(2)}$, enz. Met $I^{(i)}$ geven we de coördinatentransformatie tengevolge van een inversie aan. De index slaat weer op het beschouwde electron. De realisatie, die bij deze transformatie behoort, is zeer eenvoudig. Er zijn 2 groepelementen, nl. de inversie en het kwadraat hiervan, dat gelijk is aan de eenheid, de identieke transformatie. De formules (3) en (4) leeren ons, dat het aantal irreducibele realisaties 2 moet zijn, ieder 1-dimensionaal. Het aantal klassen is ook twee, daar elk der elementen een klasse vormt.

De beide realisaties zijn:

$$I(I) = (+1); I(I^2) = (+1), \text{ de z.g. identieke of symmetrische realisatie,}$$

$$\text{en } I(I) = (-1); I(I^2) = (+1), \text{ de z.g. antisymmetrische realisatie.}$$

Gaan we nu een draaiing of (en) een inversie uitvoeren, dan worden de coördinaten in de vergelijking van Schrödinger getransformeerd en deze gaat over in een nieuwe vergelijking waar o.a. een nieuwe V in voorkomt. Van deze V nemen we aan, dat hij gelijkloidend is met de oude. We verwaarloozen voorloopig de wisselwerking van de electronen. De oude oplossingen zijn dus ook oplossingen van de nieuwe vergelijking, zoodat geldt:

*) Voor de transformaties gaan we steeds uit van de kern van het atoom als oorsprong van het coördinatenstelsel. Dit is, zooals Wigner opmerkt, de reden, dat we ons niet met de translatiegroep behoeven bezig te houden of, wat we ook kunnen zeggen, dat de transformaties tot de identieke afbeelding van de translatiegroep behooren.

$$P_R^{(1)} P_R^{(2)} \dots I^{(1)} I^{(2)} \dots H \psi = E \psi.$$

Nemen we nu eens aan, dat H den vorm heeft: $\sum H_k$, waarbij de indices k van 1 tot n loopen en betrekking hebben op de verschillende electronen. H_k is van den vorm $-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta - \frac{ze^2}{r_k}$, waarin r_k de afstand van het k^e electron tot de kern voorstelt. Van de P 's werkt dus alleen $P^{(k)}$ op H_k , van de I 's alleen $I^{(k)}$. De ψ 's zijn opgebouwd als producten van de $\psi^{(k)}$'s, die ieder betrekking hebben op een der electronen. De eigenwaarden zijn de sommen der $E^{(k)}$'s.

Wanneer we een energietoestand van 1 electron beschouwen met het azimuthaal quantumgetal l , dan behooren hierbij $2l + 1$ eigenfuncties. Na inwerken van P_R vinden we $2l + 1$ nieuwe eigenfuncties, die aan dezelfde vergelijking van Schrödinger voldoen en dus uit de oude eigenfuncties zijn op te bouwen.

$$P_R \psi_\mu = \sum D^{(l)}(R)_{\mu'\mu} \psi_{\mu'} \dots \dots \dots (14)$$

We hebben hier, zooals trouwens reeds opgemerkt werd, een $(2l + 1)$ -dimensionale realisatie. Met betrekking tot de inversie zijn er twee eendimensionale realisaties mogelijk, de symmetrische en de antisymmetrische. De realisatie van het directe product der beide transformatiegroepen is, zooals we zagen, de groep der directe producten der realisatiematrixes. Elk der beide is dus $(2l + 1)$ -dimensionaal.

Wanneer we twee electronen hebben met azimuthale quantumgetallen l en l' , dan behooren de golf functies van ieder tot een realisatie voor de draaiingsgroep en voor de inversiegroep. De realisatie van de draaiings- en inversiegroepen van beide electronen samen wordt het directe product der realisaties. Dit directe product treedt dus zoowel op in het geval van 1 electron met meerdere transformatiegroepen als bij meerdere electronen met 1 transformatiegroep. Het directe product, dat we hier krijgen, is wat de draaiingsgroep betreft $(2l + 1)(2l' + 1)$ -dimensionaal.

Dit verwondert ons niet, als we bedenken, dat er bij de eigenwaarde $E + E'$ ook $(2l + 1)(2l' + 1)$ eigenfuncties behooren. Wat de inversiegroep betreft, kan de golffunctie nu weer tot de symmetrische of de antisymmetrische realisatie behooren.

We kunnen nu, op een wijze waarop we niet verder zullen ingaan, aantonen, dat we de realisatie van het directe product der beide draaiingsgroepen nog kunnen reduceeren tot een aantal irreducibele realisaties, die de dimensies $2L + 1$ hebben, waarbij L achtereenvolgens de waarden $l - l'$, $l - l' + 1$, $l + l'$ aanneemt (ondersteld is, dat $l' \leq l$). Ieder van deze irreducibele realisaties heeft dezelfde gedaante als de realisaties van de enkelvoudige systemen. In het bijzonder is het karakter van zoo'n realisatie:

$$\chi^L(\varphi) = e^{-iL\varphi} + e^{-i(L-1)\varphi} \dots + e^{iL\varphi} \quad (15)$$

Vertaald in de taal van het vectormodel staat hier, dat een toestand met twee electronen, waarvan het impulsmoment evenredig is met l en l' , zoo beschreven kan worden, alsof deze een toestand geven, waarin het impulsmoment de resultante is van de beide impulsmomenten der samenstellende deelen. Deze resultante kan de waarden $l - l'$, $l - l' + 1$, $l + l'$ aannemen.

Hebben we drie electronen, dan kunnen we weer dezelfde beschouwing toepassen, enz.

Wanneer we de spin in onze beschouwingen opnemen, dan blijkt, dat we daar tenslotte tot een dergelijk resultaat gevoerd worden. Een eigenfunctie behoort tot een bepaalde realisatie wat de baan betreft (het „spinvrije” deel, dat we tot nu toe beschouwden) en tot een andere realisatie, wat de spin betreft. In totaal behoort zij tot een realisatie, die het directe product is van deze beide, met als resultaat, dat de index j , die daar in plaats van onze l komt, samengesteld gedacht kan worden uit de oude l en de s . Hebben we 1 electron, dan is $j = l \pm s$, waarin s de waarde $\frac{1}{2}$ heeft; bij meerdere electronen is

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

Het gevolg is, dat allerlei beschouwingen voor l , L en J op dezelfde wijze gehouden kunnen worden.

De beschouwingen van B e t h e³³⁾, waarover we nu iets zullen zeggen, gelden ook voor een geheeltallige J .

Tot nu toe hebben we systemen beschouwd, die zich in een isotrope ruimte bevonden of soms in een homogeen veld geplaatst waren. In werkelijkheid ziet de omgeving van de atomen, waaraan we onderzoeken doen, er geheel anders uit. In een gas zouden we den idealen toestand vrij goed benaderen, maar zoodra we onze aandacht wijden aan den vloeibaren of vasten toestand, dan is de omgeving veel gecompliceerder geworden. Laten we, om onze aandacht direct te bepalen op systemen, waarom het ons te doen zal zijn, eens aannemen, dat we een paramagnetisch ion in een kristalrooster hebben. Dit bestaat uit een groot aantal atomen of ionen, die op regelmatige wijze om ons ion heen gegroepeerd zijn. Ieder hiervan is omgeven door een electricch veld en soms bovendien nog door een magnetisch veld. Eigenlijk zal het steeds wel mede door een magnetisch veld omgeven zijn, doch wanneer dat geen dipoolveld is, zal het snel met den afstand tot het atoom of ion afnemen en al spoedig zoo zwak zijn, dat we het ter plaatse van het naastbijzijnde ion al niet meer bemerken en dan ook maar zullen verwaarloozen. Voorloopig nemen we bovendien aan, dat ook de dipoolvelden zoo zwak zijn, dat ze verwaarloosd kunnen worden. Hoe zien nu de electriche velden er uit en wat is hun invloed?

In de eerste plaats doen de in het kristal aanwezige ionen hun invloed gevoelen. We hebben hier te maken met velden, waarvan de sterkte met $\frac{1}{r^2}$ afneemt en die zeer aanzienlijk kunnen zijn. Zoo is bijv. in het NaCl-kristal het veld van een Na-atom ter plaatse van de kern van een naburig Cl-atom ongeveer 2.10^8 Volt/cm. Natuurlijk moeten we ook rekening houden met de andere burenen, die door de symmetrie dit veld ter plaatse van de kern weer opheffen, maar de electronen bevinden

zich in een sterk inhomogeen veld. Van dit veld kennen we alleen de symmetrie goed, die in dit geval kubisch is. In de tweede plaats is de invloed van de velden der elektrische dipolen, zooals die bijv. in waterhoudende kristallen door de watermoleculen worden geleverd, zeer belangrijk. We vervangen nu in het NaCl kristal in gedachten de Na-atomen eens door atomen met 1 magnetisch electron met bijv. $l=3$, terwijl we de spin maar weer verwaarloozen. Door dit electron bevindt zich het vrije atoom in een 7-voudig ontaarden toestand. Hoe wordt deze toe-

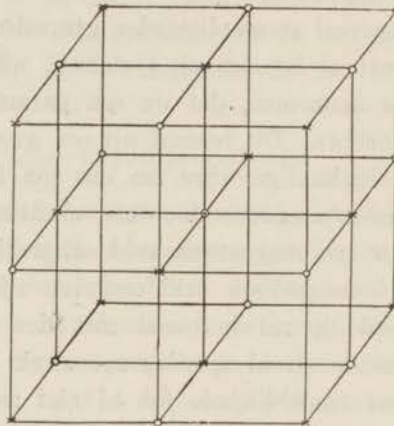


Fig. 1.

stand in het veld van de buren nu gesplitst? Uit de kristalstructuur kunnen we dadelijk afleiden, dat het veld een kubische symmetrie moet hebben. Bekijken we het centrale atoom (in fig. 1 aangegeven met \odot), dan zijn er 6 naaste buren, die „van de andere soort” zijn en op een afstand a liggen (aangegeven met \times). Ze vormen een octaeder en geven dus een kubisch veld. De volgende groep bestaat uit 12 ionen „van dezelfde soort” (aangegeven met \odot) die op een afstand $a\sqrt{2}$ liggen. De veldsterkte van elk dezer ionen, die samen weer een kubisch veld geven, is de helft van die van de eerste groep. Maar er zijn tweemaal zooveel ionen, zoodat hun invloed nog zeer belangrijk

blijft. Hierna volgt een groep van 8 deeltjes „van de andere soort”, die op een afstand $a\sqrt{3}$ van het centrale ion liggen en ook weer een kubisch veld geven, enz.

De veldsterkte ter plaatse van het centrale ion is natuurlijk 0, want er wordt geen kracht op uitgeoefend, maar even buiten dit punt is de veldsterkte $\neq 0$, en kan, zooals door Bethe, Kramers, Van Vleck en anderen gedaan wordt, in eerste benadering worden voorgesteld door een machtreeks. Meestal wordt dan de potentiaal in plaats van de veldsterkte opgeschreven, daar deze in de vergelijking van Schrödinger gebruikt moet worden. Er komt:

$$V = V_0 + ax + by + cz + dx^2 + \dots + ex^3 + \dots + fx^4 \dots$$

We nemen $V_0 = 0$. De termen van den eersten graad moeten 0 zijn, omdat de veldsterkte in $x=y=z=0$ gelijk nul is. Voorts moeten alle oneven machten weggelaten worden, omdat het veld symmetrisch t.o.v. het centrale ion moet zijn. Om dezelfde reden moeten ook de producten xy , enz. wegvallen. We houden ten slotte iets over van den vorm:

$$V = a \sum x^2 + b \sum x^4 + \dots$$

Dat we ook producten van den vorm x^2y^2 kunnen weglaten, zal dadelijk blijken. De kubische symmetrie eischt natuurlijk, dat x^2 , y^2 , z^2 met denzelfden coëfficiënt voorkomen, evenals x^4 , y^4 , z^4 .

Daar er ook nog voldaan moet zijn aan $\Delta V = 0$, zoolang we buiten den oorsprong blijven, kunnen de termen van den tweeden graad ook niet voorkomen, want $\Delta a \sum x^2 = 6a$ en daar dit nul moet zijn, is $a = 0$. Het vierde-graads deel levert $\Delta b \sum x^4 = 12br^2$. We mogen nu bij V nog een functie van r^2 optellen: $V' = \alpha r^4 + \beta r^6 + \dots$, want dit verandert aan de symmetrie-eigenschappen niets. Nemen we nu $\alpha = -\frac{3}{5}b$, dan zien we, dat $\Delta \alpha r^4 = -12br^2$. Indien x^2y^2 , x^2z^2 en y^2z^2 voorkwamen, zouden ze denzelfden coëfficiënt moeten hebben vanwege

de symmetrie. Voor $2 \sum x^2 y^2$ kunnen we echter ook schrijven $r^4 - \sum x^4$, zoodat we den term $\sum x^2 y^2$ wel dadelijk weg kunnen laten. In het vervolg laten we den term αr^4 ook maar weg, omdat deze ons in verband met de symmetrie van het veld niets kan leeren. Een kubisch veld kunnen we dus voorstellen door $V = A(x^4 + y^4 + z^4) + \dots$. Deze V wordt in de vergelijking van Schrödinger gezet en we gaan na, welke groep „hierbij behoort”. Tot deze groep blijken de volgende draaiingen te behooren, die we tegelijk in klassen indeelen:

- C_1 : draaiing 0 (eenheidselement E)
- C_2 : draaiingen om een viertallige as over een hoek van 180°
(hierbij behooren 3 assen, 3 elementen)
- C_3 : draaiingen om een viertallige as over een hoek van 90°
(hierbij behooren 3 assen, 6 elementen)
- C_4 : draaiingen om een tweetallige as over een hoek van 180°
(hierbij behooren 6 assen, 6 elementen)
- C_5 : draaiingen om een drietallige as over een hoek van 120°
(hierbij behooren 4 assen, 8 elementen).

Voorts is de vergelijking van Schrödinger invariant tegen inversie, zoodat we tenslotte een groep van 48 elementen hebben.

De realisatie van deze groep bestaat uit het directe product van de realisaties van de draaiingsgroep en de inversiegroep. We moeten nu de irreducibele realisaties zoeken en gebruiken daartoe de formules (3) en (4). Formule (4) zegt, dat de realisatie van de draaiingsgroep in 5, die van de inversiegroep in 2 irreducibele realisaties uiteenvalt. Bij toepassing van formule (3) blijkt, dat we alleen kunnen schrijven $24 = 1^2 + 1^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2$ voor de draaiingsgroep en $2 = 1^2 + 1^2$ voor de inversiegroep. De realisaties van de draaiingsgroep zijn dus resp. 1-, 1-, 2-, 3- en 3-dimensionaal. De realisaties van het directe product zijn dus ook hoogstens 3-dimensionaal, m. a. w. de richtinsontaarding kan niet meer dan 3-voudig zijn.

De realisaties van deze draaiingsgroep, de octaedergroep, hebben

van Bethe de volgende namen gekregen: $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$ en Γ_5 . We zullen nu de karakters gaan bepalen om daarna met behulp van formule (9) de aantallen keeren te berekenen, waarmee elk der irreducibele realisaties voorkomt.

Eerst is echter noodig, dat we nog enkele stellingen noemen en een enkele opmerking maken.

1°. De elementen van een klasse hebben de eigenschap, dat, als we ze alle transformeerden met een willekeurig element X , we weer alle elementen van de klasse terugkrijgen.

Noemen we de sommen der elementen van de verschillende klassen, opgevat als hypercomplexe getallen, $\mathfrak{C}_1, \mathfrak{C}_2, \dots, \mathfrak{C}_r$, dan is dus $X^{-1}\mathfrak{C}_i X = \mathfrak{C}_i$. Transformeerden we het product van twee klassen met een willekeurig element, dan vormen de elementen, die we zoo krijgen, een som van klassen want:

$$X^{-1} \mathfrak{C}_i \mathfrak{C}_j X = X^{-1} \mathfrak{C}_i X X^{-1} \mathfrak{C}_j X = \mathfrak{C}_i \mathfrak{C}_j$$

Dus na transformeerden hebben we weer dezelfde elementen gekregen, waaruit volgt, dat

$$\mathfrak{C}_i \mathfrak{C}_j = \sum_{l=1}^{l=r} c_{ij}^l \mathfrak{C}_l. \dots\dots\dots (16)$$

2°. Een matrix M , waarvoor geldt, dat $X^{-1} M X = M$, waarbij voor X achtereenvolgens alle matrices van een irreducibele realisatie genomen kunnen worden, is een constante matrix. We zeggen dit in den regel als volgt, daarbij in gedachten uitgaande van dezen vorm: $M X = X M$:

Een met alle matrices van een irreducibele realisatie verwisselbare matrix is een constante matrix. Deze stelling, die we weer zonder bewijs geven, is bekend als het „Lemma van Schur”.

Wanneer we de matrices van een klasse C_l van een irreducibele realisatie $\mathfrak{D}^{(i)}$ bij elkaar optellen, dan krijgen we een matrix $D^{(i)}(c_l)$, die met alle matrices van genoemde realisatie verwisselbaar is en dus volgens bovenstaande stelling een constante matrix moet zijn, die we kunnen voorstellen door $\eta_l^{(i)} D^{(i)}(E)$. De index

(i) karakteriseert hier de realisatie, waarvan $D^{(i)}(E)$ dus het eenheidselement is; de index l geeft de klasse aan. We kunnen aan (16) nu ook den vorm geven:

$$\eta_i^{(k)} \eta_j^{(k)} = \sum_{t=1}^{t=r} c_{ij}^t \eta_t^{(k)} \dots\dots\dots (16a)$$

3°. In de (continue) draaiingsgroep van een vrij atoom behooren alle draaiingen over een hoek φ tot dezelfde klasse en hebben dus dezelfde χ .

Wordt het atoom in een kristal gebracht, dan blijven er van de oneindig vele elementen van de draaiingsgroep nog maar enkele over. Hier kunnen we niet meer zeggen, dat alle draaiingen over denzelfden hoek tot dezelfde klasse behooren. De klasse kan „zich splitsen” om een soortgelijke reden als die, waarom een realisatie nu verder te reduceeren is, daar er minder elementen zijn, waarmee we kunnen transformeeren. Wel kunnen we nog steeds zeggen, dat het karakter van alle bij een bepaalden draaiingshoek behorende matrices gelijk is, want de transformatie verandert natuurlijk niet.

Volgens formule (15) is:

$$\begin{aligned} \chi(\varphi) &= e^{i l \varphi} + e^{i (l-1) \varphi} + \dots\dots + e^{-i l \varphi} = \\ &= 2 \cos l \varphi + 2 \cos (l-1) \varphi + \dots\dots + 2 \cos \varphi + 1 = \\ &= \frac{\sin (l + \frac{1}{2}) \varphi}{\sin \frac{1}{2} \varphi} \dots\dots\dots (15a) \end{aligned}$$

Is $\varphi=0$, dan is $\chi(\varphi) = \chi(E) = 2l + 1$.

We gaan nu de karakters van de irreducibele realisaties bepalen.

De vergelijkingen (16) luiden hier:

$$\begin{array}{ll} C_2^2 = 3E + 2C_2 & C_2C_4 = 2C_3 + C_4 \\ C_3^2 = 6E + 2C_2 + 3C_5 & C_2C_5 = 3C_5 \\ C_4^2 = 6E + 2C_2 + 3C_5 & C_3C_4 = 4C_2 + 3C_5 \\ C_5^2 = 8E + 8C_2 + 4C_5 & C_3C_5 = 4C_3 + 4C_4 \\ C_2C_3 = C_3 + 2C_4 & C_4C_5 = 4C_3 + 4C_4. \end{array}$$

De producten met $C_1 = E$ erin zijn natuurlijk triviaal.

Bovenstaande vergelijkingen leveren de c_{ij}^l :

$$c_{22}^1 = 3, \quad c_{22}^2 = 2, \quad c_{22}^3 = 0, \quad c_{33}^1 = 6, \quad c_{33}^2 = 2, \quad c_{33}^5 = 3, \\ c_{12}^2 = 1, \quad c_{23}^3 = 1, \quad c_{23}^4 = 2, \quad \text{enz.}$$

We kunnen het karakter van de op blz. 27 gedefinieerde matrix $D^{(i)}(c_l)$ op twee manieren schrijven. Eenerzijds is het, gezien de aldaar verkregen resultaten, gelijk aan

$$\eta_l^{(i)} \chi^{(i)}(E) = \eta_l^{(i)} \chi_1^{(i)}$$

Anderzijds is het gelijk aan de som van de karakters der elementen van de aan de klasse C_l toegevoegde matrices:

$$\sum_{R_l} \chi^{(i)}(R_l) = h_l \chi_l^{(i)},$$

waarin h_l het aantal elementen in de klasse \mathfrak{C}_l is.

Stellen we deze uitkomsten aan elkaar gelijk, dan volgt daaruit, dat

$$\eta_l^{(i)} = \frac{h_l \chi_l^{(i)}}{\chi_1^{(i)}}.$$

Zetten we deze waarde in (16a) dan komt er:

$$\frac{h_l \chi_l^{(i)}}{\chi_1^{(i)}} \cdot \frac{h_k \chi_k^{(i)}}{\chi_1^{(i)}} = \sum_{m=1}^{m=r} c_{lk}^m \frac{h_m \chi_m^{(i)}}{\chi_1^{(i)}}$$

of

$$h_l h_k \chi_l^{(i)} \chi_k^{(i)} = \chi_1^{(i)} \sum c_{lk}^m h_m \chi_m^{(i)} \dots \dots \dots (17)$$

In deze vergelijkingen kunnen we de volgende h -waarden invullen:

$$h_1 = 1, \quad h_2 = 3, \quad h_3 = 6, \quad h_4 = 6, \quad h_5 = 8.$$

Nemen we $l=1, k=2$, dan vinden we:

$$3 \chi_1^{(i)} \chi_2^{(i)} = \chi_1^{(i)} (1 \cdot 3 \cdot \chi_2^{(i)})$$

Voor l of k gelijk aan 1 kunnen we dus, hetgeen ook logisch is, slechts identiteiten verwachten.

Nemen we $l=2$, $k=3$, dan wordt de vergelijking:

$$18 \chi_2^{(i)} \chi_3^{(i)} = \chi_1^{(i)} \{ 1 \cdot 6 \cdot \chi_3^{(i)} + 2 \cdot 6 \cdot \chi_4^{(i)} \} = 6 \chi_1^{(i)} \chi_3^{(i)} + 12 \chi_1^{(i)} \chi_4^{(i)}$$

We krijgen zoo een stel van 10 vergelijkingen met 5 onbekenden. Deze vergelijkingen zijn echter afhankelijk. Ze leveren tenslotte 5 stellingen oplossingen, die ieder bij een realisatie behooren. De waarde van $\chi_1^{(i)}$ geeft telkens de dimensie van de realisatie Γ_i aan. De oplossingen voor de χ 's zijn:

TABEL I.

realisatie	$\chi^{(i)}(E)$	$\chi^{(i)}(C_2)$	$\chi^{(i)}(C_3)$	$\chi^{(i)}(C_4)$	$\chi^{(i)}(C_5)$
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1	-1	1
Γ_3	2	2	0	0	-1
Γ_4	3	-1	1	-1	0
Γ_5	3	-1	-1	1	0

We weten nu, welke irreducibele realisaties er mogelijk zijn en hoe groot hun karakter is. We moeten nu nog weten, hoe dikwijls elk dezer irreducibele realisaties in de $(2l+1)$ -dimensionale realisatie van de transformatiegroep voorkomt.

Tot nu toe is het resultaat onafhankelijk van den speciaal toestand, waarin het electron zich bevindt. We hadden aangenomen, dat $l=3$, zoodat de toestand 7-voudig ontwaard is bij een geheel vrij ion. Hoe wordt deze toestand in het kubische veld nu gesplitst? We moeten daartoe nagaan, welke irreducibele realisaties hier een rol spelen. Volgens formule (9)

is $a_j = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi^{(j)}(R)^*$. Tot onze octaedergroep behooren draaiingen over 90° , 120° en 180° . De bijbehorende χ -waarden volgen uit vergelijking (15a). Voor $l=3$ is:

$$\varphi = 90^\circ \quad \chi(R) = \frac{\sin^{7/2} \cdot 1/2 \pi}{\sin^{1/4} \pi} = -1$$

$$\varphi = 120^\circ \quad \chi(R) = \frac{\sin^{7/2} \cdot 2/3 \pi}{1/2 \sqrt{3}} = +1$$

$$\varphi = 180^\circ \quad \chi(R) = \cos l \pi = -1$$

Zoodat voor $l=3$ geldt:

TABEL II.

klasse	E	C_2	C_3	C_4	C_5
$\chi(R)$	7	-1	-1	-1	+1
aantal elementen in klasse C_i .	1	3	6	6	8

De waarden uit deze tabel en de vorige moeten in de vergelijkingen (9) gebruikt worden. Uitgeschreven worden ze:

$$24 a_1 = 1.(+7).(+1) + 3.(-1).(+1) + 6.(-1).(+1) + 6.(-1).(+1) + 8.(+1).(+1) = 0$$

$$24 a_2 = 1.(+7).(+1) + 3.(-1).(+1) + 6.(-1).(-1) + 6.(-1).(-1) + 8.(+1).(+1) = 24$$

$$24 a_3 = 1.(+7).(+2) + 3.(-1).(+2) + 6.(-1).(0) + 6.(-1).(0) + 8.(+1).(-1) = 0$$

$$24 a_4 = 1.(+7).(+3) + 3.(-1).(-1) + 6.(-1).(+1) + 6.(-1).(-1) + 8.(+1).(0) = 24$$

$$24 a_5 = 1.(+7).(+3) + 3.(-1).(-1) + 6.(-1).(-1) + 6.(-1).(+1) + 8.(+1).(0) = 24$$

$$\text{Dus } a_1 = a_3 = 0 \quad a_2 = a_4 = a_5 = 1 \quad \text{of } \Gamma = \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5.$$

Volgens tabel I hebben deze realisaties respectievelijk de dimensies 1, 3 en 3, dat zijn nl. de waarden van de bij die realisaties behorende $\chi^{(i)}(E)$. Dit beteekent dus, dat een term met $l=3$ in een kubisch veld uiteenvalt in 3 niveau's, waarvan 1 enkelvoudig is en de beide andere drievoudig ontaard zijn. Voor andere waarden van l vinden we de in de volgende tabel gegeven splitsingen.

TABEL III.

l	ontaardingsgraad v. h. vrije ion	splitsing in	aantal termen
0	1	Γ_1	1
1	3	Γ_4	1
2	5	$\Gamma_3 + \Gamma_5$	2
3	7	$\Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	3
4	9	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	4
5	11	$\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + \Gamma_5$	4
6	13	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5$	6

s en p termen worden in een kubisch veld dus niet gesplitst, als we de spin verwaarloozen.

Wanneer we meer electronen hebben, dan komt L in de plaats van l in vergelijking (15a), maar verder verandert er aan deze beschouwing niets. In tabel III mogen we dus ook l door L vervangen denken.

We kunnen dezelfde berekening uitvoeren voor hexagonale, tetragonale en rhombische symmetrieën. We doen dat hier niet, maar geven in tabel IV de door Bethe gevonden resultaten. De notatie is als volgt: (1 + 3 + 3) beteekent, dat de betrokken term gesplitst wordt in 1 enkelvoudig en 2 drievoudige niveau's; (7 × 1) beteekent natuurlijk, dat het niveau in 7 enkelvoudige niveau's uiteenvalt. Volledigheidshalve geven we ook nog de splitsing in het kubische veld.

Bij nog lager symmetrie valt elke term ook volkomen in niet ontaarde termen uiteen.

We hebben niet meer over de inversiegroep gesproken, maar als we daarmee wel rekening houden, dan blijkt het, dat we alleen maar onderscheid tusschen symmetrische en antisymmetrische termen maken. Voor ieder geldt de hierboven gehouden redeneering. Daar een golffunctie van het vrije ion al tot een bepaalde realisatie van de permutatiegroep behoort, kunnen we

TABEL IV.

Splitsing van energieniveau's in velden van verschillende symmetrie.

$l^*)$	0	1	2	3	4	5	6
ontaardingsgraad v. h. vrije ion	1	3	5	7	9	11	13
splitsing in kub. veld	(1)	(3)	(2+3)	(1+3+3)	(1+2+3+3)	(2+3+3+3)	(1+1+2+3+3+3)
„ „ hexag.**)„	(1)	(1+2)	(1+2+2)	(1+1+1+2+2)	(1+1+1+2+2+2)	(1+1+1+4×2)	(5×1+4×2)
„ „ tetrag. „	(1)	(1+2)	(1+1+1+2)	(1+1+1+2+2)	(5×1+2+2)	(5×1+2+2+2)	(7×1+2+2+2)
„ „ rhomb. „	(1)	(1+1+1)	(5×1)	(7×1)	(9×1)	(11×1)	(13×1)

$j^*)$	$1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$
ontaardingsgraad v. h. vrije ion	2	4	6	8	10	12	14
splitsing in kub. veld.	(2)	(4)	(2+4)	(2+2+4)	(2+4+4)	(2+2+4+4)	(2+2+2+4+4)
„ „ $\left\{ \begin{array}{l} \text{hexag. „} \\ \text{tetrag. „} \\ \text{rhomb. „} \end{array} \right\}$	(2)	(2+2)	(2+2+2)	(4×2)	(5×2)	(6×2)	(7×2)

*) Behalve voor l en j gelden deze tabellen ook voor L , J en S .

**) Voor het trigonale veld vinden we hetzelfde, hoewel dan andere realisaties optreden.

hieraan door het aanbrengen van uitwendige velden niets meer veranderen.

Nu moeten we iets nader bezien, wat er gebeurt, als de spin wordt ingevoerd.

Deze wordt gekarakteriseerd door een vierde coördinaat aan elk electron toe te kennen; een coördinaat, die slechts twee waarden kan aannemen. Hebben we een systeem met één electron, dan kunnen we het dus voorstellen, alsof de golffunctie in twee functies uiteenvalt, waarbij we deze bijvoorbeeld kunnen aangeven door $\psi(x, y, z, s)$, waarin s de waarden $+1$ en -1 kan aannemen. Bij een draaiing R gaat nu de golffunctie $\psi(x, y, z, s)$ over in

$$O_R(x, y, z, s) = \sum_{t=\pm 1} D^{(1/2)}(R)_{st} P_R \phi(x, y, z, t) \dots \quad (18)$$

$P_R \phi(x, y, z, t)$ heeft hier dezelfde beteekenis als vroeger (form. (14)) en duidt alleen een draaiing van de Cartesische coördinaten aan.

Het komt op het oogenblik aan op de matrices $\mathbb{D}^{1/2}(R)$, tweedimensionale matrices, die den volgenden vorm hebben (de draaiing R wordt hier gekarakteriseerd door de drie hoeken van Euler):

$$\mathbb{D}^{1/2}(R) = \begin{pmatrix} e^{-1/2 i \alpha} \cdot \cos 1/2 \beta \cdot e^{-1/2 i \gamma} & -e^{-1/2 i \alpha} \cdot \sin 1/2 \beta \cdot e^{1/2 i \gamma} \\ e^{1/2 i \alpha} \cdot \sin 1/2 \beta \cdot e^{-1/2 i \gamma} & e^{1/2 i \alpha} \cdot \cos 1/2 \beta \cdot e^{1/2 i \gamma} \end{pmatrix} \quad (19)$$

Wanneer we in deze matrix de hoeken met 2π doen toe- of afnemen, dan verandert het teken van de matrix. Men kan aantoonen, dat in het algemeen geschreven kan worden:

$$O_R \cdot O_S = \pm O_{RS} \dots \dots \dots \quad (20)$$

We kunnen dus eigenlijk niet van een realisatie spreken; toch zegt men wel, dat we hier een tweeduidige realisatie hebben. Nemen we echter aan, dat pas na een draaiing over een hoek 4π de oorspronkelijke toestand weer teruggekeerd is, zoodat de

draaiing over 2π als een niet-identieke transformatie opgevat moet worden, dan hebben we de eenduidigheid teruggewonnen. We zullen op de mathematische beschouwingen niet dieper ingaan en er ons toe bepalen, in aansluiting op het op blz. 22 gezegde, enkele resultaten te noemen. Weer net als vroeger, toen we de spin nog niet in rekening brachten, kunnen we nu voor meerdere electronen een resulterend spinquantumgetal opstellen, dat we met het baanquantumgetal kunnen samenstellen tot een totaal impulsquantumgetal. Dit kan heel- of halftallig zijn, naar gelang we een even of een oneven aantal electronen hebben. Tengevolge hiervan treedt dan een één- of een tweeduidige realisatie op, waardoor de splitsing van beide soorten niveau's ook verschillend zal zijn. Kijken we voor deze laatste eens naar een toestand met een halftallig quantumgetal, waar dus pas na een draaiing 4π de oorspronkelijke toestand weer bereikt wordt. Het aantal elementen van de draaiingsgroep is nu tweemaal zoo groot geworden als eerst: naast elke draaiing van vroeger komt er nog de draaiing over een hoek, die 2π grooter is, bij. Ook het aantal klassen neemt toe, want, daar na een draaiing 2π het teken van de afbeeldingsmatrix wisselt, verandert ook het teken van het karakter, dus de matricies, behoorende bij een draaiing α en een draaiing $\alpha + 2\pi$ kunnen niet tot dezelfde klasse behooren, uitgezonderd wanneer $\alpha = \pi$. Dan is het karakter namelijk gelijk aan nul (zie form. (15a)). Keeren we tot het voorbeeld van blz. 26 terug, dan kunnen we de draaiingen nu niet meer in vijf klassen indeelen, maar moeten we elk der klassen, waarin draaiingen optreden, die niet gelijk aan π zijn, splitsen in twee klassen. Daar dit er in het geval van een veld met kubische symmetrie drie zijn, krijgen we nu acht klassen.

Wanneer we met een halftallig totaal quantumgetal te maken hebben, dan behooren de golf functies tot een halftallige realisatie. Deze realisaties blijken steeds twee- of meerwaardig te zijn, zoodat van een toestand, waarbij een oneven aantal electronen optreedt, de ontarding nooit geheel kan worden opgeheven. Enkel-

voudige niveau's komen hier niet voor. Dit is het bekende theorema van Kramers, die het op algemeene wijze heeft afgeleid⁶⁵).

De splitsingen, die gevonden worden voor een energieniveau van een ion met een oneven aantal electronen, zijn ook in tabel IV samengevat.

Zouden we nu iets naders over de grootte van de splitsingen willen weten en over de volgorde van de verschillende termen, dan is het noodig, de golffuncties te bepalen en de formules van de golfmechanische storingstheorie hierop toe te passen²³). We zullen dit echter achterwege laten.

HOOFDSTUK II.

EXPERIMENTEELE METHODEN EN DE SAMENHANG TUSSCHEN SUSCEPTIBILITEITS- EN ROTATIEMETINGEN.

§ 1. *Beschrijving van de experimenteele methoden.*

Om de magnetisatie der paramagnetische stoffen te bepalen, zijn twee methoden toegepast. Wij zullen deze hier achtereenvolgens bespreken.

1) De methode van Faraday. Een kleine hoeveelheid van de te onderzoeken stof wordt in een inhomogeen magneetveld gebracht en de kracht, die deze stof in het veld ondervindt, wordt bepaald. De krachtmeting geschiedt met een balans van het type, dat o.a. reeds besproken is in Commun. 222d⁴⁶). Volledigheidshalve geven we hier nog een korte beschrijving (zie fig. 2). Aan den eenen arm van het juk hangt een schaalte, aan den onderkant waarvan een lange kwartsstaaf bevestigd is. We kiezen hiervoor kwarts, omdat de uitzettingscoëfficiënt zeer klein is en omdat het ook bij lage temperaturen diamagnetisch is (glas wordt paramagnetisch in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof). Aan den onderkant van deze kwartsstaaf wordt met de Khotinsky-cement een cuvetje gekit, dat de te onderzoeken stof bevat. Daar verschillende zouten de verwarming, veroorzaakt bij het kitten, niet konden verdragen, is de bevestiging later iets gewijzigd. Het cuvetje werd toen met behulp van een platina pinnetje aan den drager vastgemaakt. De andere arm van het juk draagt een stel spoelen, dat zich in een vaste spoel bevindt. De beweeglijke en vaste spoelen zijn in serie geschakeld. Wanneer de stroom deze spoelen doorloopt, dan oefenen ze een kracht op elkaar uit, die

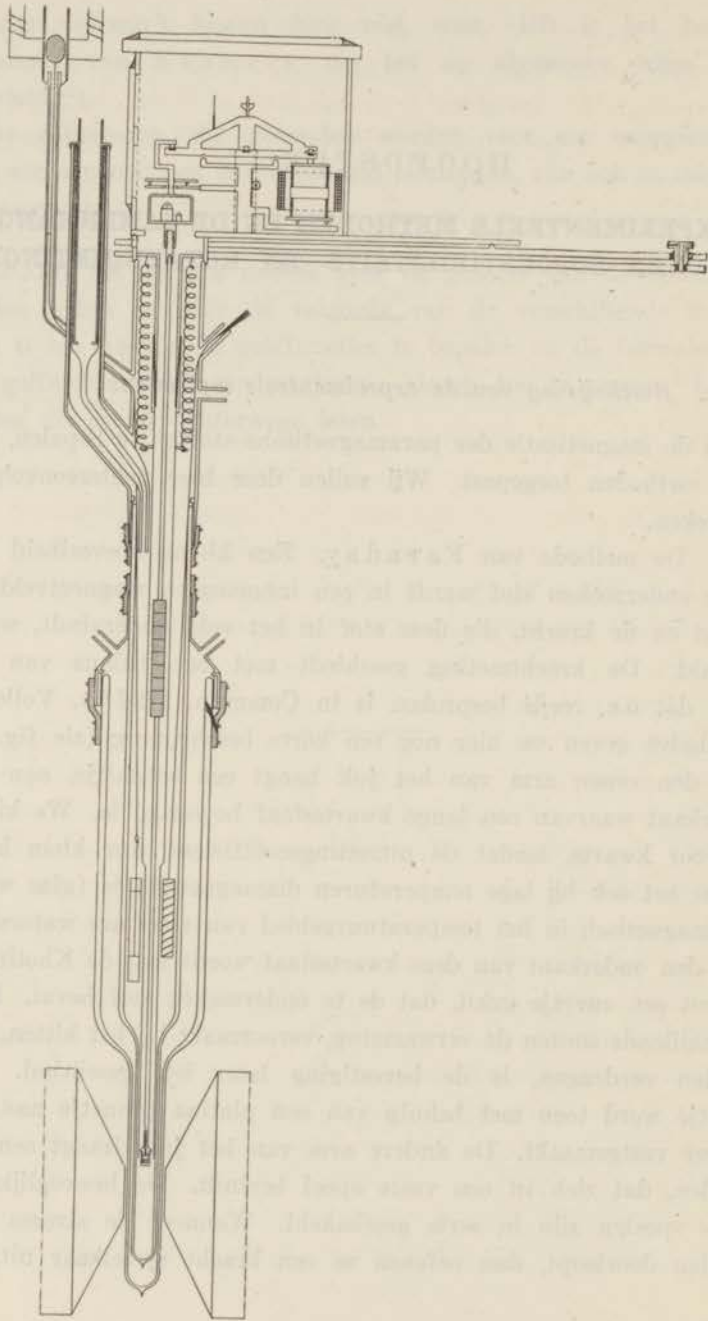


Fig. 2.

evenredig is met het kwadraat van de stroomsterkte. De grootte van deze kracht is bij het gebruikte toestel ongeveer 1 dyne bij een stroomsterkte van 10 mA en kan bepaald worden door op het schaalte gewichtjes te plaatsen en deze bekende kracht te compenseren met een stroom door de spoelen.

Op het juk van de balans is een spiegeltje gemonteerd. Op eenigen afstand van de balans staan een kijker en schaal opgesteld. Ieder schaaldeel correspondeert met een bepaalde hoogte van de stof in het magneetveld. De afstand van twee schaaldeelen komt overeen met ongeveer 0,3 mm. Om de stof steeds op hetzelfde punt in het magneetveld te houden, moeten we een zoodanigen stroom door de klossen sturen, dat we hetzelfde schaaldeel zien.

De meting verloopt nu als volgt. We regelen de stroomsterkte zoo, dat we eerst zonder, daarna met verschillende magneetvelden het bedoelde schaaldeel in den kijker zien. Het verschil van de kwadraten der beide stroomsterkten is evenredig met de door het magneetveld uitgeoefende kracht. Voor de calibratie doen we hetzelfde; alleen wordt hier de kracht bepaald, die door een gewichtje wordt uitgeoefend. Met behulp van den zoo bepaalden evenredigheidsfactor tusschen het kwadraat van de stroomsterkte en de kracht vinden we de door het magneetveld uitgeoefende kracht. Deze is de som van de krachten op de stof en op den drager met het cuvette. Om deze laatste te bepalen, moeten we de metingen nog eens herhalen met een leegen drager.

In enkele gevallen hebben we, om de omstandigheden zooveel mogelijk gelijk te maken, dezen „leegen” drager gevuld met het diamagnetische kaliumaluminiumaluin.

Na voor den drager gecorrigeerd te hebben, weten we de grootte van de door het veld op de stof uitgeoefende kracht. Wanneer de susceptibiliteit per gram χ is, de massa m en de veldsterkte H , terwijl we de verticale richting de x -richting noemen, dan is de kracht

$$K = m \chi H \frac{\partial H}{\partial x}. \dots\dots\dots (1)$$

Is $H \partial H / \partial x$ bekend, dan is, als we m weten, χ direct uit de metingen te vinden. Deze bepaling heeft natuurlijk alleen zin, als χ veldonafhankelijk is. In het temperatuurgebied van vloeibaar helium, waar verzadiging kan optreden, moeten we $\lim_{H=0} \chi$ nemen,

als we ons voor het verloop van de susceptibiliteit interesseeren. Willen we een verzadigingskromme bestudeeren, dan moeten we de magnetisatie kennen. Noemen we deze σ , gerekend per gram, dan vinden we haar uit: $K = m \sigma \partial H / \partial x$. Afgezien van de fout in de weging van de stof (m), kunnen er dus fouten ontstaan in de bepaling van K en in de grootheden $H \partial H / \partial x$ of $\partial H / \partial x$.

In K worden in de eerste plaats fouten gemaakt door de onnauwkeurigheid van de balans zelf. De gevoeligheid is ongeveer 3 mg per schaaldeel, terwijl tienden van schaaldeelen heel gemakkelijk te schatten zijn. De reproduceerbaarheid van de metingen is hiermee niet in tegenspraak. Bij kleine krachten gaat de afleesnaauwkeurigheid van de ampèremeter een rol spelen. Bij de metingen in vloeibare waterstof en vloeibaar helium I, waar de drager direct in de vloeistof hangt om zeker te zijn, dat de temperatuur van het zout gelijk is aan die van de vloeistof, worden de metingen sterk gestoord door de kookbelletjes; vooral bij ongeveer 14°K zijn deze stooten zeer hinderlijk.

Voorts is er altijd een zekere onnauwkeurigheid bij de meting van den leegen drager; bij het opnieuw bevestigen van het geleidige cuvetje kan bijvoorbeeld de kit iets anders verdeeld zijn dan bij de metingen met de stof, enz.

De ijking van den magneet werd gedaan met behulp van een klein spoeltje en een normaalsolenoïde met secundaire spoel. De waarden van $H \partial H / \partial x$ werden bepaald door de metingen bij vloeibare waterstof uit te voeren met chroomaluin. De resultaten zijn gecontroleerd door met een spoeltje de veldsterkte als functie van de hoogte te bepalen. De susceptibiliteit van het chroomaluin is vroeger ⁴⁸⁾ gemeten door De Haas en Gorter. We nemen hiervoor aan: $\chi = \frac{36,58 \cdot 10^{-4}}{T - 0,16} - 0,47 \cdot 10^{-6}$. Deze methode heeft

het voordeel, dat we, indien we ervoor zorgen, dat de afmetingen van de stof niet veel verschillen van die van het chroomaluin, de $H \partial H / \partial x$ op dezelfde wijze middelen bij de ijking als bij de meting, zoodat we voor χ toch de goede waarde vinden. De $\partial H / \partial x$ vinden we als quotient van $H \partial H / \partial x$ en H . De H , die met een spoeltje bepaald wordt, wordt op een andere manier gemiddeld dan $H \partial H / \partial x$. Daar H in de buurt van het maximum van $H \partial H / \partial x$ tamelijk lineair verloopt, kunnen we zeggen, dat de H ter plaatse van het midden van het spoeltje bepaald is. We nemen nu voor H steeds de H ter plaatse van het midden van de stof. Met $\partial H / \partial x$ krijgen we te maken in geval van verzadiging. Dan gaat het gezegde over het middelen van $H \partial H / \partial x$ niet op. Daar echter de afmetingen van de gebruikte hoeveelheden stof niet groot zijn, zijn hier de gemaakte fouten slechts van de orde van 1%. Nemen we alle foutenbronnen in aanmerking, dan zijn fouten in de absolute waarde van χ van ruim 1% niet denkbeeldig. In de relatieve waarden zullen de fouten wel iets kleiner zijn. Een voordeel van de methode is, dat zij zoowel voor poeders als voor kristallen en dan ook in verschillende richtingen gebruikt kan worden, hetgeen bij de straks te bespreken optische methode niet het geval is.

De uit de metingen bepaalde χ bestaat uit twee gedeelten: het paramagnetische deel en het diamagnetische. Om dit laatste te bepalen, is gebruik gemaakt van de door Pascal opgegeven waarden^{2) 3)}. Ter controle van deze waarden hebben we nog de susceptibiliteit van kaliumaluminiumaluin gemeten, die in behoorlijke overeenstemming was met de uit de door Pascal gegeven waarden berekende ($0,508 \cdot 10^{-6}$ tegen $0,51 \cdot 10^{-6}$). Voor de ontmagnetisatie is geen correctie aangebracht (zie Commun. 222d^{4e}).

We hebben nl. met twee invloeden te maken:

1°. De ontmagnetisatie, d.i. de invloed van de omringende materie. Wanneer de afmeting van de stof in de richting van de krachtlijnen niet groot is vergeleken met de andere afmetingen, is de invloed van de omringende materie op een ion merkbaar als

een veld, tegengesteld aan het van den magneet afkomstige. Dit is het z.g. ontmagnetiseerende veld, dat in grootte evenredig is met de magnetisatie van de stof.

Heeft het preparaat den vorm van een platte schijf loodrecht op de krachtlijnen, dan bereikt het ontmagnetiseerende veld zijn maximale waarde: $4\pi\sigma$; voor een bol is de waarde $\frac{4}{3}\pi\sigma$.

Bij de gebruikte preparaten waren de afmetingen in de verschillende richtingen in het algemeen van dezelfde orde van grootte, terwijl dit bij de poeders ook van de afzonderlijke deeltjes gezegd kan worden. De ontmagnetisatie zal dus niet heel veel van $\frac{4}{3}\pi\sigma$ verschillen.

2°. De invloed van de onmiddellijke omgeving. Om deze te leeren kennen, denkt Lorentz zich een bol aangebracht, met het ion, ter plaatse waarvan we de veldsterkte willen kennen, als middelpunt. De straal is klein t.o.v. de afmetingen van het preparaat, maar groot t.o.v. de afmetingen van het ion. Voorts wordt de magnetisatie homogeen aangenomen. Op den binnenwand van den bol bevindt zich een laag vrij magnetisme, die ter plaatse van het ion een veld geeft ter sterkte van $\frac{4}{3}\pi\sigma$. Een nauwkeuriger beschouwing toont, dat het aannemen van een homogene magnetisatie niet gerechtvaardigd is. Door de wederzijdsche beïnvloeding heeft men met groeppvorming te maken. Berekeningen hierover heeft Onsager⁷⁴⁾ gemaakt. In de voor ons in aanmerking komende gevallen geven zijn berekeningen echter geen belangrijke verschillen.

Wanneer we nu volgens bovenstaande regels zoowel de ontmagnetisatie als de Lorentz-factor op een bol toepassen, dan vinden wij voor het veld H_a , waarin een ion zich bevindt:

$$H_a = H - \frac{4}{3}\pi\sigma + \frac{4}{3}\pi\sigma = H.$$

Zelfs indien de ontmagnetisatie en de Lorentz-polarisatie elkaar niet volledig opheffen, zal de fout nooit groot zijn, wanneer de magnetisatie niet zeer groot is, hetgeen bij de gebruikte, sterk verdunde zouten ook inderdaad niet voorkomt. Bovendien waren de

gebruikte kristallen nooit uitgesproken plaat- of naaldvormig. Is de magnetisatie bijv. bij een heliumtemperatuur $2 \cdot 10^{-3} H$, dan wordt bij een bol $H_{\text{ontm.}}$ ongeveer $10^{-2} H$, m.a.w. elk der beide oorzaken heeft een invloed van de orde van 1 %.

2) Naast deze directe methode is in Leiden onder leiding van Prof. Becquerel en Prof. de Haas een andere methode toegepast. Dit is de methode van de magnetische rotatie van het polarisatievlak (Faraday-effect), die vooral van belang is geworden, sinds Van Vleck heeft laten zien, hoe nauw de samenhang tusschen magnetisatie en rotatie voor vele stoffen is.

De experimenteele opstelling is zeer eenvoudig. Het licht van een kwiklamp valt via een kwikfilter en een polarisator op de te onderzoeken stof, die dus doorschijnend moet zijn. Het doorgelaten licht wordt door een analysator bekeken. De opstelling is hieronder afgebeeld (fig. 3).

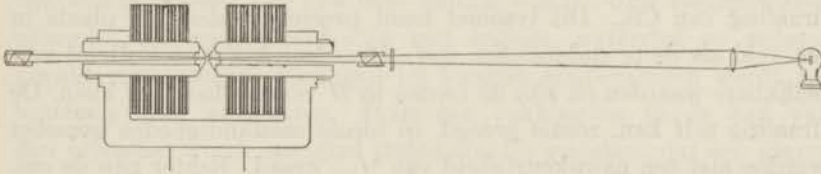


Fig. 3.

Opstelling voor het meten van rotaties.

Als kwiklamp is den laatsten tijd een Philora HP 300 gebruikt, die een voldoende intensieve en constante oppervlaktehelderheid heeft. Voor de filters zijn gebruikt Wratten kwikfilters, later voor het groen de filters Wratten 77A en 58 groen B². Het hierdoor doorgelaten licht is voor de draaiingsproeven voldoende monochromatisch. De polarisator en analysator zijn instrumenten van Zeiss, waarop de trillingsrichtingen tot in honderdsten van graden zijn af te lezen. De hoek tusschen beide nicolhelften van den gebruikten halfschaduw-analysator is variabel.

De stof bevindt zich tusschen de doorboorde poolschoenen van

een Weiss-magneet, die zich op een afstand van 15 mm van elkaar bevinden. Zetten we een magneetveld aan, dan wordt het polarisatievlak gedraaid. Deze draaiing wordt zoowel door de te onderzoeken stof als door den cryostaat, waarin zich die stof bevindt, veroorzaakt. Om de draaiing door de stof alleen te leeren kennen, moeten we nog een meting doen, waarbij de stof weggenomen is, daarbij wel bedenkend, dat de plaats ervan ingenomen wordt door vloeistof (vloeibaar helium, waterstof, enz.). De draaiing blijkt, zoolang we niet in het temperatuurgebied van vloeibaar helium zijn, meestal evenredig te zijn met de veldsterkte. Het quotient van de draaiing per cm en de veldsterkte heet: „constante van Verdet”. Op de correcties voor diamagnetisme, ontmagnetisatie en polarisatie komen we nog terug. De veldsterkte wordt optisch gemeten met tysoniet. De draaiing hiervan als functie van de veldsterkte is gemeten met als basis de vroeger door H. Becquerel²⁾ en Bichat³⁴⁾ zeer nauwkeurig bepaalde draaiing van CS₂. Dit tysoniet komt precies op dezelfde plaats in het veld als de te onderzoeken stof. Daardoor krijgt men direct vergelijkbare waarden en zijn de fouten in H verwaarloosbaar klein. De draaiing zelf kan, zooals gezegd, in ideale omstandigheden gemeten worden met een nauwkeurigheid van $\frac{1}{100}$ graad. Echter zijn de omstandigheden meestal niet zoo goed. Wanneer de stof bijv. het licht sterk absorbeert, dan moet de hoek tusschen de beide nicolhelften van den analysator groot worden, hetgeen de instelnauwkeurigheid vermindert. Een andere oorzaak van fouten ligt in de rotatiemetingen zelf. Door het opstijgen van kookbelletjes langs de stof en het ontstaan van kookbelletjes op de stof krijgen we een voortdurende intensiteitswisseling der beide nicolhelften. Deze maakt het meten dikwijls zeer lastig, terwijl bovendien de dikte van de doorloopen vloeistoflaag onzeker wordt. Groot zijn de fouten echter niet. De nauwkeurigheid is in het algemeen grooter dan bij de directe susceptibiliteitsmetingen volgens de balansmethode. Een nadeel is echter, dat de metingen beperkt moeten blijven tot doorschijnende stoffen, terwijl, als we met kristallen te maken hebben, alleen in

de richting van de optische as of in richtingen, die een kleinen hoek met deze as maken, gemeten kan worden. In richtingen, die een hoek met de optische as maken, treedt nl. dubbele breking op. Zonder magneetveld is dus tusschen gekruiste nicols het veld nooit duister te krijgen. We hebben dan met elliptisch gepolariseerd licht te maken. Ook met het magnetische veld zal het gezichtsveld in het algemeen niet donker worden. Is de hoek van den lichtstraal met de optische as maar klein, dan is de verhouding tusschen lange en korte as van de ellips veel verschillend van 1 en kunnen we de draaiing van de lange as van deze ellips meten. Hieruit is dan met behulp van de formules en constructie van Poincaré de magneto-optische draaiing van het polarisatievlak te vinden. Voor details zij verwezen naar het aanhangsel aan het einde van dit hoofdstuk.

De cryostaat, met behulp waarvan de draaiingsmetingen uitgevoerd worden, is afgebeeld in fig. 4. Voor de metingen in het temperatuurgebied van vloeibaar helium worden drie vacuumglazen gebruikt, die onderscheidenlijk met helium, waterstof en stikstof gevuld zijn; voor de metingen bij hogere temperaturen wordt het buitenste glas weggelaten. Door een pakkingbus in de kap van den cryostaat wordt een glad stalen staafje gestoken, dat een glazen staaf draagt, waaraan weer een koperen staafje gekit is, dat aan zijn onderkant overgaat in den eigenlijken kristalhouder (fig. 4a). Deze is in doorsnede U-vormig, terwijl er zich vijf vensters in bevinden. In dit gootje worden de kristallen met kleefwas vastgezet, waarbij er voor gezorgd dient te worden, dat de optische as loodrecht op de as van den drager staat. Deze bevestiging bij kamertemperatuur is gebleken goed te voldoen. We hebben er nooit last van gehad, dat bij lage temperaturen de kristallen losraakten door barsten of trekken van de kleefwas. Aan het buiten de cryostaatkap uitstekende deel van den drager is een alhidade bevestigd, die zich over een tot in derde deelen van graden verdeelden cirkel beweegt. Met behulp van een nonius is de stand van de alhidade, dus van het kristal, tot in halve minuten af te lezen.

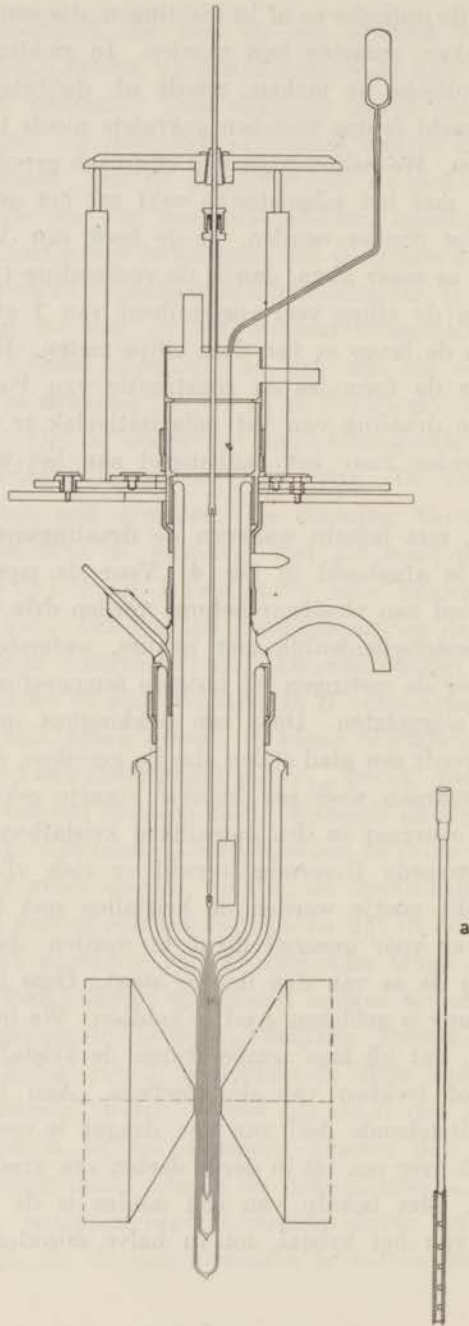


Fig. 4.

Bij het draaien beweegt de as van het kristal zich in een horizontaal vlak. Om het in de richting van den lichtstraal te brengen, maken we gebruik van de dubbele breking. We zetten den polarisator zoo, dat de polarisatierichting van het opvallende licht een hoek van 45° met het horizontale vlak maakt. Is de as evenwijdig met den lichtstraal, dan is het gezichtsveld donker, anders is het in het algemeen licht, behalve als de phaseverschillen 2π , 4π , enz. bereikt worden (dan passeeren we de „ringen” uit de bekende interferentiefiguur van eenassige kristallen in convergent licht). Men noteert nu de standen van het kristal, waarbij deze ringen gepasseerd worden en wel aan weerszijden van den gewenschten stand. De gemiddelden geven dan den stand, waarin het kristal moet staan, opdat de as en de lichtstraal evenwijdig zijn. Deze methode is vrij nauwkeurig; de gemiddelden voor den eersten, tweeden en derden ring (meer worden in den regel niet genomen) schelen meestal hoogstens een paar minuten.

In het algemeen zijn de rotatiemetingen nauwkeuriger dan de susceptibiliteitsmetingen, zoodat hier correcties voor polarisatie en ontmagnetisatie zijn aangebracht. Door den regelmatigigen vorm der kristallen is het schatten dezer correcties ook iets gemakkelijker.

§ 2. *Verklaring van het Faraday-effect en de beteekenis der rotatiemetingen.*

Een stof heeft een draaiingsvermogen, als de voortplantings-snelheden van een links- en een rechtscirculair gepolariseerden lichtstraal verschillend zijn. Dit verschijnsel wordt door het magnetische veld in alle stoffen te voorschijn geroepen. Om het te verklaren, kunnen we ons eerst eens een sterk vereenvoudigd model denken. We nemen daartoe een stof met één absorptielijn, die een normaal Zeeman-effect vertoont. Zonder magnetisch veld vallen beide tegengesteld circulair gepolariseerde componenten samen. Voor beide polarisatierichtingen is dan de voortplantings-snelheid in het gebied buiten de absorptielijn dezelfde. In het magnetische veld vallen beide componenten niet meer samen en

dus zullen ook de snelheden verschillen. We kunnen de brekingsindex in navolging van Dorfmann³⁸⁾, Ladenburg⁶⁹⁾, e.a. als volgt voorstellen:

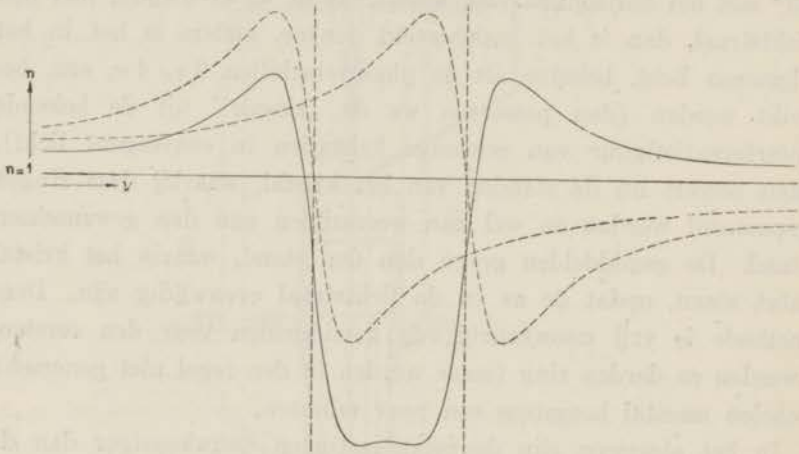


Fig. 5.

De gestippelde lijnen geven de brekingsindices als functie van ν aan voor de beide soorten circulair gepolariseerd licht, de getrokken lijn geeft de waarde van $n_1 - n_2$ aan.

Wanneer de dikte van de doorloopen laag van de stof l is, dan is het bereikte phaseverschil voor een lichtstraal met de golflengte

λ_0 in vacuo: $\varphi = \frac{2\pi l}{\lambda_0} (n_1 - n_2)$. De draaiing, die hiervan het

gevolg is, is dus gelijk aan $\rho = \frac{\pi l}{\lambda_0} (n_1 - n_2)$. Ook indien we

met een anomaal Zeeman-effect te maken hebben, zal er in het algemeen een verschil tusschen n_1 en n_2 bestaan in een magnetisch veld, al is dit niet meer zoo eenvoudig aan te geven als in fig. 5. Hetzelfde kan gezegd worden in het geval, dat we met meer dan één absorptielijn te maken hebben. Elke absorptielijn zal zijn invloed doen gevoelen en samen zullen ze tenslotte de

waarden van n_1 en n_2 bepalen. Nemen we een willekeurige stof (glas bijvoorbeeld), dan zal deze, in een magneetveld geplaatst, het polarisatievlak kunnen draaien als we een lichtstraal evenwijdig aan de krachtlijnen erop laten vallen. Daar de Zeeman-splitsing en de brekingsindices in het algemeen niet van de temperatuur afhangen, is dit effect temperatuuronafhankelijk. Voorts blijkt het bij de bereikbare veldsterkten evenredig met deze te zijn.

Nemen we nu eens aan, dat we in het bijzondere geval verkeeren, dat de atomen (of een deel ervan) een magnetisch moment bezitten en laten we dan het eenvoudige geval nemen, dat er 2 orientaties mogelijk zijn, die we a en b zullen noemen. Het kan nu zijn, dat de atomen in den toestand a alleen rechtscirculair en in den toestand b alleen linkscirculair licht absorbeeren of dat de atomen in toestand a het rechtscirculaire licht meer absorbeeren dan het linkscirculaire en omgekeerd. Bevinden zich alle atomen in den toestand a , dan zal er dus een verschil in brekingsindex voor links- en rechtscirculair gepolariseerd licht bestaan en zal de stof een draaiingsvermogen hebben. Per lengte-eenheid zal het polarisatievlak van licht van de golflengte λ bijvoorbeeld over een hoek $\rho_\infty(\lambda)$ gedraaid worden. Zijn alle atomen in den toestand b , dan zal de draaiing $-\rho_\infty(\lambda)$ zijn. Bevindt zich een aantal α in toestand a en een aantal β in toestand b , dan is de draaiing $\rho_\infty(\lambda) \frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta}$.

Dit geval kan zich voordoen bij de paramagnetische stoffen. In een magnetisch veld zullen de magnetische ionen zich orienteeren en wel zullen er des te meer een moment evenwijdig aan het magnetische veld hebben, naarmate de temperatuur lager is. Daar de energie van een deeltje met magnetisch moment μ in een veld met sterkte H de waarde $-\mu H$ heeft, zijn α en β nu resp. $e^{\frac{\mu H}{kT}}$ en $e^{-\frac{\mu H}{kT}}$, waarin k de constante van Boltzmann en T de temperatuur voorstellen. We kunnen dan voor de draaiing schrijven:

$$\rho_{\infty}(\lambda) \frac{e^{\frac{\mu H}{kT}} - e^{-\frac{\mu H}{kT}}}{e^{\frac{\mu H}{kT}} + e^{-\frac{\mu H}{kT}}} = \rho_{\infty}(\lambda) \operatorname{tgh} \frac{\mu H}{kT} \quad \dots\dots\dots (2)$$

Bedenken we nu nog, dat H door ontmagnetisatie en Lorentz-polarisatie iets gewijzigd kan worden, dan moeten we H in deze formule vervangen door H_a *).

We kunnen deze temperatuurafhankelijke bijdrage aldus voorstellen :

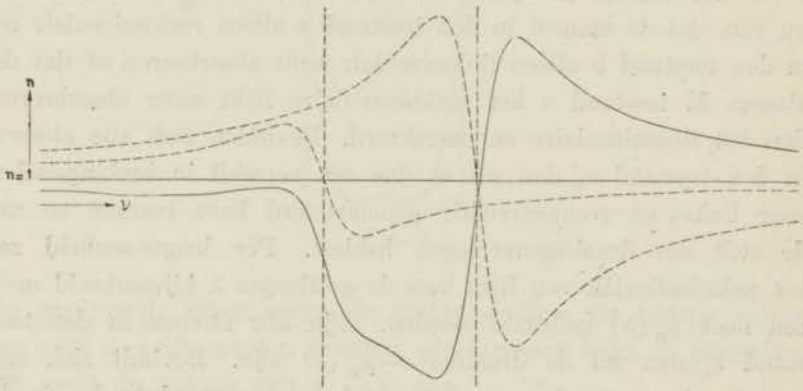


Fig. 6.

De gestippelde lijnen geven weer n_1 en n_2 als functie van ν , terwijl de getrokken lijn $n_1 - n_2$ voorstelt.

De tweede „soort” draaiing, die een direct gevolg is van de paramagnetische orientatie van de magnetische momenten der atomen, heet paramagnetische rotatie, de eerste „soort”, die temperatuuronafhankelijk is, en evenals het normale Zeeman-effect en het diamagnetisme als een inductiewerking te verklaren is, heeft den naam diamagnetische draaiing ontvangen, ofschoon de vergelijking met het gewone diamagnetisme niet geheel opgaat.

*) Zie blz. 42.

Men heeft aan de draaiingen ook een teeken toegekend. Een draaiing wordt positief genoemd, als zij dezelfde richting heeft als de elektrische stroom, die het magnetische veld opwekt, waarin de te onderzoeken stof zich bevindt. De diamagnetische draaiingen blijken steeds het positieve teeken te hebben, de paramagnetische meestal het negatieve. Alleen nikkelzouten ³¹⁾ hebben een positieve paramagnetische draaiing, terwijl voorts in de onmiddellijke omgeving van absorptiebanden draaiingen van beide teekens voorkomen, hetgeen uit fig. 5 dadelijk duidelijk is.

De paramagnetische draaiing is het ons interesseerende deel van de rotatie. Van de gemeten draaiing moeten we dus de diamagnetische aftrekken. Dat is in de eerste plaats de boven reeds genoemde draaiing door den cryostaat met vloeistoffen (waterstof, helium, enz.), in de tweede plaats die van de kristallen zonder de magnetische ionen. Deze is o.a. te weten te komen door een soortgelijk kristal te nemen, waarin het magnetische ion door een niet-magnetisch ion vervangen is. Ook is de diamagnetische rotatie wel uit de formule van de draaiing als functie van de temperatuur te vinden, maar dan altijd samen met de later te noemen temperatuurafhankelijke paramagnetische rotatie, die evenals de diamagnetische rotatie evenredig is met de magnetische veldsterkte.

De paramagnetische rotatie is dus in het beschouwde eenvoudige geval voor te stellen met behulp van de formule:

$$\rho = \rho_x \operatorname{tgh} \frac{\mu H_a}{kT} - BH_a \dots\dots\dots (3)$$

Dit geldt echter niet meer, als er meerdere instellingsmogelijkheden zijn, m.a.w. als de ontaardingsgraad van het laagste niveau hooger dan twee is. Dan moeten we nagaan, welke draaiing elke orientatie op zichzelf teweeg zou brengen.

Voor we hier verder op ingaan, kijken we eerst eens naar de magnetisatie in deze gevallen.

Een deeltje met moment μ geeft, als het in de richting van

het veld staat, een bijdrage tot het totale moment gelijk aan μ ; staat het tegen het veld in, dan is de bijdrage $-\mu$. Daar de aantallen deeltjes in de richting van het veld en er tegen in zich verhouden als $e^{\frac{\mu H}{kT}} : e^{-\frac{\mu H}{kT}}$, is de magnetisatie:

$$\sigma = n \frac{\mu e^{\frac{\mu H}{kT}} - \mu e^{-\frac{\mu H}{kT}}}{e^{\frac{\mu H}{kT}} + e^{-\frac{\mu H}{kT}}} = n \mu \operatorname{tgh} \frac{\mu H}{kT} \dots\dots\dots (4)$$

Dit is het bekende resultaat van Lenz⁷²⁾ en Ehrenfest³⁹⁾.

n is in de formule het aantal magnetische deeltjes per gram. Houden we nu nog rekening met het diamagnetisme en met het later te bespreken temperatuurafhankelijke paramagnetisme, die beide evenredig zijn met de veldsterkte en met de wijziging van het veld door ontmagnetisatie en polarisatie, dan wordt de magnetisatie:

$$\sigma = n \mu \operatorname{tgh} \frac{\mu H_a}{kT} + \nu H_a \dots\dots\dots (5)$$

Zijn er meer orientaties mogelijk, dan moeten we weer de bijdragen van de verschillende groepen, elk met zijn Boltzmann-factor vermenigvuldigd, optellen om de magnetisatie te vinden.

Maakt de richting van μ met die van H een hoek φ , dan is de energie $-\mu H \cos \varphi$, de Boltzmann-factor $e^{\frac{\mu H \cos \varphi}{kT}}$ en de bijdrage tot het moment in de richting van de veldsterkte $\mu \cos \varphi$. Voor de totale magnetisatie vinden we dan:

$$\sigma = n \mu \frac{\sum e^{\frac{\mu H \cos \varphi}{kT}} \cos \varphi}{\sum e^{\frac{\mu H \cos \varphi}{kT}}} \dots\dots\dots (6)$$

Deze functie heeft den naam „functie van Brillouin” ontvangen. Rekening houdende met den temperatuurafhankelijken term en met de verandering van het veld door de stof zelf krijgen we dus:

$$\sigma = n \mu \frac{\sum e^{\frac{\mu H_a \cos \varphi}{kT}} \cos \varphi}{\sum e^{\frac{\mu H_a \cos \varphi}{kT}}} + \nu H_a \dots\dots\dots (7)$$

Vergelijken we nu eens de magnetische rotatie met de magnetisatie. De formules (3) en (5) toonen, dat, in het eenvoudige geval van een tweevoudigen grondterm de temperatuurafhankelijke deelen van beide evenredig zijn met als evenredigheidsfactor $n \mu / \rho_\infty$. Bij de meer ingewikkelde gevallen kunnen we dit alleen dan verwachten, indien de bijdrage tot de rotatie van een deeltje ook evenredig zou zijn met $\cos \varphi$.

Van Vleck heeft nu aangetoond²²⁾, dat dit inderdaad het geval is en niet alleen dat, maar dat de verhouding van de temperatuurafhankelijke paramagnetische deelen dezelfde is als die van de temperatuurafhankelijke deelen. Deze uitspraak geldt zowel voor de gemiddelde susceptibiliteit (zooals we die bij een poeder meten) en de gemiddelde constante van Verdet, als voor de susceptibiliteit en constante van Verdet in een bepaalde richting, dus bijv. voor de hoofdrichtingen. Dit alles is slechts waar, indien er voldaan is aan enkele eischen. Alvorens deze te noemen, zullen we er ons eerst toe bepalen te vermelden, dat die voorwaarden voor de zeldzame aarden behalve Sm en Eu vervuld zijn en eens zien, welke voordeelen dit resultaat ons biedt.

Wanneer het paramagnetisch draaiingsvermogen van een stof als functie van de temperatuur bepaald is, en voor één temperatuur is ook de susceptibiliteit bekend, dan kunnen we de susceptibiliteiten voor alle temperaturen, waarbij de rotatie gemeten is, berekenen. Maar zelfs die eene susceptibiliteitsmeting kan dikwijls vervallen^{24) 27)}. We weten nl., dat de verhouding tusschen beide

$n\mu/\rho_\infty$ is en de rotatiemetingen stellen ons in staat, deze μ en ρ_∞ te vinden. We kunnen twee gevallen onderscheiden.

In het eerste geval wordt bij de metingen in het temperatuurgebied van vloeibaar helium de verzadiging bereikt, of zoo dicht benaderd, dat met een behoorlijke nauwkeurigheid de waarde van ρ_∞ te berekenen is met behulp van de in het verzadigingsgebied geldende formule:

$$\rho = \rho_\infty + BH_a.$$

Blijkt verder, dat de rotatie als functie van H/T door een tgh voor te stellen is, dan is uit de kromming van deze tgh de waarde van $\mu H/kT$, dus de waarde van μ te vinden, waarmee $n\mu/\rho_\infty$ bekend is.

In het tweede geval wordt de verzadiging niet bereikt. Dan moeten we de waarden van de constanten van Verdet als functie van de temperatuur bepalen. Deze aanvangswaarden (raaklijnen aan de kromme in den oorsprong) zijn voor te stellen door de formule:

$$\rho = \rho_\infty \frac{\mu H_a}{kT} + BH_a.$$

Zetten we nu $\rho T/H_a$ uit als functie van T , dan vinden we uit deze rechte lijn de waarden van $\rho_\infty \mu$ en B . Uit de kromming van de tgh vinden we weer de waarde van μ , waardoor ρ_∞ en dus ook $n\mu/\rho_\infty$ bekend zijn.

Hebben we met een kristal te doen, dan heeft deze susceptibiliteitsbepaling natuurlijk slechts betrekking op dezelfde richting als die, waarvoor de draaiingsmetingen zijn verricht. Om de susceptibiliteit ook voor andere richtingen te bepalen, zijn dan nog metingen aan een poeder noodig of metingen van de verschillen der hoofdsusceptibiliteiten. Dit geldt natuurlijk slechts in het geval, dat we de directe metingen om de een of andere reden niet kunnen uitvoeren.

De optische metingen in richtingen, loodrecht op de optische as van het kristal zijn, zooals reeds opgemerkt werd, niet goed mogelijk. Doordat we met een combinatie van dubbele breking en rotatie te maken hebben, is het uittredende licht niet meer rechtlijnig gepolariseerd, doch elliptisch en wanneer de verhouding der assen van deze ellips niet zeer veel van 1 verschilt, zullen we groote moeite hebben bij de instelling van den analysator en zullen de metingen dan ook zeer onnauwkeurig, zool niet onmogelijk worden.

Toch is het mogelijk, optische metingen loodrecht op de opti-

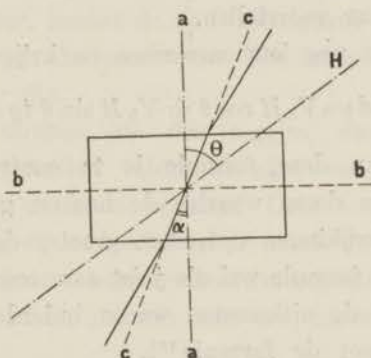


Fig. 7.

sche as uit te voeren, als de dubbele breking niet al te groot is. Hiertoe moeten we, zooals *Bequerel* heeft aangegeven¹⁰⁾, de rotatie meten van licht, dat het kristal heeft doorloopen in een richting, die een kleinen hoek maakt met de optische as van het kristal. We meten dan eigenlijk de draaiing van de groote as van de ellips. Om de rotatie te berekenen, moeten we onze toevlucht nemen tot de methode van *Poincaré*. Om uit deze draaiing de constante van *Verdet* loodrecht op de asrichting te vinden, gaan we als volgt te werk.

We nemen aan, dat een lichtstraal het kristal in het vlak van teekening doorloopt (fig. 7). De optische as heeft de richting *aa*.

De constante van Verdet in die richting heeft de waarde V_a , die in de richting loodrecht erop heeft de waarde V_b . Heeft het veld de aangegeven richting, die met de as de hoek θ maakt, en doorloopt de gepolariseerde straal het kristal in de richting cc , die met de as een hoek α maakt, dan gaan we uit van de volgende formule voor de draaiing in de richting cc :

$$\rho = V_a l H \cos \alpha \cos \theta + V_b l H \sin \theta \sin \alpha.$$

l is hier de lengte van den in het kristal doorloopen weg en is gelijk aan $d/\cos \alpha$, waarin d de dikte van het kristal is.

Uit de formule blijkt, dat we ons de beide rotaties als onafhankelijk van elkaar voorstellen.

We kunnen haar nog iets omvormen en krijgen dan:

$$\rho/d = V_a H \cos \theta + V_b H \sin \theta \operatorname{tg} \alpha. \dots\dots\dots (8)$$

De juistheid van deze formule is te controleeren door een aantal metingen te doen, waarbij de hoeken gevarieerd worden. Indien er geen afwijkingen optreden, grooter dan de meetfouten, dan kunnen we de formule wel als juist aannemen. Deze metingen zijn uitgevoerd en de uitkomsten waren inderdaad in zeer goede overeenstemming met de formule¹³).

Zet men, bij verschillende waarden van den hoek tusschen invallend licht en magnetisch veld, ρ uit als functie van α , dan is grafisch een waarde te bepalen, waarvoor $\rho = 0$ is. Dan geldt:

$$V_a/V_b = -\operatorname{tg} \theta \operatorname{tg} \alpha \dots\dots\dots (9)$$

Voor de verschillende hoeken moeten we dezelfde waarde voor V_a/V_b vinden.

Wanneer de waarde van V_a bekend is uit metingen in de richting van de optische as, dan kunnen we nu met behulp van de betrekking (9) die van V_b berekenen.

Formule (8) toont, dat α niet te klein mag zijn, daar anders de nauwkeurigheid onvoldoende wordt. Deze voorwaarde is gelijkwaardig met den eisch van een kleine dubbele breking.

Willen wij direct V_b bepalen, dan kunnen we ook zorgen, dat $\theta = \pi/2$. Dan is $\rho = V_b l H \sin \alpha$.

Voor de uitvoering van deze metingen, die een zeer groote nauwkeurigheid vereischen en voor de wijze, waarop verschillende fouten worden geëlimineerd, zij verwezen naar de oorspronkelijke publicaties ¹³⁾ ¹⁴⁾ ¹⁵⁾.

Tot nu toe zijn deze metingen alleen uitgevoerd voor een kristal van tysoniet, dat een kleine waarde van de dubbele breking heeft ($n_o - n_e = 0,007_3$). Bij de aethylsulfaten, waaraan veel metingen in de richting van de optische as verricht zijn, is weliswaar de waarde van $n_o - n_e$ ongeveer even groot, maar de magnetische rotatie is veel kleiner, zoodat de nauwkeurigheid ook kleiner wordt. Toch zouden ook voor de meeste van deze zouten de metingen van V_b wel uitvoerbaar zijn.

Samenvattende kunnen we dus zeggen, dat zuiver optische metingen in vele gevallen voldoende zijn, om de susceptibiliteit in de richting van de as te bepalen. Deze metingen zijn uit te breiden tot richtingen, loodrecht op de as en door het gemiddelde van de op deze wijze te bepalen hoofdsusceptibiliteiten te nemen, weten we ook de susceptibiliteit van een poeder.

Als besluit van dit hoofdstuk zullen we nog even in het kort aan de resultaten van de berekeningen van Van Vleck herinneren, zoowel met betrekking tot de susceptibiliteit als wat betreft de draaiing en de evenredigheid tusschen beide ¹⁾ ⁸²⁾.

De berekeningen toonen, dat we de susceptibiliteit kunnen voorstellen door de formule:

$$\chi = \frac{N \mu^2}{3 k T} + \frac{2}{3} N \sum_{n'} \frac{|\mu(n n')|^2}{h \nu(n' n)} \dots \dots \dots (10)$$

$\mu(n n')$ is hierin een niet-diagonaal element van de matrix van het magnetisch moment; n heeft betrekking op alle quantumgetallen, $h \nu(n' n)$ is het energieverval tusschen de door n' en n

gekaracteriseerde toestanden. Bij het sommeeren mag n' niet gelijk aan n worden genomen.

Bij de afleiding van de formule is aangenomen, dat er een vast magnetisch moment μ bestaat en dat de afstand van de termen, die een rol spelen, of groot, of klein is, vergeleken met kT . Termen, die een energieverval hebben met den grondterm, dat vergelijkbaar is met kT , mogen en zullen wel voorkomen, maar dan is $\mu(n, n') = 0$, daar er tussehen die beide niveau's dan in het algemeen door de verbodsregels geen overgangen toegestaan zijn.

De som in het tweede lid omvat alleen die termen, die behooren bij een groote waarde van $h\nu(n, n')$. De termen, waarbij $h\nu(n, n') < kT$, blijken nl. een temperatuurafhankelijk deel van de susceptibiliteit te geven, dat in het eerste stuk is opgenomen.

Voorts vestigen we nog de aandacht op het voorkomen van $h\nu(n, n')$ in den noemer van de termen, die het temperatuur-onafhankelijke deel van de susceptibiliteit vormen. Het gevolg is, dat genoemde termen klein zullen zijn, zoodra de afstand van de door n en n' gekarakteriseerde niveau's groot is. Bij de elementen Sm en Eu, waar die afstanden klein zijn, worden die termen belangrijk. Hier vinden we dan ook een van de oorzaken van het optreden van de bekende anomalieën bij de zouten van deze elementen. Een andere reden hiervoor is, dat de afstand van het laagste niveau tot het eerstvolgende (waarvan J dus 1 grooter is) zoo klein is, dat dit en eventueel ook de daarop volgende niveau's nog zoodanig bezet zijn, dat het magnetisch moment van de zich in die toestanden bevindende ionen een niet onbelangrijke bijdrage levert tot het totale magnetische moment.

Indien er aan de genoemde voorwaarden niet meer voldaan is, hetgeen we kunnen verwachten, als we de temperatuur sterk verlagen, dan geldt formule (10) niet meer en moeten we uitgaan van de algemeene formule (11), die een ingewikkelde temperatuurafhankelijkheid toont:

$$\chi = \frac{N}{H} \frac{\sum_m \mu(m) e^{-\frac{W_{nm}}{kT}}}{\sum_m e^{-\frac{W_{nm}}{kT}}} \dots\dots\dots (11)$$

Hierbij is aangenomen, dat alleen niveau's van het laagste multiplet bezet zijn, die echter een verschillend magnetisch moment $\mu(m)$ in de richting van het veld kunnen bezitten. Met n geven we alle quantumgetallen behalve m aan. Bij uitwerken van deze formule zullen we weer een temperatuurafhankelijk en een temperatuuronafhankelijk deel van de susceptibiliteit vinden.

De uitdrukking voor de rotatie bevat naast grootheden, die we in de formules voor de magnetisatie altijd aantreffen, andere, die hun oorsprong vinden in de optische zijde van het effect. Zooals we kunnen verwachten, treedt de grootheid $1/\{v^2 - v(n n')^2\}$ op en voorts een vorm, die de elektrische dipoolmomenten bevat, die een rol spelen bij de overgangen tusschen de verschillende toestanden. Gebruik makende van sommenregels, kan nu bewezen worden, dat de wijze, waarop H en T voorkomen, in de uitdrukking voor V en in die voor χ , zooals die in formule (11) gegeven is, dezelfde is, onafhankelijk van de manier, waarop de ontaarding wordt opgegeven door de kristalvelden, mits voldaan is aan een paar voorwaarden. In de eerste plaats moet in $1/\{v^2 - v(n n')^2\}$ de invloed van de Zeeman- + Stark-splitsing te verwaarloozen zijn; we moeten dus ver genoeg van den actieven absorptieband verwijderd zijn. De gegevens uit de spectra leeren, dat hieraan redelijk voldaan is bij de zeldzame aarden. Een tweede eisch is, dat de niveau's, die een rol spelen, alle afkomstig zijn van het laagste niveau van het vrije ion. Aan deze voorwaarde is niet voldaan bij Sm en Eu. Daar is de afstand van de multiplettermen zoo klein, dat er nog andere dan alleen den laagsten bezet zijn. Voor de overige zeldzame aarden is aan deze tweede voorwaarde wel voldaan.

Bij de elementen van de ijzergroep is de situatie anders dan

bij de zeldzame aarden. De splitsingen van den grondterm zijn hier grooter, zoodat, waar in de groep der zeldzame aarden aan het quantumgetal J nog een zekere beteekenis is toe te kennen als maat voor het totale impulsmoment (ofschoon dit slechts symbolisch moet worden opgevat), dit begrip voor de zouten der elementen uit de ijzergroep nauwelijks meer eenigen zin heeft; de energie van het ion in het kristalveld is hier veel grooter geworden dan de energie, verbonden met de l - s -koppeling. Voor deze zouten zal de evenredigheid tusschen magnetisatie en rotatie niet bestaan, behalve voor de zouten, die de ionen Fe^{+++} en Mn^{++} bevatten. De grondtoestand van deze ionen is nl. een S -term. Hier is $L=0$ en is S dus het totale quantumgetal. Voor deze zouten zullen we echter slechts een kleine draaiing kunnen verwachten, daar de spin maar weinig door een electrisch veld beïnvloed wordt en het dipoolmoment, dat met overgangen van dezen toestand uit is verbonden, slechts klein is⁸³). Het zou zelfs nul zijn, als de spin-baan wisselwerking te verwaarloozen zou zijn.

AANHANGSEL.

Poincaré heeft een afbeeldingsmethode gegeven, die ons in staat stelt, ook het gecombineerde resultaat van een draaiing en een dubbele breking vlot te construeeren en te berekenen.

Om een gepolariseerden lichtstraal af te beelden, voeren we twee parameters in: 1^o. de ellipticiteit van het licht, 2^o. de richting van de groote as van de ellips. We kiezen daarvoor de in figuur 8 aangegeven hoeken $\varphi/2$ en $\psi/2$. Een elliptisch gepolariseerde straal wordt nu afgebeeld als een punt Q op een bol, zoodanig, dat de lengte gelijk is aan ψ en de breedte gelijk is aan φ (fig. 8). ψ wordt geteld van 0 tot 2π , gerekend van OY af, linksom, φ wordt geteld van 0 tot $\pm \pi/2$, gerekend van het aequatorvlak af, en wel naar boven, als de ellips linksom, naar beneden, als zij rechtsom doorloopen wordt. We krijgen de volgende bijzondere gevallen: De polen P_1 en P_2 corresponderen met links- resp. rechts-circulair gepolariseerd licht. Punten van

den aequator stellen lineair gepolariseerd licht voor en wel liggen de punten, corresponderend met twee loodrecht op elkaar gepolariseerde stralen op een middellijn, bijv. *A* en *B*. Draaien van het polarisatievlak van een lineair gepolariseerden lichtstraal wordt voorgesteld als het loopen van het beeldingspunt langs den aequator en wel linksom voor een links-, rechtsom voor een rechtsdraaiende stof. De langs den aequator afgelegde boog is twee maal de draaiingshoek en is dus gelijk aan het phaseverschil van de twee tegengesteld circulair gepolariseerde stralen in boogmaat. Hebben we een dubbelbrekend plaatje in den „diagonaalstand”, dan zal de as van de ellips den hoek tusschen

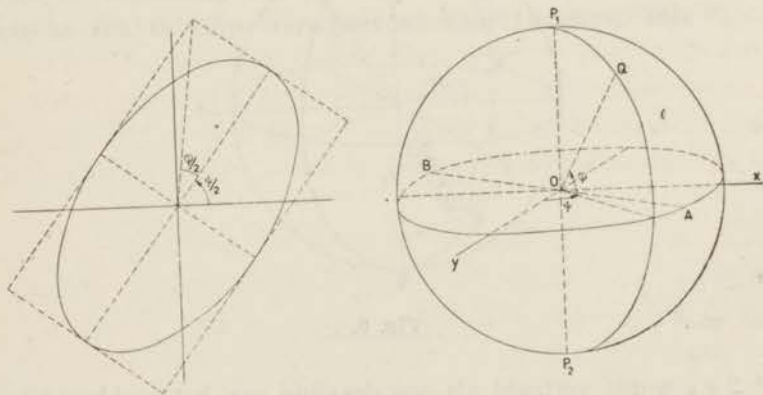


Fig. 8.

de trillingsrichtingen middendoor deelen, onafhankelijk van het phaseverschil. We krijgen dientengevolge als beeldpunt van den elliptisch gepolariseerden straal een punt van den grooten cirkel loodrecht op de lijn die de beeldpunten van de beide rechtlijnig gepolariseerde stralen verbindt. Verandert het phaseverschil met een hoek $2\pi\epsilon$, dan loopt het beeldpunt langs den genoemden cirkel. We kunnen het nieuwe punt uit het oude krijgen, door draaiing over $2\pi\epsilon$ om de lijn, die de beide beeldpunten van de rechtlijnig gepolariseerde stralen verbindt. Staat het plaatje niet

in den diagonaalstand, dan hebben de twee loodrecht op elkaar gepolariseerde stralen een verschillende intensiteit. In dat geval liggen de beeldpunten voor verschillende phaseverschillen in een vlak, dat weer loodrecht staat op de verbindingslijn van de beeldpunten der componenten, maar nu niet door het middelpunt gaat, doch zich bevindt aan de zijde van het beeldpunt van den component met de grootste intensiteit. De afstand tot het middelpunt is gemakkelijk te bepalen voor de beeldpunten, die we krijgen bij een phaseverschil 0 of $\pi/2$. Een verandering van het phaseverschil

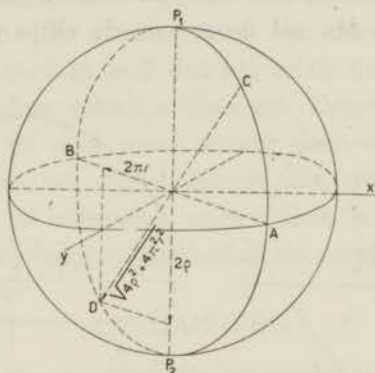


Fig. 9.

met $2\pi\epsilon$ wordt vertaald als een draaiing van het beeldpunt over een hoek $2\pi\epsilon$ om de genoemde verbindingslijn.

We zullen dit niet bewijzen, evenmin als het resultaat van een combinatie van rotatie en dubbele breking, waarvan we de uitkomst hier laten volgen.

Stel de draaiing alleen zou ρ zijn, corresponderend met een phaseverschil 2ρ van twee tegengesteld circulair gepolariseerde stralen. Voorts nemen we aan, dat zich in het kristal, als dit geen draaiingsvermogen bezat, twee rechtlijnig gepolariseerde stralen zouden kunnen voortplanten met beeldpunten A en B (zie fig. 9). Het tusschen beide bereikte phaseverschil zou $2\pi\epsilon$ zijn.

De rotatie alleen zou voorgesteld worden door een draaiing van het beeldpunt van het opvallende licht om de lijn P_1P_2 over een hoek 2ρ . De dubbele breking alleen zou voorgesteld worden door een draaiing van dit beeldpunt om de lijn AB over een hoek $2\pi\varepsilon$.

Beide draaiingen zijn voor te stellen door vectoren, zooals in fig. 9 is aangegeven. Het resultaat van rotatie en dubbele breking samen is nu te krijgen door de beide vectoren op de gewone wijze samen te stellen. De resultante, die langs CD valt, geeft dan in richting en grootte ($\sqrt{4\rho^2 + 4\pi^2\varepsilon^2}$) de draaiing aan, die het beeldpunt ondergaat.

Voor de berekening van ρ uit de waargenomen rotatie van de groote as van de ellips verwijzen we naar Commun. 191c¹⁰).

HOOFDSTUK III.

RESULTATEN VAN DE METINGEN.

In dit hoofdstuk zullen we een overzicht geven van twee groepen metingen.

Als eerste groep nemen we die van de susceptibiliteiten van eenige aluinen. Daarvan zijn gemeten die, welke de magnetische ionen Ti^{+++} , V^{+++} , Cr^{+++} en Fe^{+++} bevatten.

Deze zouten hebben het voordeel, dat ze kristallen geven, die tot het kubische stelsel behooren, waardoor men kan hopen, dat de susceptibiliteit niet of slechts weinig van de kristalrichting afhangt.

Een tweede voordeel van de gebruikte zouten is hun groote magnetische verdunning. Tengevolge hiervan wordt de magnetische wisselwerking zeer klein. Het is dan ook juist met de aluinen, dat de meeste metingen betreffende temperatuurverlaging door adiabatische demagnetisatie gedaan zijn en deze metingen zijn het weer, die aanleiding gegeven hebben tot een nadere bestudeering van de magnetisatie.

De tweede groep is die van de rotaties en susceptibiliteiten van de aethylsulfaten der zeldzame aarden. Deze aethylsulfaten vormen eenassige kristallen. Dat dit feit van groot belang is voor de rotatiemetingen, is reeds ter sprake gebracht in het vorige hoofdstuk. De magnetische metingen van *Fereday* en *Wiersma* hebben voorts aangetoond, dat, in ieder geval voor enkele dezer aethylsulfaten, het magnetisch gedrag door twee hoofdsusceptibiliteiten bepaald wordt. Loodrecht op de optische as werd geen magnetische anisotropie gevonden.

Ook bij deze kristallen is de magnetische verdunning vrij groot.

Er zijn niet veel zouten bekend, die de genoemde gunstige eigenschappen bezitten; een ander voorbeeld is nog $3 \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{X}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, waarin X het zeldzame aard-ion aanduidt.

Ook bestaat er nog een kubisch kristal, waar Dr. S. Freed ons opmerkzaam op maakte. Dit is het $\text{CeCl}_3 \cdot 4 \text{HgCl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}^{73}$. Tot nu toe is het ons echter niet gelukt, hiervan behoorlijke kristallen te krijgen.

De magnetische metingen zijn gedaan aan de aethylsulfaten van Pr, Nd, Dy, de rotatiemetingen aan die van Ce, Pr, Nd, Gd, Er, Dy.

De aan elk der zouten verkregen resultaten zullen nu afzonderlijk besproken worden. We beginnen met de groep der aluinen, waarbij alle metingen aan poeders zijn gedaan.

Ti^{+++} . Terwijl verwacht werd, dat men bij caesiumtitaanaluin het eenvoudige geval van één spin zou vinden, hebben de waarnemingen dit niet bevestigd.

Er zijn metingen verricht aan vier hoeveelheden, die we Ti I tot en met Ti IV zullen noemen. De resultaten varieeren onderling zeer sterk, hetgeen wel aan de wisselende elektrische velden binnen de kristallen te wijten zal zijn.

Bij de metingen moest er nauwkeurig op gelet worden, dat het zeer weinig stabiele aluin niet bedierf (wij denken hierbij aan dehydratatie en oxydatie). Daarom werd het dadelijk na het monteeren gekoeld met vloeibare lucht en zoolang de metingen duurden, voortdurend koud gehouden. Na afloop van de metingen bleek steeds, dat de kristallen uiterlijk niet veranderd waren. Neemt men geen voorzorgen, dan bederft het aluin zeer snel*).

*) Dit bederf, waarbij de donkerviolette kristallen in een licht poeder overgaan, vindt vooral snel voortgang als het kristal eenmaal aangetast is. Een gaaf kristal kan soms dagenlang aan de lucht bewaard worden en goed blijven, totdat het plotseling witte vlekken krijgt en dan snel verder bederft. Dit zelfde treedt ook bij chromaluin op.

Om te zien, wat er hierbij gebeurt, is Ti II gedurende eenige dagen op kamertemperatuur gehouden, terwijl het zich in den cryostaat bevond. Daarna zijn de metingen bij 290°K en 77°K herhaald. Het bleek toen, dat het zout diamagnetisch geworden was. Het Ti^{+++} was voor ongeveer 98 % in Ti^{++++} overgegaan.

Ti I en Ti II waren afkomstig van een groot kristalbrok, dat tot dezelfde hoeveelheid behoorde, als het titaanaluin, waarmee De Haas en Wiersma hun ontmagnetisatieproeven hebben gedaan⁸⁹⁾. Dit brok was gedurende een paar jaar bewaard in een dichtgesmolten glazen buis en was op het oog nog in goeden staat. Ti I bestond uit vier kristalbrokjes, die van den buitenkant van het groote stuk waren genomen, terwijl Ti II uit een aantal kleinere kristalletjes bestond, afkomstig uit het inwendige van het groote brok. Ti III en Ti IV behoorden tot hoeveelheden, die later bereid waren door Dr. Waldkötter. Ti IV bestond uit zeer kleine kristalletjes, die misschien nog niet geheel droog waren bij het monteeren, omdat we geen bederf wilden riskeeren.

Zien we nu eens naar de resultaten. De metingen aan Ti I tusschen 66°K en 250°K bij negen temperaturen voldoen zeer goed aan de wet $(\chi' - 0,31 \cdot 10^{-6})(T + 15,2) = 591,3 \cdot 10^{-6}$. De grootste afwijkingen zijn kleiner dan 2,5^o/₁₀₀. Hieruit volgt een magnetonengetal $p = 8,29_e$ *), terwijl dit volgens Bose en Stoner 8,58 zou moeten zijn. Fig. 10 geeft de bij Ti I gevonden waarden van $10^{-4}/(\chi' - 0,31 \cdot 10^{-6})$ als functie van T . In het genoemde temperatuurgebied zijn bij Ti II drie metingen gedaan, en wel bij 289°K, 77,6°K en 68,1°K. Het product $(\chi' - 0,31 \cdot 10^{-6}) \cdot (T + 15,2)$ is hier binnen de nauwkeurigheidsgrenzen constant en gelijk aan $617,2 \cdot 10^{-6}$, al zijn de afwijkingen grooter dan bij Ti I (tot 8^o/₁₀₀). Voor het magnetonengetal berekenen we nu 8,48. Bij Ti III hebben we in dit gebied alleen de meting

*) Als experimenteele eenheid voor het meten van magnetonengetallen gebruiken we het magneton van Weiss, waarvoor we de waarde 1123,5 erg/gauss aannemen, gerekend per gramion⁹⁾.

bij kamertemperatuur, waarvoor bovenstaand product gelijk is aan 594,3, dus binnen de foutengrenzen gelijk aan dat van Ti I. De metingen aan Ti IV kunnen op bevredigende wijze worden voorgesteld door $\chi'(T + 2,0) = 757,4$. De grootste afwijking is hier 1 %, het magnetonengetal is 9,39. Deze wet geldt van 290°K tot

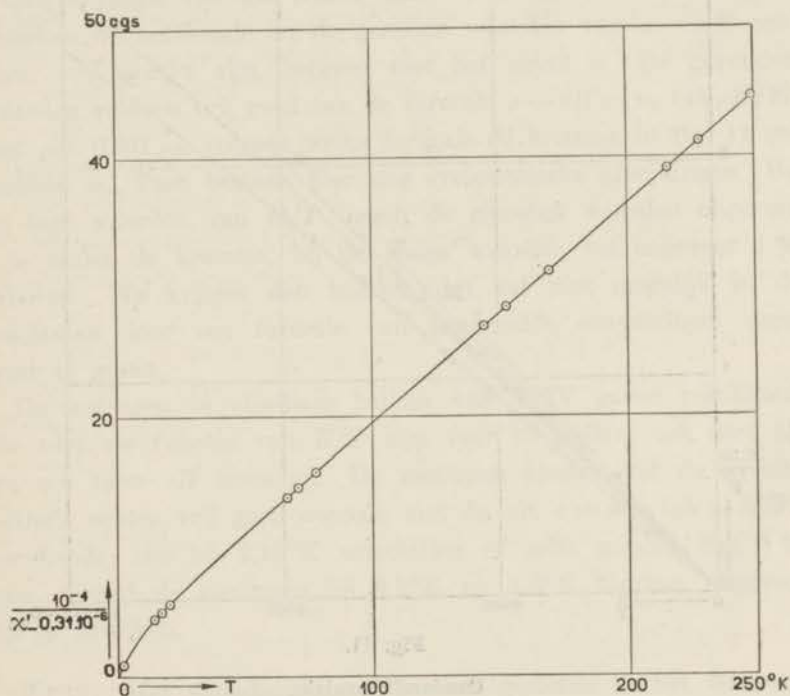


Fig. 10.

Caesiumtitaanaluijn (Ti I).

14°K, terwijl we bij de andere hoeveelheden titaanaluijn de waterstofmetingen niet konden meerekenen, hetgeen daar in overeenstemming is met de groote waarde van θ .

Aan Ti I, Ti II en Ti IV zijn metingen in vloeibaar helium geschied. De resultaten bij Ti I en Ti II hebben hetzelfde karakter, alleen vinden we bij Ti II waarden van de magneti-

satie, die ongeveer 9 % grooter zijn dan die bij Ti I, terwijl de magnetisaties bij hoge temperaturen een verschil van 4,4 % geven. Daar de metingen aan Ti II vollediger zijn, beschouwen

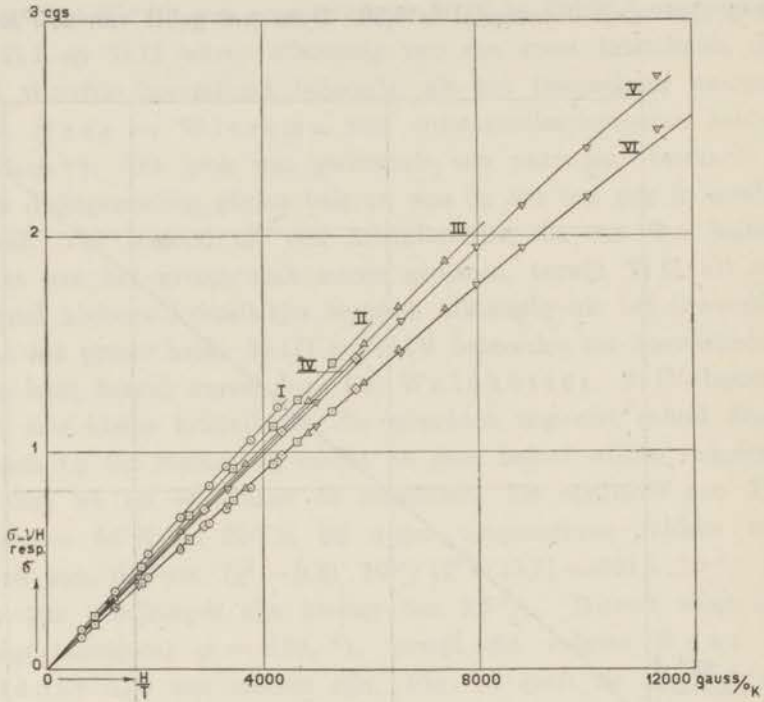


Fig. 11.

Caesiumtitaanalijn.

Ti II. Kromme I t/m V: σ als functie van H/T .„ VI: $\sigma - \nu H$ „ „ „ H/T .○ $T = 4,216^\circ\text{K}$. △ $T = 2,149^\circ\text{K}$.□ $T = 3,008^\circ\text{K}$. ◇ $T = 1,814^\circ\text{K}$.△ $T = 1,585^\circ\text{K}$.

we alleen deze, waarvan we een overzicht geven in fig. 11. De waarden van σ zijn niet voor te stellen als functie van H/T , zooals uit de krommen I tot en met V blijkt. Voeren we een

temperatuuronafhankelijken term νH in, en zetten we de waarden van $\sigma - \nu H$ uit, dan liggen nu de punten zeer behoorlijk op één kromme. Deze is echter niet de verwachte, $\sigma = n \mu_B \operatorname{tgh} \mu_B H/kT$, die bijna driemaal zoo groote waarden zou geven als die welke we gevonden hebben. Dit kan niet het gevolg zijn van een gedeeltelijke oxydatie van het titaan, daar in dat geval de verhouding tusschen de berekende en de gemeten waarden van $\sigma - \nu H$ constant zou moeten zijn, hetgeen niet het geval is. De gevonden waarden voldoen vrij goed aan de formule $\sigma - \nu H = n \mu \operatorname{tgh} \mu H/kT$ met $\mu = 0,601 \mu_B$, volgens welke formule de kromme in fig. 11 getrokken is. Toch bestaan hier nog systematische afwijkingen. Bij de lage waarden van H/T liggen de gemeten waarden ongeveer 1% onder de kromme, bij de hooge waarden tot ongeveer 1% erboven. We krijgen den indruk, dat het niet mogelijk is, de resultaten door een formule van genoemden eenvoudigen vorm weer te geven.

De metingen in vloeibaar helium van Ti IV gaven resultaten, die niet als functie van H/T zijn voor te stellen, ook niet als we een term νH invoeren. De metingen komen wat de grootte betreft, echter vrij goed overeen met de uit $\sigma = n \mu_B \operatorname{tgh} \mu_B H/kT$ berekende; die bij $2,10^\circ\text{K}$ verschillen er zelfs minder dan 1% van, terwijl de metingen bij $4,2^\circ\text{K}$ en $1,5^\circ\text{K}$ hiervan ongeveer 4,5% afwijken.

V^{+++} . Het vanadiumaluin⁵⁵⁾ werd gemeten in het temperatuurgebied van 293°K tot $1,5^\circ\text{K}$. De susceptibiliteit bleek het beste te kunnen worden voorgesteld door de formule:

$$(\chi' - 0,52 \cdot 10^{-6}) T = 17,85 \cdot 10^{-4}.$$

Het magnetonengetal, dat hieruit volgt, is 12,96, hetgeen ongeveer 8% lager is dan de „spin-only” waarde, die 14,1 is.

De metingen in het temperatuurgebied van vloeibaar helium leverden waarden voor de aanvangssusceptibiliteit, die veel kleiner waren dan die, welke uit de formule zouden volgen. De

susceptibiliteiten van 1,5°K tot 20°K zijn geteekend in fig. 12. De waarnemingen bij heliumtemperaturen zijn samengevat in fig. 13. Voor de gedetailleerde resultaten der metingen zij verwezen naar Commun. 249e.

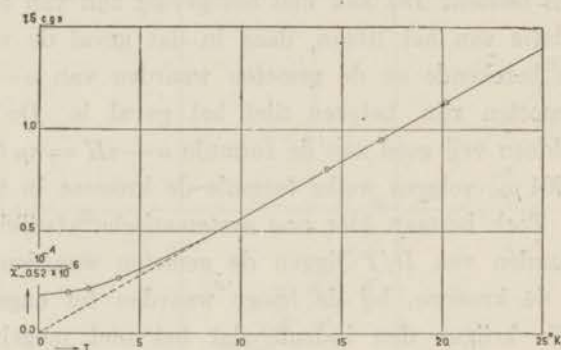


Fig. 12.

Vanadiumammoniumalun.

 10^{-4} als functie van T .

$$\chi' - 0,52 \cdot 10^{-6}$$

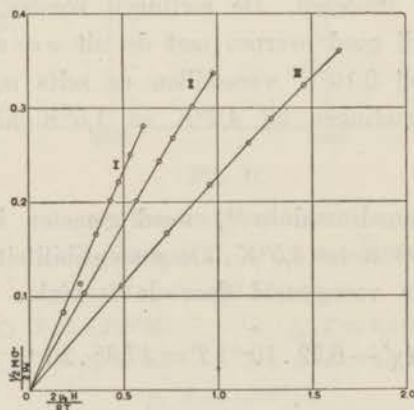


Fig. 13.

Vanadiumammoniumalun.

 σ als functie van H/T .Kromme I: $T = 3,958^\circ\text{K}$.,, II: $T = 2,464^\circ\text{K}$.,, III: $T = 1,465^\circ\text{K}$.

Fig. 12 toont duidelijk, dat het temperatuurafhankelijke paramagnetisme plaats maakt voor een temperatuuronafhankelijk paramagnetisme.

Cr^{+++} . Metingen van De Haas en Gorter ⁴⁸⁾ hadden getoond, dat de susceptibiliteit van chroomaluin in het temperatuurgebied tusschen $293^{\circ}K$ en $14^{\circ}K$ voorgesteld kon worden door de formule $\chi'(T - 0,16) = 36,58 \cdot 10^{-6}$, waaruit een magnetonengetal 19,02 volgt, terwijl de „spin-only” waarde 19,17 is. Metingen van Mlle. Serres ⁷⁷⁾ te Straatsburg aan een kleine hoeveelheid chroomaluin, dat van dezelfde hoeveelheid werd genomen als dat voor de Leidse metingen en die bij kamertemperatuur werden uitgevoerd, gaven bij toepassing van de wet van Curie *) een magnetonengetal 19,15 en 19,17. Dit verschil zal wel voor een groot deel aan calibratiefouten van den magneet te wijten zijn. Het Leidse magnetonengetal nadert tot de waarde 19,17 indien we de formule van Cabrera toepassen, waarop Siegert ons opmerkzaam maakte. We krijgen dan de formule:

$$(\chi' + 0,17 \cdot 10^{-6}) T = 36,93 \cdot 10^{-4},$$

waaruit $p = 19,12$ gevonden wordt.

Later zijn de metingen uitgebreid tot het temperatuurgebied van vloeibaar helium ⁴⁶⁾. Deze waarnemingen, die in drie series zijn uitgevoerd, toonden, dat het inderdaad beter is, $\theta = 0$ aan te nemen.

Fig. 14 toont een duidelijk verschil tusschen de kromme volgens Bose en Stoner en die volgens Langevin, die met dezelfde raaklijn in den oorsprong geteekend is. De metingen sluiten het beste bij de eerste aan.

Fe^{+++} . Aan ijzerammoniumaluin werden tusschen $290^{\circ}K$ en $63^{\circ}K$ nog eenige metingen gedaan, waarvan we de resultaten in tabel V geven.

*) Bij deze onderstelling volgt uit de metingen van De Haas en Gorter een magnetonengetal 19,07.

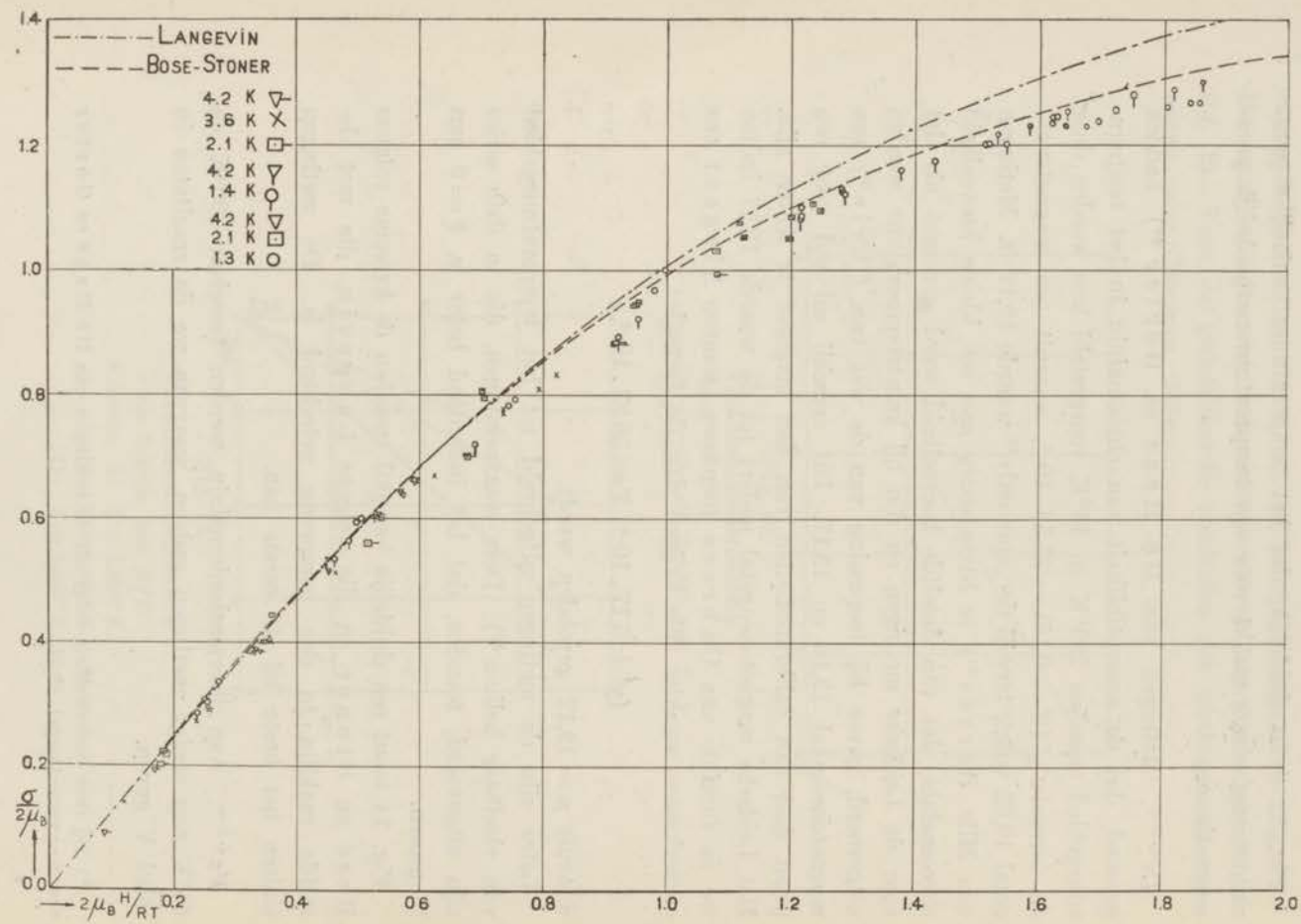


Fig. 14.
Kaliumchromaluin.

TABEL V.

T	$10^6 \chi'$	$10^6 \chi' T$
291,11	30,98	9019
169,80	53,34	9057
150,34	60,11	9037
143,57	63,06	9054
77,83	115,9	9020

We zien, dat dit zout zeer behoorlijk aan de wet van Curie voldoet, terwijl het uit deze wet volgende magnetonengetal 29,34 is. De waarde volgens H u n d is 29,30. Uit metingen van C a s i m i r, D e H a a s en d e K l e r k ³⁶⁾ weten we, dat ook bij lage temperaturen de wet van Curie gevolgd wordt.

Tot nu toe zijn geen rotatiemetingen aan aluinkristallen gedaan; hiervan bederft het oppervlak zoo spoedig, dat tengevolge van depolarisatie geen goede optische metingen konden worden verricht. Bij ijzeraluin treedt de moeilijkheid op, dat de kristallen, hoewel kubisch, zoo weinig isotroop blijken te zijn, dat door de dubbele breking geen draaiingsmetingen mogelijk waren.

Van de tweede groep zullen we meetresultaten noemen van de aethylsulfaten van: C e, P r, N d, G d, D y en E r.

Voor de optische metingen *) zijn door de firma D r. S t e e g en R e u t e r uit goedgevormde kristallen blokjes geslepen, waarvan de gepolijste vlakken loodrecht op de optische as staan. De afmetingen dezer kristalblokjes zijn meestal tusschen 1,9 en 1,4 mm. De asrichting wordt steeds gecontroleerd met behulp van een polarisatiemicroscop.

Voor de directe magnetische metingen werden de kristallen niet speciaal geslepen. Voor het monteeren is het zeer gemakkelijk,

*) Deze zijn uitgevoerd onder leiding van Prof. J. B e c q u e r e l.

dat de kristallen in den regel zoo groeien, dat er een of meer grootte vlakken evenwijdig aan de optische as zijn. De richting van deze as wordt nog gecontroleerd door met behulp van een goniometer de hoeken tusschen de kristalvlakken te meten.

Ce^{+++} . Aan ceriumaethylsulfaat zijn geen directe metingen van de magnetisatie van een eenkristal verricht. De rotatiemetingen zijn uitgevoerd tusschen kamertemperatuur en $1,5^{\circ}K$ voor de groene kwiklijn ²⁹⁾.

Om tot de waarde van de paramagnetische rotatie te komen, moeten de metingen gecorrigeerd worden voor de diamagnetische rotatie. Om deze te bepalen, is de magnetorotatie van lantaanaethylsulfaat gemeten, dat in de richting van de optische as een draaiing heeft van $2,13 \cdot 10^{-5}$ graden per mm per gauss voor de gele kwiklijn *). Voor de andere aethylsulfaten is deze waarde gecorrigeerd voor moleculairgewicht, dichtheid en brekingsindex. De waarden van deze grootheden zijn ontleend aan een artikel van Jaeger ⁵⁹⁾.

Voorts moeten de metingen nog gecorrigeerd worden voor het ontmagnetiseerend veld en de polarisatie, m.a.w. we moeten H_a weten. Alleen in het temperatuurgebied van vloeibaar helium heeft deze correctie een merkbaren invloed. In het geval van verzadiging werd voor het gebruikte kristal een correctie van 18 gauss berekend ^{29) 65)}.

Terwijl, zooals we zullen zien, bij de meeste zeldzame aarden de rotatie en de magnetisatie door een tgh kunnen worden voorgesteld in het heliumgebied, is dit voor de ceriummetingen niet mogelijk, zelfs niet, als we rekening houden met een temperatuur-onafhankelijken term van den vorm BH_a , waarin B een constante is. Dit wijst er op, dat de afstand van de onderste energieniveau's slechts enkele cm^{-1} bedraagt. Op de moeilijkheden, die bij de interpretatie ontstaan, komen we in hoofdstuk IV nog terug.

*) Deze bestaat eigenlijk uit twee lijnen. Het verschil in rotatie is echter bij de onderzochte zouten zoo gering, dat dit nooit moeilijkheden heeft gegeven.

Om van de rotatiemetingen over te gaan op susceptibiliteiten hebben we hier niet voldoende aan optische metingen, daar we blijkens de metingen in het heliumgebied niet met de onderstelling van één dubbel niveau kunnen volstaan. Het gevolg is, dat we de waarnemingen in het heliumgebied niet kunnen gebruiken voor het bepalen van de verhouding $n\mu/A$. Uit de resultaten van F e r e d a y en W i e r s m a ⁴⁰⁾, gecombineerd met enkele poedermetingen, is dit verhoudingsgetal wel te vinden. De bij 14,18°K en 20,45°K bepaalde verhoudingsgetallen verschillen slechts 0,4%. Het gemiddelde, $-0,0395$, zal een vrij goede waarde zijn. Op deze wijze vinden we uit de rotatiemetingen de susceptibiliteiten evenwijdig aan de as. Deze zijn met de susceptibiliteiten loodrecht op de as, die uit deze metingen, gecombineerd met die van F e r e d a y en W i e r s m a, volgen, samengevat in tabel VI. Zooals gewoonlijk hebben de χ -waarden betrekking op een gram. In fig. 15 zijn $1/\chi_{\parallel}$ en $1/\chi_{\perp}$ als functie van T geteekend.

We willen er nog op wijzen, dat de draaiingen, hoewel niet zoo groot als in het tysoniet (een mineraal, dat CeF_3 bevat), toch belangrijk groter zijn dan bij de andere zeldzame aarden. We moeten hierbij echter tevens opmerken, dat de verhouding van de draaiingen in Ce en Nd niet zoo groot is als bijv. van die in Dy en Er, zoodat het Ce wat deze draaiingen betreft, niet een uitzonderlijke positie inneemt. De verzadigingsdraaiing van ceriumaethylsulfaat bij 1,373°K is $-425,6$ graden per mm, indien we aannemen, dat de waarnemingen bij deze temperatuur door een *tgh* kunnen worden voorgesteld. Voor tysoniet is de verzadigingsdraaiing, eveneens voor de groene kwiklijn, -1648 graden per mm, waarbij echter in aanmerking genomen dient te worden, dat het aantal Ce-ionen in tysoniet per cm^3 groter is dan in ceriumaethylsulfaat. Terwijl het Ce-ion in deze kristallen dus een groote draaiing geeft, werd in het ceriummagnesiumnitraat een verzadigingsdraaiing van de orde van -20° gevonden ¹⁶⁾, een waarde, die vermoedelijk nog te hoog geschat is.

De voor deze drie ceriumzouten gevonden magnetonengetallen

TABEL VI.

T	$10^6 \cdot \chi'_{\parallel}$	$10^6 \cdot \chi'_{\perp}$	$10^{-4} \cdot 1/\chi'_{\parallel}$	$10^{-4} \cdot 1/\chi'_{\perp}$
290	3,84	3,58	25,86	27,93
169,4	6,61	5,58	15,13	17,93
77,44	15,26	9,77	6,55	10,24
70,06	17,07	10,51	5,86	9,51
63,94	18,60	10,97	5,38	9,11
20,43	61,68	20,80	1,621	4,81
17,96	70,37	21,86	1,421	4,57
15,89	80,23	23,60	1,246	4,24
14,06	91,62	25,02	1,091	4,00
4,24	410,6		0,2435	
3,30	556,4		0,1797	
1,836	1093		0,0915	
1,476	1368		0,0731	
1,373	1469		0,0681	

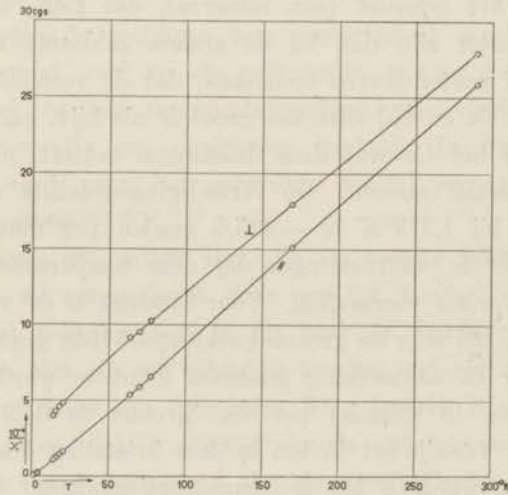


Fig. 15.

Ceriumethylsulfat.

zijn: $1,79 \mu_B$ voor het aethylsulfaat bij $1,373^\circ\text{K}$, $\frac{9}{7} \mu_B$ voor tysoniet en $0,2 \mu_B$ voor het ceriummagnesiumnitraat.

Pr^{+++} . Aan praseodymaethylsulfaat, afkomstig van Urbain, zijn zoowel rotatiemetingen als susceptibiliteitsmetingen verricht. De rotatiemetingen zijn met geel kwiklicht uitgevoerd en blijken in het heliumgebied goed voorgesteld te kunnen worden door de formule $\rho = A \operatorname{tgh} \mu H_a / kT + BH_a^{27}$. In deze formule is $A = -59,75^\circ$, $B = 1,7 \cdot 10^{-4}$ en $\mu = 0,758 \mu_B$.

In het maximale veld van ongeveer 27000 gauss heeft de temperatuuronafhankelijke draaiing dus een grootte van $4,6^\circ$.

De resultaten der metingen bij hogere temperaturen zijn opgenomen in fig. 16, welke de uitkomsten bevat van de susceptibiliteitsmetingen, die evenwijdig aan en loodrecht op de as gedaan zijn.

De draaiingsmetingen zijn op de vroeger aangegeven wijze (met het verhoudingsgetal $n \mu / A = -0,1040$) verrekend op susceptibiliteiten (in tabel VII $\chi''_{//}$ genoemd). Uit deze susceptibiliteitswaarden evenwijdig aan de as zijn met behulp van de door Fereday en Wiersma gemeten verschillen van de hoofdsusceptibiliteiten de waarden loodrecht op de optische as berekend. Ook deze zijn in fig. 16 aangegeven.

Tabel VII geeft de susceptibiliteiten, die volgens beide methoden gevonden zijn. De waarden van χ'' in deze tabel zijn grafisch bepaald voor die temperaturen, waarvoor χ' is gemeten.

De metingen bij hogere temperaturen zijn voor te stellen door: $(\chi''_{//} - 0,30 \cdot 10^{-6}) (T + 44) = 24,16 \cdot 10^{-4}$, waaruit een magnetonengetal 17,99 volgt, en $\chi'_{\perp} (T + 52) = 24,91$, waaruit een magnetonengetal 18,24 berekend wordt. Het magnetonengetal, dat we volgens Hund zouden moeten vinden, is 17,72.

De resultaten der susceptibiliteitsmetingen in het temperatuurgebied van vloeibaar helium zijn aangegeven in fig. 17. Noeh de magnetisatie in de richting van de optische as (krommen I t/m IV), noeh die in de richting loodrecht op deze as (krommen VI t/m IX)

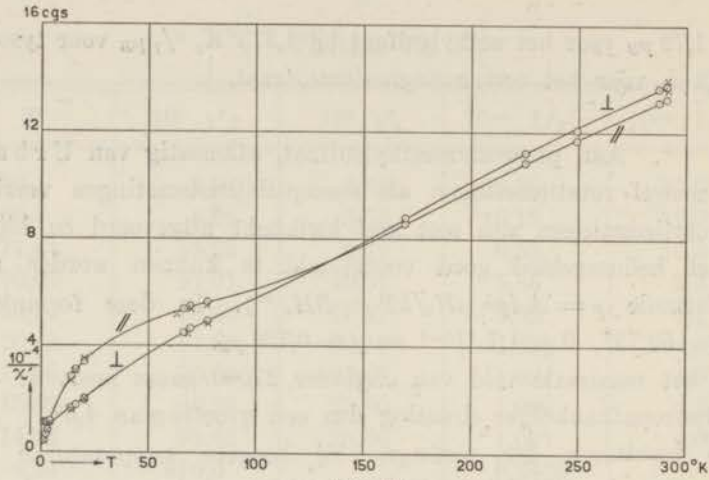


Fig. 16.

Praseodymaethylsulfaat.

○ directe susceptibiliteitsmetingen.

× verrekende rotatiemetingen.

TABEL VII.

T	$10^6 \cdot \chi'_{\parallel}$	$10^6 \cdot \chi'_{\perp}$	$10^{-4} \cdot 1/\chi'_{\parallel}$	$10^{-4} \cdot 1/\chi'_{\perp}$	$10^6 \cdot \chi''_{\parallel}$	$10^{-4} \cdot 1/\chi''_{\parallel}$
290,9	7,54	7,28	13,26	13,74	7,37	13,58
287,3	7,60	7,32	13,16	13,66		
249,2	8,54	8,27	11,71	12,09		
225,3	9,20	8,90	10,87	11,24		
169,4	11,66	11,38	8,58	8,79		
77,5	17,73	20,25	5,64	4,94	18,07	5,53
69,5	18,24	21,52	5,48	4,65	18,69	5,35
66,4	18,60	22,24	5,38	4,50	18,98	5,27
20,35	29,25	49,61	3,419	2,016	28,60	3,494
20,29	29,39	51,17	3,402	1,954	28,66	3,486
16,25	32,30	56,84	3,096	1,759	33,62	2,975
14,27	35,12	60,54	2,847	1,652	37,03	2,701
4,22	92	89	1,09	1,12	91,5	1,094
3,10	122	89	0,82	1,12	122,5	0,816
2,29	156	91	0,64	1,10		
1,45					234,8	0,426

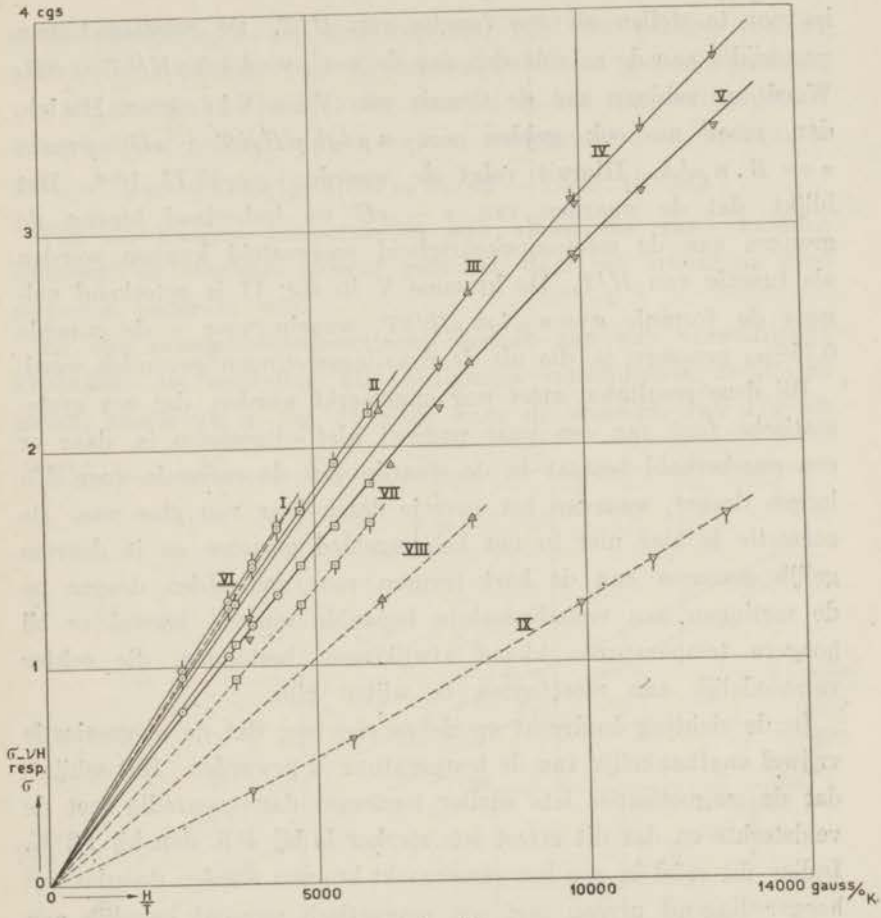


Fig. 17.

Praseodymaethylsulfaat.

Krommen I t/m IV: $\sigma_{||}$ als functie van H/T (\circ \square \triangle ∇)Kromme V: $\sigma_{||} - \nu H$ " " " H/T (\circ \square \triangle ∇)Krommen VI t/m IX: σ_{\perp} " " " H/T (\circ \square \triangle ∇)
 \circ \circ \circ $T = 4,22^{\circ}\text{K}$
 \triangle \triangle \triangle $T = 2,29^{\circ}\text{K}$
 \square \square \square $T = 3,10^{\circ}\text{K}$
 ∇ ∇ ∇ $T = 1,44^{\circ}\text{K}$

is voor te stellen als een functie van H/T . De rotatiemetingen evenwijdig aan de as voldeden aan de wet $\rho = A \operatorname{tgh} \mu H/kT + BH$. Wordt er voldaan aan de theorie van Van Vleck en Hebb, dan moet nu ook gelden $\sigma = n \mu \operatorname{tgh} \mu H/kT + \nu H$, waarin $\nu = B \cdot n \mu/A$. Hieruit volgt de waarde $\nu = 17,73 \cdot 10^{-6}$. Het blijkt, dat de waarden van $\sigma - \nu H$ nu inderdaad binnen de grenzen van de meetnauwkeurigheid voorgesteld kunnen worden als functie van H/T . De kromme V in fig. 17 is geteekend volgens de formule $z = n \mu \operatorname{tgh} \mu H/kT$, waarin voor μ de waarde $0,758 \mu_B$ genomen is, die uit de draaiingsmetingen gevonden werd.

Bij deze resultaten moet nog opgemerkt worden, dat een systematische fout van een paar procent niet uitgesloten is, daar er een onzekerheid bestaat in de waarde van de correctie voor den leegen drager, waarvan het cuvetje dezen keer van glas was. De correctie is hier niet in het heliumgebied gemeten en is daarom gelijk genomen aan de kort tevoren voor denzelfden drager na de metingen aan vanadiumaluin bepaalde waarde, hoewel er bij hogere temperaturen kleine afwijkingen bestonden, die echter vermoedelijk aan meetfouten te wijten zijn.

In de richting loodrecht op de as zien we, dat de magnetisatie vrijwel onafhankelijk van de temperatuur is geworden. Het schijnt, dat de magnetisaties iets sneller toenemen dan evenredig met de veldsterkte en dat dit effect iets sterker is bij 4°K dan bij $1,5^\circ\text{K}$. Indien dit reëel is, zou het veroorzaakt kunnen worden doordat een hooger liggend niveau met een magnetisch moment ongelijk aan nul langzamerhand bezet wordt*). Voor nadere bijzonderheden moge verwezen worden naar de betreffende publicatie, die in *Physica* zal verschijnen.

Nd^{+++} . Evenals bij het Pr zijn ook hier zoowel optische als directe magnetische metingen verricht**). Daar neodym een

*) Vergelijk soortgelijke waarnemingen bij de magnetorotatie van sidérose²¹⁾ 20).

***) Het zout was afkomstig van Urbain.

sterke absorptie in het geel vertoont, juist ter plaatse van de gele kwiklijn, is hier voor de draaiingsmetingen gebruik gemaakt van de groene kwiklijn²⁸). De rotaties in het temperatuurgebied van vloeibaar helium kunnen worden voorgesteld door de formule

$$\rho = -113,8 \operatorname{tgh} 1,764 \mu_B H_a / kT - 1,350 \cdot 10^{-4} H_a.$$

Van de hogere temperaturen zijn alleen die van vloeibare waterstof en vloeibare stikstof gebruikt, daar het kristal na deze metingen bedorven was.

Er zijn susceptibiliteitsmetingen gedaan aan vier verschillende kristallen, die onderling alle eenigszins verschillende resultaten gaven, zooals we in fig. 18 zien, waar de waarden van $1/\chi$ als

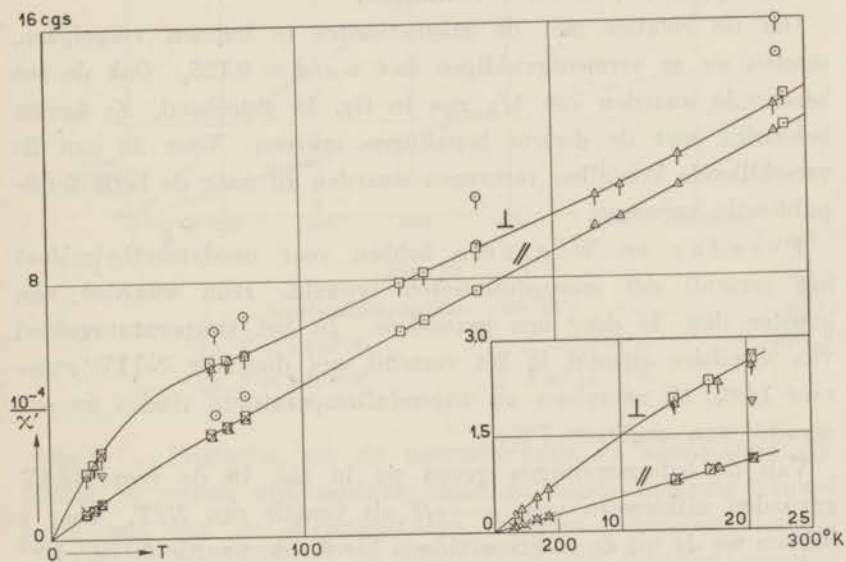


Fig. 18.

Neodymaethylsulfaat.

Susceptibiliteiten // as (○ □ ▽ △)

" ⊥ as (○ ⊥ □ ⊥ ▽ ⊥ △)

○ ○ Nd I ▽ ▽ Nd III

□ □ Nd II △ △ Nd IV

× verrekende rotaties.

functie van T voor de vier kristallen zijn afgebeeld. Voor de duidelijkheid zijn de waarnemingspunten tot 20°K rechts in de figuur nog eens op een iets grotere schaal overgeteekend. Aan Nd III is alleen een meting gedaan bij 20°K . Daar de susceptibiliteit loodrecht op de as goed overeenkomt met die van de andere kristallen, die in de richting van de as echter slecht, moeten we aannemen, dat er hier bij het monteeren een fout in de orientatie is gemaakt.

De susceptibiliteiten van Nd II en Nd IV komen behoorlijk met elkaar overeen, ofschoon de afwijkingen groter zijn dan de meetfouten. Nd I geeft een vrij groote afwijking voor de waarde van de susceptibiliteit in beide richtingen.

Om de rotaties met de magnetisaties te kunnen vergelijken, moeten we ze vermenigvuldigen met $n\mu/A = 0,126_4$. Ook de zoo berekende waarden van $1/\chi$ zijn in fig. 18 geteekend. Ze komen behoorlijk met de directe bepalingen overeen. Voor de aan de verschillende kristallen verkregen waarden zij naar de betreffende publicatie verwezen.

Fereday en Wiersma hebben voor neodymaethylsulfaat het verschil der susceptibiliteiten bepaald. Hun waarden zijn groter dan de door ons gevondene. In het temperatuurgebied van vloeibare stikstof is het verschil met die voor Nd IV ongeveer 14 %, bij aethyleen- en waterstoftemperaturen vinden we een verschil van ongeveer 7 %.

Van de heliummetingen geven we in fig. 19 de voor Nd IV gevonden uitkomsten voor $\sigma - \nu H$ als functie van H/T . Voor ν hebben we de uit de rotatiemetingen berekende waarde $0,170_7 \cdot 10^{-4}$ aangenomen. De kromme geeft de waarden van $n\mu tgh \mu H/kT$, waarbij $\mu = 1,763_5 \mu_B$, zooals uit de rotatiemetingen volgt. Er is, zooals ook in de figuur te zien is, een systematische afwijking van ongeveer 2 % tusschen de metingen van de magnetisaties en de uit de rotatiemetingen afgeleide kromme. Ook bij de hogere temperaturen werd voor Nd IV een grotere susceptibiliteit gevonden dan de uit de rotatiemetingen volgende. Deze afwijking

is van dezelfde orde van grootte als de onderlinge verschillen, die bij de bepalingen van de susceptibiliteit voor de verschillende kristallen gevonden werden.

De magnetisaties in een richting loodrecht op de as zijn voor te stellen als een functie van H/T . De in fig. 19 getrokken kromme is berekend volgens de formule $z = n \mu \operatorname{tgh} \mu H/kT$, waarin $\mu = 1,055 \mu_B$ is genomen.

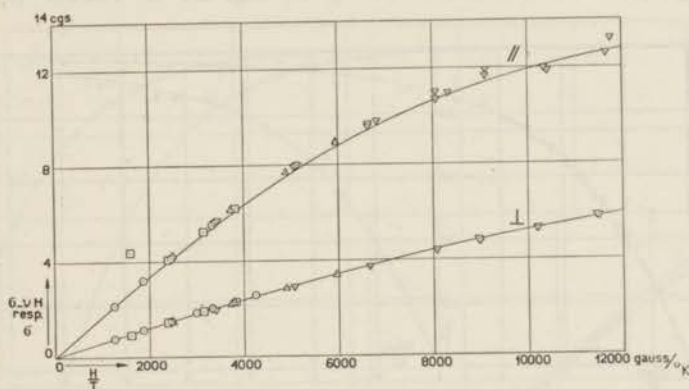


Fig. 19.

Neodymaethylsulfaat (Nd IV).

- | | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| ○ $T = 4,223^\circ\text{K}$ | △ $T = 2,120^\circ\text{K}$ |
| □ $T = 3,304^\circ\text{K}$ | ▽ $T = 1,55^\circ\text{K}$ |

Sm^{+++} . Pogingen, om de magnetorotatie in samariumaethylsulfaat te meten, zijn mislukt, daar de totale draaiing vrijwel gelijk was aan de diamagnetische, hetgeen beteekent, dat de nauwkeurigheid, waarmee de paramagnetische draaiing gemeten kan worden, zeer gering is. Directe magnetische metingen aan samariumaethylsulfaat zijn nog niet uitgevoerd.

Gd^{+++} . Aan het aethylsulfaat van gadolinium zijn alleen rotatiemetingen verricht³²⁾. Deze zijn uitgevoerd met geel kwiklicht aan twee kristallen. Daar de grondterm van Gd een S -term is, en de electronen door een elektrisch veld zeer weinig worden

aangegrepen, verwachten we ten eerste, dat de splitsing van het grondniveau, zoo deze al verschillend van nul is, toch niet groot zal zijn⁸³⁾, en ten tweede, dat de absorptie slechts gering is en de magnetorotatie door het Gd-ion dientengevolge ook niet groot kan zijn. We vinden dan ook inderdaad deze beide kenmerken. Er is nog, zij het ook zeer zwak, een paramagnetische rotatie gevonden. De verzadigingsdraaiing is $-1,8$ graden. De rotatiemetingen, waarvan een afbeelding in fig. 20 te vinden is, vol-

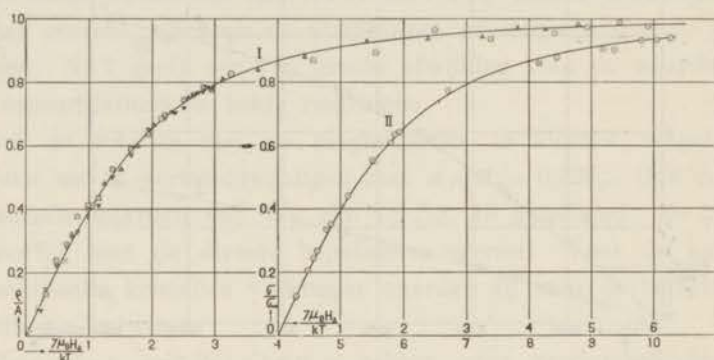


Fig. 20.

Kromme I: rotatiemetingen gadoliniumaethylsulfaat.

1e Kristal	{	+ $T = 296^{\circ}\text{K}$	□ $T = 4,2^{\circ}\text{K}$
		× $T = 63,5^{\circ}$ en $20,4^{\circ}\text{K}$	○ $T = 1,26^{\circ}\text{K}$
2e Kristal	{	▽ $T = 4,2^{\circ}\text{K}$	
		△ $T = 1,3^{\circ}\text{K}$	

Kromme II: magnetisatiemetingen gadoliniumsulfaat.

doen in het heliumgebied niet aan een formule in den vorm van een tgh , zooals bij de andere zeldzame aarden het geval pleegt te zijn, doch aan een formule van Brillouin, naar welke de kromme in fig. 20 is getrokken.

In deze figuur is ter vergelijking de kromme II geteekend, die een aantal meetresultaten van Woltjer en Kamerlingh Onnes weergeeft^{88) 42)}. De geteekende kromme is ook hier een functie van Brillouin. Daar, zooals gezegd, de splitsing van

een S -term in een electrisch veld slechts zeer klein is, kunnen deze metingen, hoewel ze aan verschillende zouten zijn verricht, toch direct vergeleken worden. Van de splitsing van het grondniveau, die volgens de metingen van de soortelijke warmte en die betreffende de adiabatisehe ontmagnetisatie bestaat, en voor sulfaat en aethylsulfaat van de orde $k \cdot 1^\circ$ is, blijkt uit de metingen nog niets.

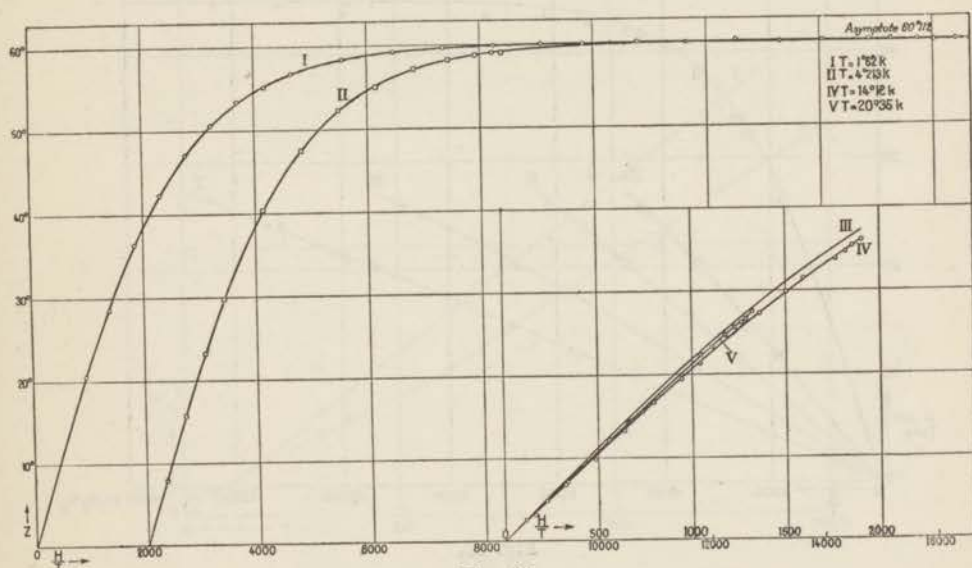


Fig. 21.

Dysprosiumaethylsulfaat.

Dy^{+++} . Aan dysprosiumaethylsulfaat zijn weer zoowel directe magnetische, als rotatiemetingen uitgevoerd^{25) 51)}, waarbij uitgegaan werd van Dy_2O_3 , dat van Urbain afkomstig was. De rotaties in het heliumgebied zijn in fig. 21 afgebeeld. De krommen I en II bevatten de metingen bij $1,62^\circ K$ en $4,213^\circ K$ en zijn duidelijkheids-halve t.o.v. elkaar verschoven. De rotaties voldoen aan de formule $\rho = A \operatorname{tgh} \mu H_a / kT + BH_a$, waarin $A = -60,15^\circ$, $\mu = 5,66_4 \mu_B$ en $B = -3,019 \cdot 10^{-5}$. In de berekening is voor H_a aangenomen

$H - a\rho/A$, waarin $a = 80$ gauss. Dit is dus de waarde van het verschil tusschen ontmagnetiseerend veld en polarisatieveld in het geval van verzadiging. In de figuur zijn nu uitgezet de gemeten waarden van $-(\rho - BH_a)$, terwijl de krommen geconstrueerd zijn volgens de formule $z = A \operatorname{tgh} \mu H_a / kT$. We zien, dat de ver-

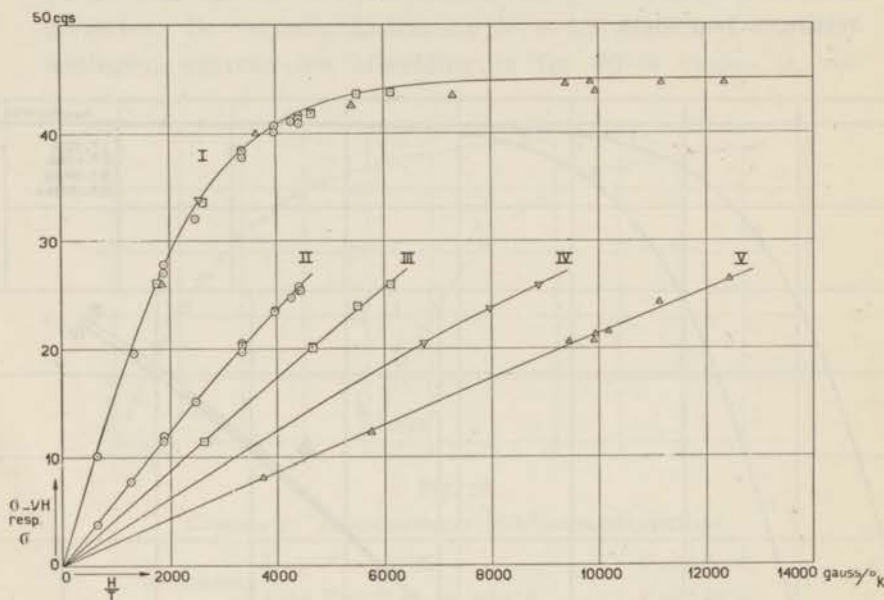


Fig. 22.

Dysprosiumaethylsulfaat.

Kromme I: $\sigma_{\perp} - \nu H$ als functie van H/T Krommen II t/m V: σ_{\perp} " " " H/T ○ $T = 4,24^{\circ}\text{K}$ ▽ $T = 2,12^{\circ}\text{K}$ □ $T = 3,06^{\circ}\text{K}$ △ $T = 1,47^{\circ}\text{K}$

zadiging hier volledig bereikt is. De kromme III geeft op iets grootere schaal voor H/T nog eens het begin van de kromme in het heliumgebied, ter vergelijking met de bij 14°K (kromme IV) en 20°K (kromme V) gevonden rotaties.

Uit de rotatiemetingen volgt de waarde van $n\mu/A = 0,7484$.

Met behulp hiervan is van de magnetisatie de waarde van νH berekend. In kromme I van fig. 22 zijn de gemeten waarden van $\sigma - \nu H$ uitgezet als functie van H/T . De geteekende kromme geeft de waarden van $n \mu tgh \mu H/kT$, waarin de uit de rotatiemetingen bepaalde constanten gebruikt zijn.

Beide groepen metingen blijken dus goed met elkaar in over-

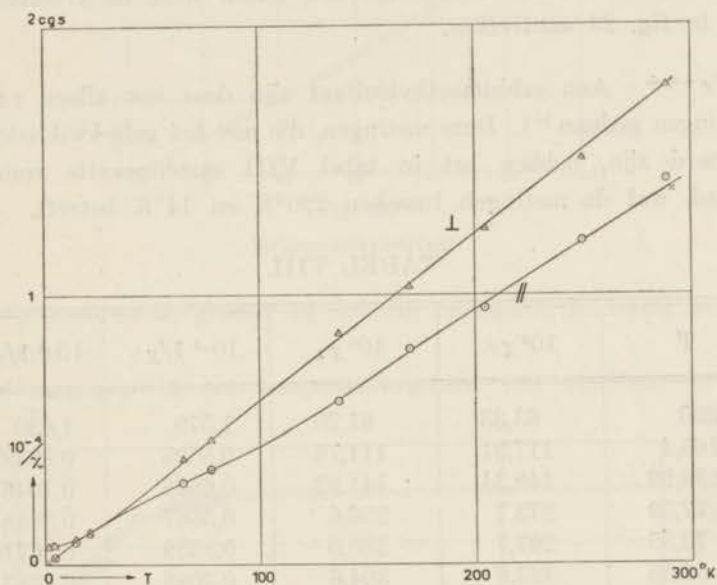


Fig. 23.

Dysprosiumaethylsulfaat.

- susceptibiliteiten // as △ susceptibiliteiten ⊥ as
 × verrekende rotaties

eenstemming te zijn. De kleine systematische afwijking van de kromme, die minder dan 1% bedraagt, kan nog aan een calibratiefout te wijten zijn.

De krommen II, III, IV en V geven de magnetisatie in de richting loodrecht op de as aan de bij de temperaturen 4,24, 3,06, 2,11₅ en 1,5°K. Deze blijkt praktisch onafhankelijk van de temperatuur te zijn geworden.

Voor de getallenwaarden van de magnetisaties en rotaties evenwijdig aan de as zij verwezen naar de publicaties over de draaiingsmetingen²⁴⁾, de waarden van de magnetisatie in een richting loodrecht op de as laten we achterwege, daar het algemeene verloop uit de krommen van fig. 22 duidelijk is en de magnetisatiemetingen vrij onnauwkeurig waren. Van de metingen bij hogere temperaturen geven we om deze reden ook alleen weer de kromme, die we in fig. 23 aantreffen.

Er+++. Aan erbiумаethylsulfaat zijn door ons alleen rotatiemetingen gedaan²⁶⁾. Deze metingen, die met het gele kwiklicht uitgevoerd zijn, hebben het in tabel VIII samengevatte resultaat gehad, wat de metingen tusschen 290°K en 14°K betreft.

TABEL VIII.

<i>T</i>	$10^6 \chi_{//}$	$10^6 \chi_{\perp}$	$10^{-4} 1/\chi_{//}$	$10^{-4} 1/\chi_{\perp}$
290	63,33	61,20	1,579	1,630
169,4	117,31	111,76	0,8525	0,8948
136,99	149,34	141,92	0,6696	0,7046
77,39	272,7	256,6	0,3667	0,3895
70,55	297,7	280,0	0,3359	0,3571
64,50	323,8	304,6	0,3088	0,3283
20,47	933,9	897,7	0,1071	0,1114
17,00	1125	1079	0,08892	0,09268
14,02	1364	1301	0,07334	0,07686

De hier aangegeven susceptibiliteiten zijn door vermenigvuldiging van de rotaties met 3,775 verkregen. De susceptibiliteiten in de richting loodrecht op de as zijn uit die in de richting van de as verkregen met behulp van de door Fereday en Wiersma bepaalde susceptibiliteitsverschillen. Fig. 24 toont de $1/\chi$ waarden nog eens. Tevens zijn hier de waarden van $1/\chi_{//}$ in het heliumgebied aangegeven.

De metingen bij de hogere temperaturen zijn niet op redelijke

wijze door een wet van Curie-Weiss weer te geven. Dit zal er wel op wijzen, dat de afstand der niveau's, waarin het grond-

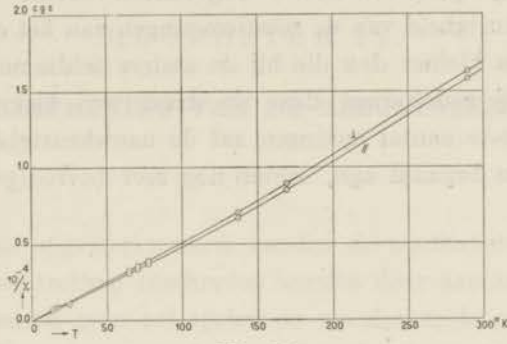


Fig. 24.

Erbiumaethylsulfaat.

niveau gesplitst is, grooter is, dan bij de andere zeldzame aarden het geval is.

De metingen in het temperatuurgebied van vloeibaar helium

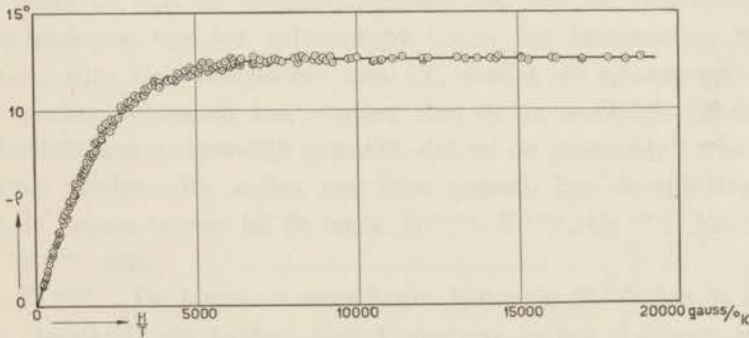


Fig. 25.

Erbiumaethylsulfaat.

zijn verricht aan twee kristallen. Aan het eene zijn de metingen bij zes, aan het andere bij drie temperaturen uitgevoerd. De rotaties zijn voor te stellen door de formule $\rho = A \operatorname{tgh} \mu H / kT$, zooals ook blijkt uit fig. 25, die de waarden van ρ als functie

van H/T in dit temperatuurgebied bevat. De kromme is volgens de formule geconstrueerd met $A = -12,576$ en $\mu = 6,016 \mu_B$. We wijzen er nog op, dat hier $B = 0$ gevonden wordt.

De nauwkeurigheid van de rotatiemetingen aan het erbiumaethylsulfaat is iets kleiner dan die bij de andere zeldzame aarden, uitgezonderd bij gadolinium, daar de draaiingen hier kleiner zijn. Door het groote aantal metingen zal de nauwkeurigheid, waarmee de constanten bepaald zijn, echter nog zeer bevredigend zijn.

HOOFDSTUK IV.

BESPREKING VAN DE RESULTATEN.

Zooals reeds opgemerkt werd, konden de resultaten bij de ijzer-groep in grove trekken beschreven worden door aan te nemen, dat de baanmomenten geen rol spelen en we slechts de spinmomenten meten. Denken we ons eens in, dat de electronen geen spin zouden hebben. Dan moet het niveau met de kleinste energie een waarde van L gelijk aan nul hebben, of zich splitsen in andere niveau's, waarvan het laagstliggende een baanmoment nul heeft. Voorts moet de afstand van dit laagste energieniveau tot de andere niveau's groot zijn t.o.v. kT . Geven we nu aan de electronen een spin, en zijn de energiever verschillen, die met de verschillende orienteringen van het spinmoment t.o.v. het baanmoment verbonden zijn, klein vergeleken met kT , zoodat de spinenergie als een storing behandeld kan worden, dan is nu werkelijk bij deze onderstellingen aannemelijk gemaakt, dat we de „spin-only” waarde kunnen vinden. We zullen nog eens nagaan, hoe de splitsingen van de laagste termen bij de ionen Ti^{+++} , V^{+++} , Cr^{+++} , Mn^{+++} en Fe^{+++} zijn.

Ti^{+++} . De laagste toestand van het vrije Ti^{+++} -ion is een ${}^2D_{3/2}$ toestand; we hebben hier 1 electron in een 3 d -baan, zoodat $l=L=2$ en $s=S=1/2$. Brengen we het ion in een kristal, dan kunnen we over j niet meer spreken, daar de energie, verbonden met de l - s koppeling, klein is vergeleken met de energieën van l en s in het kristalveld; l en s storen zich dus voornamelijk aan dit veld en niet aan elkaar. Zij worden, zooals we dat noemen, ontkoppeld. Zonder spin zou het grondniveau vijf-

voudig ontaard zijn, nu tienvoudig. Vergeten we weer even de spin, dan hebben we te maken met een vijfvoudig baanniveau.

In de aluinen zal het veld, waarin de magnetische ionen zich bevinden en dat in de eerste plaats afkomstig is van zes waterdipolen, die, zooals uit röntgenopnamen gebleken is, ongeveer in de hoekpunten van een octaeder gerangschikt zijn, een hoofdzakelijk kubische symmetrie bezitten. We hebben gezien, dat een term met $l=2$ in een kubisch veld gesplitst wordt in twee termen, corresponderend met de realisaties Γ_3 en Γ_5 , die respectievelijk twee- en drievoudig ontaard zijn en waarvan het met Γ_5 overeenkomende niveau, zooals Sie g e r t beredeneerd heeft ⁷⁸⁾, de kleinste energie heeft. Indien we het Ti^{+++} -ion in een veld met zuiver kubische symmetrie zouden brengen, dan zou het dus niet de „spin-only” waarde vertoonen, maar er zou dan wel degelijk een baanmoment gevonden worden. Nu hebben J a h n en T e l l e r ⁸⁰⁾ aangetoond, dat in een uit meerdere atomen bestaand molecuul de rangschikking der atomen altijd voldoende asymmetrisch is, opdat er geen baanontaardingen kunnen bestaan.

V a n V l e e k ⁸⁵⁾ heeft dit theorema nader quantitatief uitgewerkt en erop gewezen, dat we de in de aluinen bestaande configuratie $X \cdot 6 H_2O$, waarin X het magnetische ion voorstelt, in deze beschouwingen als een samenhangend geheel, dus als molecuul mogen opvatten. Het resultaat is dan, dat de baanontaarding, indien deze bestaat, aanleiding geeft tot een zoodanige verwringing van de watermolecuulconfiguratie, dat het hierdoor verkregen asymmetrische veld de baanontaarding opheft. Behalve deze oorzaak, die het bestaan van ontaarde baanniveau's principieel onmogelijk maakt, zijn er, volgens de berekeningen van V a n V l e e k ⁸⁴⁾ nog twee oorzaken, die een rol spelen bij het verminderen van de baanontaarding. Dit zijn de resulterende directe werking van de atomen, die er buiten de 6 watermoleculen aanwezig zijn en de werking van deze atomen op de watermoleculen, waardoor deze zich zoo verplaatsen, dat de kubische symmetrie verloren gaat. Van deze beide oorzaken is volgens V a n V l e e k de tweede het

belangrijkste *). We kunnen het veld nu beschrijven als te zijn ontstaan door een superpositie van een trigonaal op een kubisch veld en moeten ons de situatie zoo voorstellen, dat de symmetrie-as van het trigonale deel van het veld zich langs een lichaamsdiagonaal van den elementairen kubus bevindt en wel, als we deze assen van 1 tot en met 4 nummeren, al naar hun richting in het kristal, in een vierde deel van de cellen langs een as genummerd 1, in een vierde deel der cellen langs een as genummerd 2, enz. Het resultaat van het toevoegen van dit trigonale veld is, dat van de symmetrieoperaties, die de potentieele energie onveranderd laten, alleen de draaiingen om een lichaamsdiagonaal over een hoek van $2\pi/3$ over zijn. De draaiingsgroep bevat 3 elementen, die ieder op zichzelf een klasse vormen. Op de in hoofdstuk I afgeleide wijze is nu dadelijk te zien, dat Γ_3 en Γ_5 uiteenvallen in vijf enkelvoudige realisaties, waarmee vijf niet-ontaarde niveau's corresponderen. Γ_5 , die met het laagste niveau overeenkomt, valt in drie ééndimensionale realisaties uiteen. Blijft de inversiesymmetrie behouden, dan zijn er twee aan elkaar toegevoegd complex en deze beantwoorden aan dezelfde energie. De situatie is dus nu zoo geworden, dat bij Ti^{+++} het laagste niveau, dat in een kubisch veld nog drievoudig ontaard is, in het trigonale veld uiteenvalt in een twee- en een enkelvoudig niveau. Welk van beide beneden ligt, hangt van het trigonale veld af. Indien het enkelvoudige niveau de laagste energie heeft, zullen we de „spin-only” waarde vinden, anders zullen complicaties kunnen optreden.

V^{+++} . De laagste energietoestand van het vrije V^{+++} -ion is een 3F_2 term, zooals we vinden, indien we de twee 3d-electronen volgens de regels van H u n d gaan inbouwen. Zonder spin zou het grondniveau zevenvoudig ontaard zijn. Brengen we het ion in een kubisch veld, dan kan de realisatie in drie irreducibele realisaties gesplitst worden en wel in Γ_2 , Γ_4 en Γ_5 (zie blz. 32)

*) Volgens zijn berekeningen is de totale hier optredende verschuiving van de watermoleculen zeer gering en wel kleiner dan 10^{-9} cm, hetgeen met röntgenstralen al niet meer te controleren is.

waarvan aangetoond kan worden, dat Γ_4 met het laagste energieniveau correspondeert⁷⁸). Γ_4 is nog driedimensionaal en ook hier is dus een veld van lager symmetrie noodig, om de baanontaarding op te heffen. Dezelfde redenen als die, welke we bij het Ti genoemd hebben, geven ook hier een trigonaal extra-veld, waardoor Γ_4 in drie eendimensionale realisaties uiteenvalt, waarvan er weer twee met dezelfde energie corresponderen, zoodat we kunnen zeggen, dat het drievoudige niveau in een enkel- en een tweevoudig niveau gesplitst wordt. Om de „spin-only” waarde te vinden, moet weer het enkelvoudige niveau de kleinste energie vertegenwoordigen en dus het laagst liggen. Hiervoor is weer een bepaalde waarde van het trigonale veld noodig. Het is nu logisch, te verlangen, dat het in vanadiumaluin optredende veld ongeveer gelijk is aan dat in titaanaluin. Bij de berekeningen blijkt, dat dit, als we wenschen, dat in beide gevallen het niet-ontaarde niveau het laagst ligt, alleen mogelijk is, als dit trigonale veld met zorg gekozen wordt⁷⁸). Er moeten zoowel tweede- als vierde-graads termen optreden, waarvan bovendien de verhouding nog in een bepaald waardegebied moet liggen.

Daar we met twee electronen te maken hebben, is, zoodra we rekening houden met de spins, het grondniveau drievoudig, omdat dan $S=1$.

Cr^{+++} . Het laagste energieniveau van het vrije Cr^{+++} -ion is volgens H u n d een ${}^4F_{3/2}$ term. Zonder spin is de ontaardingsgraad evenals bij het V zeven, daar $L=3$. Dit zevenvoudige baanniveau valt in een kubisch veld uiteen in een enkelvoudig niveau (Γ_2) en twee drievoudige (Γ_5 en Γ_4). Volgens V a n V l e e k ligt hier het enkelvoudige, dus onmagnetische, het laagste. We hebben bij het Cr^{+++} dus al dadelijk met de „spin-only” waarde te doen, zonder dat het noodig is, nog een trigonaal veld aan te nemen. Daar we hier met een niet-ontaard baanniveau te maken hebben, zal het J a h n - T e l l e r effect niet optreden. Wel zal de invloed van de verderafgelegen atomen op de configuratie der watermoleculen nog bestaan, maar het nu nog aanwezige trigonale

veld zal toch wel kleiner zijn dan bij Ti en V. Van het kubische veld moeten we weer verwachten, dat het dezelfde orde van grootte zal hebben. De drie electronen hebben in den laagsten energietoestand een resulterend spinmoment gelijk aan $3/2$, zoodat deze laagste toestand viervoudig wordt.

Mn⁺⁺⁺. De vier electronen geven volgens Hund een 5D_0 term. Beginnen we weer zonder spin, dan is de *D*-term vijfvoudig ontaard. In een kubisch veld valt de realisatie, evenals bij Ti uiteen in Γ_3 en Γ_5 , die resp. twee- en drievoudig ontaard zijn en waarvan Γ_3 met het laagstliggende energieniveau correspondeert. Bekijkt men dit dubbele energieniveau nader, dan blijkt het onmagnetisch te zijn ⁷⁸⁾: het wordt in een magneetveld niet gesplitst. Ook hier kunnen we dus tenslotte de „spin-only” waarde verwachten. Daar *S* gelijk aan 2 is, wordt het laagste niveau tenslotte tienvoudig.

Fe⁺⁺⁺. Hier zijn vijf electronen ingebouwd en krijgen we een 6S_5 term. De afbeelding van het spinlooze geval is Γ_1 , die natuurlijk ééndimensionaal is. De term met spin is zesvoudig.

De spin wordt in een elektrisch veld zeer slecht aangegrepen, m.a.w. verschillende spinorientaties hebben in een elektrisch veld slechts een zeer klein verschil in energie. Treffen we een merkbaar energieverval aan, dan wordt dit veroorzaakt door den invloed op de baan, die aan de spin gekoppeld is. Naarmate deze koppeling sterker is, is de splitsing van het spinmultiplet ook grooter. Zoo vinden we bijv. bij *V⁺⁺⁺* een splitsing van ongeveer 5 cm^{-1} , tegen ongeveer $0,18 \text{ cm}^{-1}$ bij *Cr⁺⁺⁺*, zooals uit ontmagnetiseeringsproeven gebleken is ⁵⁷⁾ ³⁷⁾.

De splitsing van deze spinmultipletten is weer volgens Bethe aan te geven. Bij *Ti⁺⁺⁺*, *V⁺⁺⁺*, *Cr⁺⁺⁺* en *Fe⁺⁺⁺* is *S* resp. $1/2$, 1, $3/2$ en $5/2$, zoodat de ontaardingsgraden zijn: 2, 3, 4 en 6. In een kubisch veld wordt alleen het niveau met $S=5/2$ gesplitst in een twee- en een viervoudigen term, in een trigonaal veld wordt de term met $S=1$ gesplitst in een dubbel en een enkelvoudig

niveau, die met $S = 3/2$ in twee dubbele en die met $S = 5/2$ in drie dubbele.

Aan het feit, dat er bij chroom nog een splitsing bestaat, kunnen we al zien, dat het veld niet zuiver kubisch is, maar dat hierop nog een veld van lager symmetrie gesuperponeerd moet worden.

Een beeld van de splitsingen der niveau's in het elektrische veld, waarin zich een ion in een kristal bevindt, is te krijgen uit de absorptiespectra van die kristallen. Willen we voor zouten van de ijzergroep scherpe absorptielijnen verkrijgen, dan is het noodig, de temperatuur voldoende laag te kiezen, daar de warmtebeweging een vrij groote schommeling der energieniveau's tengevolge heeft. Hierdoor worden bij hogere temperaturen de lijnen zeer breed en wazig, zoodat we niet veel anders dan breede banden zonder structuur kunnen verwachten. Tot nu toe zijn er nog niet veel experimenteele gegevens beschikbaar. Spedding heeft het absorptiespectrum van chroomalun bestudeerd⁸⁰⁾. Hij vindt een niveau op een afstand van 38 cm^{-1} boven het grondniveau. Daar de susceptibiliteit de wet van Curie volgt van 290°K tot $1,5^\circ\text{K}$ zou het noodig zijn, dat het moment van dit niveau even groot was als van het grondniveau. Echter liggen de met Γ_5 en Γ_4 corresponderende baanniveau's volgens Van Vleck op een afstand van 2 of 3 Volt boven het enkelvoudige grondniveau⁸⁴⁾, zoodat men moet verwachten, dat het bedoelde niveau een vibratieniveau is, hoewel Spedding dit zelf onwaarschijnlijk acht, daar er dan een regelmatige groepeerings van zulke niveau's zou moeten zijn.

Wanneer we nu de resultaten der metingen in de ijzergroep nog eens bezien, dan kunnen we constateeren, dat bij hogere temperaturen de „spin-only” waarde inderdaad, zij het ook met afwijkingen, gevonden wordt. Deze afwijkingen zijn te verklaren uit de wisselwerking met de banen, die op deze wijze hun invloed nog steeds doen gevoelen, zooals Siegert in het geval van vanadiumalun heeft laten zien^{79) 55)}. Daar bestaat een afwijking

van het magnetonengetal van ongeveer 8% van de „spin-only” waarde. Wanneer men nu ziet, dat bij het titaanalui voor het magnetonengetal waarden gevonden worden, die van $-3\frac{1}{2}\%$ tot $+9\%$ van de verwachte waarde verschillen, dan moeten we ook voor het vanadiumalui met de mogelijkheid rekening houden, dat we voor verschillende hoeveelheden verschillende magnetonengetallen kunnen vinden, afhankelijk van toevallige omstandigheden bij het bereiden en monteeren, die we niet geheel in de hand hebben.

Naar Van Vleck heeft aangetoond⁸⁴⁾, zijn kleine verplaatsingen van de watermoleculen tengevolge van de op blz. 92 genoemde werkingen, waaronder het Jahn-Teller effect een belangrijke plaats inneemt, voldoende, om een aanzienlijke verschuiving van de energieniveau's te doen plaatsvinden. Wanneer dergelijke verschuivingen kunstmatig teweeggebracht worden, zal iets van denzelfden aard kunnen optreden. Nu is het caesiumtitaanalui zeer weinig stabiel. Na korten tijd wordt het dof en verpulvert het. Zoals in hoofdstuk III beschreven is, is een van de oorzaken blijkbaar het overgaan van Ti^{+++} in Ti^{++++} . Aan de oppervlakte zal waarschijnlijk water worden afgestaan. Dergelijke werkingen, hoewel misschien in een zeer klein volumen plaats vindend, zouden nu in het kristal spanningen teweeg kunnen brengen, die kleine verplaatsingen van de ionen tengevolge hadden, met als resultaat een niet-reproduceerbaar zijn van de waarden van de susceptibiliteit. In verband hiermee willen we nog even wijzen op de metingen aan Ti I en Ti II, waarbij we kristalbrokjes van den buitenkant en binnen uit eenzelfde groot brok genomen hebben, welke metingen een verschil in susceptibiliteit van ruim 4% opleverden.

Bij vanadiumalui, dat ons iets stabielier toescheen, zijn deze invloeden misschien kleiner. Zoowel bij het titaanalui als bij het vanadiumalui treffen we vrij groote temperatuurafhankelijke termen aan in het gebied der hoogere temperaturen. Hieruit volgt al, dat de afstand der hoogere niveau's niet zeer groot is.

Volgens Siegert⁵⁵⁾ is de situatie bij V^{+++} in het aluin ongeveer als volgt. We hebben op blz. 94 gezien, dat het met Γ_4 corresponderende niveau, dat nog drievoudig is, bij het vanadium-ion in een kubisch veld het laagst ligt. Wordt nu nog een trigonale storing aangebracht, dan wordt het drievoudige niveau gesplitst in een enkelvoudig en een dubbel niveau; het enkelvoudige ligt beneden en het dubbele ligt er op een afstand van $k.1005^\circ$ boven. Wordt nu de spin (2 electronen, dus $S=1$) ingevoerd, dan blijkt in tweede benadering het onderste, nu drievoudige niveau gesplitst te worden in een enkelvoudig niveau, dat het laagst ligt en een dubbel niveau, dat er op een afstand van $k.6,9^\circ$ boven ligt. Dit laatste feit verklaart, hoe het komt, dat de susceptibiliteit in het heliumgebied temperatuuronafhankelijk wordt. Voor nadere bijzonderheden over de berekeningen verwijzen we naar de oorspronkelijke publicaties^{55) 79)}.

Over het titaanaluin valt op het oogenblik nog weinig te zeggen. Het schijnt, zooals reeds opgemerkt werd, dat het kristalveld gemakkelijk kleine wijzigingen kan ondergaan, die aanzienlijke veranderingen in de ligging der energieniveau's en daardoor van de grootte van de susceptibiliteit kunnen veroorzaken. Ook De Haas en Schultz⁵⁴⁾ hebben aan een ander titaanzout belangrijke afwijkingen gevonden van het gedrag, dat een ion met slechts één spin zou vertoonen. Het zal goed zijn, ook niet te veel nadruk te leggen op de verschillen, die er tusschen de experimenten over de ontmagnetisatie en de daarop betrekking hebbende theoretische beschouwingen bestaan.

Bij het ijzer en het chroom vinden we ionen, waarin de laagste baantostand of al enkelvoudig is in het vrije ion, zooals voor het ijzer-ion, dat een S -term als laagsten toestand heeft, of in een kubisch veld enkelvoudig wordt, hetgeen bij het chroom het geval is. Dit vinden we ook duidelijk terug in de resultaten van de metingen. Bij de aluinen van beide elementen vinden we goed de „spin-only” waarde, terwijl het temperatuuronafhankelijke paramagnetisme klein of zelfs nul is.

Behalve anomalieën van den aard van de bij vanadium- en titaanaluin gevondene, die volkomen aansluiten bij die, welke optreden bij de zouten der elementen uit de groep der zeldzame aarden, treffen we in de ijzergroep nog andere aan, waarop we in de inleiding reeds doelden en waarover we nog even iets willen zeggen. Bij een aantal zouten van elementen uit deze groep, vooral de anhydrische, dus sterker geconcentreerde, treden vrij groote magnetische en electriche wisselwerkingen op. De anomalieën in de susceptibiliteit, die daarvan het gevolg zijn, vinden we dikwijls ook pas bij verlaging van de temperatuur. De genoemde wisselwerkingen kunnen leiden tot afwijkingen van de wet van Curie-Weiss en tevens verschijnselen tengevolge hebben, die aan ferromagnetisme doen denken. Voor een opsomming der waarnemingen op dit gebied verwijzen we naar de literatuur, opgegeven in ⁵³⁾, ⁷⁶⁾ en ³⁰⁾. We willen er hier nog de aandacht op vestigen, dat ook bij de metingen over de magneto-rotatie verschijnselen van dezen aard gevonden zijn en wel bij eenige natuurlijke kristallen, die FeCO_3 in verschillende concentratie bevatten. Als gevolg van deze verandering in de concentratie ondergaan de eigenschappen verschuivingen, zoowel in sterkte als wat betreft de temperaturen, waarbij ze optreden. Voor nadere bijzonderheden omtrent de metingen moeten we verwijzen naar Commun. 255b ³⁰⁾.

Dat deze eigenschappen speciaal in de ijzergroep optreden, moeten we toeschrijven aan de zooveel meer periphere ligging van de magnetische electronen bij de elementen dezer groep dan bij die der zeldzame aarden. We kunnen verwachten, dat bij verdere verlaging van de temperatuur ook bij de aluinen deze wisselwerkingen zich zullen doen gevoelen, waarover ook al eenige waarnemingen zijn gedaan ³⁰⁾.

Voor we de meetresultaten van de aethylsulfaten der zeldzame aarden nader beschouwen, zullen we ook hier weer eens zien, hoe de grondtermen der magnetische ionen gesplitst zijn. Terwijl,

zoals we zagen, bij de elementen van de ijzergroep de spin en de baan van de magnetische electronen ontkoppeld waren in het elektrische kristalveld, is dat bij de elementen van de groep der zeldzame aarden niet het geval. De oorzaak hiervan is, dat de magnetische electronen, die hier in de $4f$ -schil worden ingebouwd, dieper in het ion liggen dan bij de elementen van de ijzergroep, waardoor ze eenigszins afgeschermd zijn tegen de uitwendige velden. We gaan bij deze electronen uit van de Russell-Saunders koppeling.

Ook bij de zeldzame aarden treedt het Jahn-Teller effect op, dat weer aanleiding geeft tot het opheffen van de baan-ontaarding. Van Vleck heeft echter laten zien, dat de splitsing, die bij de zeldzame aarden als gevolg van dit effect optreedt, slechts van de orde van 10^{-2} cm^{-1} is⁸⁴). Dit hangt samen met den veel kleineren kristalpotentiaal, die we bij de zeldzame aarden aantreffen, vergeleken met de elementen van de ijzergroep, terwijl de splitsing door het Jahn-Teller effect kwadratisch van deze potentiaal afhangt.

Volgens röntgenonderzoekingen van Ketelaar⁸²) bevindt het zeldzame aard-ion zich in de kristallen der aethylsulfaten in een veld van trigonale symmetrie. De voornaamste bijdrage voor dit veld wordt geleverd door de velden van de negen moleculen water, die zich om het magnetische ion bevinden. De $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ -groepen bevinden zich op iets grooteren afstand, zoodat hun bijdrage tot het veld kleiner zal wezen dan die van de H_2O -moleculen.

Ce^{+++} . Volgens het schema van Hund vinden we voor den grondterm een ${}^2F_{5/2}$ -term, daar zich in het ceriumion één electron in de $4f$ -schil bevindt. In het vrije ion is deze toestand zesvoudig ontaard. Wanneer we het ion in een trigonaal veld brengen, dan valt de realisatie uiteen in drie tweedimensionale irreducibele realisaties (zie blz. 33). De grondterm zal dan ook in drie niveau's gesplitst worden, die ieder nog tweevoudig zijn. Een verdere splitsing is, daar we hier met een oneven aantal electronen te maken hebben, niet mogelijk.

Pr^{+++} . Hier bevinden zich twee electronen in de niet-gebouwde schil. Volgens HUND heeft de grondterm een spinwaarde 1, een baanmoment gelijk aan 5 en dientengevolge een totaal impulsmoment gelijk aan 4. Het symbool voor dezen term is dus 3H_4 . In het trigonale veld wordt deze term in drie enkelvoudige en drie dubbele niveau's gesplitst.

Nd^{+++} . De drie electronen in de niet-gebouwde schil vormen een ${}^4I_{9/2}$ -term. Ook deze term wordt in het trigonale veld weer zoover mogelijk gesplitst. Er treden nu vijf dubbele niveau's op.

Sm^{+++} . De vijf electronen vormen samen een ${}^6H_{5/2}$ -term, die in het trigonale veld in drie dubbele niveau's uiteenvalt.

Gd^{+++} . Hier vormen de zeven electronen een ${}^8S_{7/2}$ -term. Deze S-term wordt in eerste benadering niet gesplitst. Pas in hogere benadering treedt een opheffing van de ontarding op en wel door de *l-s* koppeling en de hogere machten in de reeksontwikkeling van de kristalpotentiaal. Nu wordt het niveau in vier dubbele gesplitst.

Dy^{+++} en Er^{+++} , die respectievelijk negen en elf electronen bevatten, hebben als grondtermen een ${}^6H_{15/2}$ - en een ${}^4I_{15/2}$ -term. In een trigonaal veld worden ze beide in acht dubbele termen gesplitst.

Terwijl we in het geval van de aluinen van de elementen uit de ijzergroep zagen, dat de laagste term een baanmoment nul had, zoodat we in hoofdzaak alleen met de spin te maken hadden en we het magnetisch moment konden voorspellen, is dit niet het geval bij de elementen van de groep der zeldzame aarden. Wanneer we de susceptibiliteiten bij hoge temperaturen bezien, dan vinden we magnetonengetallen, die vrijwel gelijk zijn aan de door HUND aangegevene, zoowel in één bepaalde richting van een kristal als voor een poeder. Dit was eigenlijk niet te verwachten geweest. Zooals in de inleiding reeds opgemerkt werd, kreeg men hieruit den indruk, dat de invloed van de kristal-

velden slechts gering was, of m.a.w. dat de splitsing van het grondniveau door deze velden teweeggebracht, veel kleiner was dan kT voor het temperatuurgebied, waarin de wet van Curie-Weiss geldt. Nu zijn er niet veel nauwkeurige gegevens over de grootte van deze splitsingen bekend, maar men kan toch wel zeggen, dat deze van de orde van een paar honderd cm^{-1} kunnen zijn.

Zoo berekenden Penney en Schlapp⁷⁵⁾ voor de „overall splitsing” van Pr en Nd in het sulfaat met acht moleculen water waarden van 389 resp. 834 cm^{-1} , terwijl toch in het temperatuurgebied tusschen 300°K en 100°K de wet van Curie-Weiss goed gevolgd wordt (voor Nd zelfs tot 60°K) en het uit de constante C volgende magnetonengetal tot op 1% met de door Hund voor spelde waarde overeenstemt. Dat kT niet klein is t.o.v. de splitsing door het kristalveld, heeft, naar Penney en Schlapp aangeven, tengevolge, dat de waarde van θ voor een poeder niet gelijk aan nul is, zooals men zou vinden voor temperaturen die, vergeleken met die splitsing, hoog zijn. Voor deze temperaturen is de susceptibiliteit te schrijven als een reeks:

$$\chi = -\frac{N \sum \mu(nn) e^{-\frac{w_n}{kT}}}{H \sum e^{-\frac{w_n}{kT}}} = \frac{C}{T} + \frac{C_1}{T^2} + \frac{C_2}{T^3} + \dots \quad (1)$$

waarin $C = \frac{N g^2 \beta^2 J(J+1)}{3k}$.

Voor een poeder blijkt $C_1 = 0$ te zijn. Tengevolge hiervan zal de wet van Curie vrij nauwkeurig gevolgd worden. Voor één bepaalde richting van een kristal zal C_1 in het algemeen niet gelijk aan nul zijn, zoodat we dus al eerder afwijkingen van de wet van Curie kunnen verwachten, die tengevolge hebben, dat deze door de wet van Curie-Weiss moet worden vervangen.

Bij de aethylsulfaten der zeldzame aarden is de θ voor een poeder niet gelijk aan nul. Dit beteekent, dat we de term

$C_2/T^3 + \dots$ niet meer kunnen verwaarloozen, zoodat de reeksontwikkeling nu niet te gebruiken is. Behalve, dat we voor de gemiddelde susceptibiliteit bij de hogere temperaturen niet de wet van Curie kunnen opschrijven, vinden we uit de constante van de wet van Curie-Weiss of Cabrera ook niet het goede (door Hund voorspelde) magnetonengetal. Aan de $1/\chi \cdot T$ krommen is in vele gevallen ook duidelijk te zien, dat pas bij hogere temperaturen op redelijke wijze een rechte lijn door de meetpunten te trekken zal zijn. In het algemeen kunnen we dus zeggen, dat de splitsing van het grondniveau bij de aethylsulfaten der zeldzame aarden van de orde van eenige honderden cm^{-1} zal zijn.

Bij gadolinium zijn de splitsingen kleiner, hetgeen vanzelfsprekend is, daar de grondterm een S -term is. Ook bij dysprosium zijn de afwijkingen niet groot, hetgeen er misschien op wijst, dat hier de splitsingen iets kleiner zijn dan bij de andere onderzochte zeldzame aarden.

Beschouwen we nu eens het temperatuurgebied van vloeibaar helium. Op twee uitzonderingen na is de magnetisatie daar voor te stellen door een formule van den vorm

$$\sigma = \sigma_{\infty} \operatorname{tgh} \mu H_a / kT + v H_a \dots\dots\dots (2)$$

hetgeen beteekent, dat de grondterm een tweevoudig niveau is. Deze uitzonderingen zijn gadolinium en cerium. Zooals we reeds opmerkten, is de oorzaak bij gadolinium gelegen in het klein zijn van de splitsingen, zoodat hier nog alle niveau's van den grondterm bezet zijn, zij het ook met verschillende bezettingsgetallen. Volgens de metingen van de soortelijke warmte aan gadoliniumsulfaat moet de totale grootte dezer splitsing ongeveer $k. 1,3^\circ$ bedragen, zoodat we, als we voor het aethylsulfaat een dergelijke splitsing aannemen, pas, wanneer de temperatuur beneden $0,1^\circ\text{K}$ komt, kans hebben, de wet (2) te vinden. De tweede uitzondering, ceriumaethylsulfaat, geeft tot nu toe nog groote moeilijkheden. Bij dit zout vinden we, dat in het heliumgebied aan (2) niet

voldaan wordt. Daar het ceriumaethylsulfaat zelf een zeer groote paramagnetische rotatie vertoont ($A=425^\circ$), kunnen de afwijkingen niet aan verontreinigingen worden toegeschreven, die bovendien in te kleine hoeveelheid aanwezig zijn (zeker minder dan 1%). We moeten daarom wel aannemen, dat de onderstelling van een dubbel niveau als eenigen bezetten toestand hier niet aanvaardbaar is. Er moet dus zeker nog een dubbel niveau op geringen afstand boven het eerste liggen.

Bezien we nu de metingen bij hogere temperaturen, dan blijkt uit de waarnemingen bij 170°K en 290°K, dat de $1/\chi \cdot T$ kromme daar nog niet evenwijdig loopt aan die voor het vrije ion, waaruit we dus moeten besluiten, dat er zeker ook een niveau ligt op een afstand van het laagste niveau, die niet veel kleiner is dan de waarde van kT bij kamertemperatuur. Hiermee hebben we dan tevens alle niveau's gehad, daar de grondterm van het eeriumion in drie dubbele niveau's uiteenvalt. Voor $\chi_{||}$ is een formule geprobeerd van den vorm:

$$\chi_{||} T = N \frac{(\mu_1^2/k + v_1 T) + (\mu_2^2/k + v_2 T) e^{-\delta_2/kT} + (\mu_3^2/k + v_3 T) e^{-\delta_3/kT}}{1 + e^{-\delta_2/kT} + e^{-\delta_3/kT}} \quad (3)$$

waarin δ_2 en δ_3 de afstanden der hogere niveau's tot het grondniveau voorstellen. Het is niet gelukt, met deze formule de waarnemingen op bevredigende wijze samen te vatten. Misschien, dat ook hier anomalieën in het kristal zelf een regelmatig verloop van de magnetisatie verhinderen.

Bij de overige aethylsulfaten geldt formule (2) voor de metingen in het heliumgebied wel. Er zal dus een dubbel niveau beneden liggen en de afstand tot het eerstvolgende is veel grooter dan $k \cdot 4^\circ$. Om een indruk hierover te krijgen, is door *B e c q u e r e l* voor praseodymaethylsulfaat, bij verschillende onderstellingen omtrent het volgende niveau, den afstand hiertoe berekend²⁷). De verschillende resultaten liepen uiteen van 22,8 tot 26,6 cm^{-1} , zoodat een schatting van 24 cm^{-1} ($\equiv k \cdot 34^\circ$) wel niet

ver mis zal zijn. Voor deze berekeningen zijn de resultaten bij vloeibare waterstof gebruikt, bij welke temperatuur de rotatie al niet meer voldoet aan (2). Ditzelfde vinden we ook voor neodym en dysprosium, zoodat die afstand daar wel van dezelfde orde van grootte zal zijn. Bij erbium daarentegen voldoen de rotaties in het waterstofgebied nog wel aan de formule (2). Hier is dus blijkbaar de genoemde afstand iets grooter. Dit is ook in overeenstemming met de waarde van B , de temperatuurafhankelijke draaiing per gauss, die nul is. Ook dit kan samenhangen met een grooteren afstand der niveau's.

Aan praseodym, neodym- en dysprosiумаethylsulfaat zijn zoowel susceptibiliteits- als rotatiemetingen verricht. Deze zullen dus een indruk kunnen geven omtrent de vraag, in hoeverre de theorie van Van Vleck en Hebb over de evenredigheid tusschen beide met de experimenten in overeenstemming is. De eerste experimenten, die ter controle van deze evenredigheid dienden, waren de susceptibiliteitsmetingen aan CeF_3 ⁴⁹), die met de rotatiemetingen aan tysoniet, dat CeF_3 bevat, vergeleken werden. De eerste waren aan een poeder uitgevoerd, terwijl van het tysoniet de constanten van Verdet in drie richtingen gemeten waren, waaruit de gemiddelde waarde bepaald werd. De resultaten waren de volgende⁵²):

T	$-10^4 V_{gem}$	$10^6 \chi$	$-\frac{10^2 \chi}{V_{gem}}$
293	5,71	11,2	1,96
77,5	15,95	29,3	1,84
20,4	40,7	75,8	1,86
14,4	54,2	100,8	1,86

Een bezwaar van deze vergelijking is natuurlijk, dat ze gebruik maakt van twee verschillende stoffen. Dit is vooral van belang,

daar de ligging der energieniveau's in het ceriumion door de kristalvelden sterk gewijzigd kan worden (zie blz. 75).

Bezien we nu de resultaten bij de aethylsulfaten, dan zien we, dat bij het dysprosium binnen de meetnauwkeurigheid geen afwijking te constateeren is. Zoowel in het heliumgebied als bij hogere temperaturen volgen beide grootheden dezelfde wet. Bij het praseodymaethylsulfaat, waar bij de hogere temperaturen de meetnauwkeurigheid grooter was dan bij het dysprosiumaethylsulfaat, vinden we ook een betere overeenstemming tussehen beide. Bij de heliumtemperaturen, waar, zooals besproken werd, een onzekerheid in de waarde van de correctie voor den leegen drager bestaat, vinden we bij een gerechtvaardigd schijnende onderstelling over die waarde ook een zeer redelijke overeenstemming. Daar hier echter een onzekerheid blijft bestaan, zullen we aan deze heliummetingen niet te veel gewicht toekennen. Het voornaamste is echter, dat in het belangwekkende temperatuurgebied tussehen 4°K en 300°K , waar de afhankelijkheid van de temperatuur vrij ingewikkeld is, de susceptibiliteits- en rotatiemetingen zeer goed parallel loopen. Bij het neodymaethylsulfaat hebben we met de moeilijkheid te doen, dat de waarden voor verschillende kristallen niet goed reproduceerden. Deze moeilijkheid trad al dadelijk naar voren bij het vergelijken van de rotatiemetingen met de door *F e r e d a y* en *W i e r s m a* aangegeven waarden van de susceptibiliteit. Bij de latere susceptibiliteitsmetingen werden, zooals reeds in hoofdstuk III besproken is, onderlinge afwijkingen gevonden, die zeker grooter waren, dan uit de meetfouten verklaard kan worden. Het lijkt wel, alsof het neodymaethylsulfaat iets minder stabiel is, dan de andere aethylsulfaten, waarop ook het feit zou kunnen wijzen, dat dit het eenige kristal uit de groep is, dat gedurende de metingen bedorven is. Is dit zoo, dan zou het mogelijk zijn, dat de inwendige velden door toevallige omstandigheden iets verschillen voor de verschillende kristallen. Er is echter nog een andere omstandigheid, die hier van invloed kan zijn, waarop we nog terug komen.

Wat de evenredigheid tusschen magnetisaties en rotaties betreft, kunnen we ondanks de gevonden variaties ook voor het neodymaethylsulfaat nog concludeeren, dat hieraan binnen de door de genoemde schommelingen aangegeven grenzen zeer redelijk wordt voldaan, zoodat we samenvattend kunnen zeggen, dat de metingen aan de aethylsulfaten van Pr, Nd en Dy een behoorlijke bevestiging van de theorie van Van Vleck en Hebb gegeven hebben. Ook het Gd-aethylsulfaat kan in dit verband genoemd worden.

Bij Sm-aethylsulfaat, waar aan de onderstellingen van deze theorie niet voldaan is, hebben we geen metingen kunnen doen, daar de paramagnetische draaiing te klein was.

We zullen nu eens zien naar het gedrag van de magnetisatie in een richting loodrecht op de as. Fereday en Wiersma hebben bij praseodym- en erbiumaethylsulfaat laten zien, dat deze kristallen in een vlak loodrecht op de optische as magnetisch isotroop zijn. Onze metingen langs een tweetallige as bij praseodym- en dysprosiumaethylsulfaat hebben getoond, dat de magnetisatie daar onafhankelijk van de temperatuur wordt. Wanneer we nu onderstellen, dat in den laagsten energietoestand, die bij heliumtemperaturen nog maar alleen bezet is, slechts twee instellingen mogelijk zijn, met een moment $\pm \mu$ in een bepaalde richting, dan is een temperatuuronafhankelijk magnetisme in richtingen loodrecht op deze juist hetgeen we verwachten. De bijzondere richting kan voor Pr en Dy samenvallen met de asrichting. Bij Nd zijn de metingen loodrecht op de as nog voor te stellen als functie van H/T , terwijl tevens de metingen in de asrichting voldoen aan de wet (2). Deze beide resultaten zouden we ook kunnen vinden, indien de bijzondere richting in het neodymaethylsulfaat niet samenviel met de as, doch er een hoek mee maakte. Dan zou dit echter beteekenen, dat de as voor de magnetische metingen geen symmetrieas was en dat in een vlak loodrecht op de as geen isotropie werd gevonden. Dit zou weer in overeenstemming zijn met de waarnemingen aan de verschillende kristallen, waarbij de

onderlinge verschillen in de richting loodrecht op de as groter zijn dan die in de richting van de as. Bij het monteeren is er nl. vooral aandacht aan besteed, dat de as horizontaal kwam te liggen. Of de horizontale richting loodrecht op de as steeds dezelfde was, is, daar de kristallen op het oog gemonteerd worden, natuurlijk niet geheel zeker. Hoewel de voorgaande opmerkingen zeer speculatief zijn, rechtvaardigen ze wel den wensch naar nadere metingen aan neodymaethylsulfaat-kristallen in een vlak loodrecht op de as.

Overzien we nu nog eens de gegevens, die ons over de magnetisatie van de aethylsulfaten ter beschikking staan, dan kunnen we, indien we het cerium buiten beschouwing laten, zeggen, dat de wetten, volgens welke de magnetisatie bij temperaturen tusschen $1,5^{\circ}\text{K}$ en $4,2^{\circ}\text{K}$ zich gedraagt, eenvoudig zijn en met behulp van enkele onderstellingen volkomen verklaard kunnen worden. We zijn hier in het gebied, waarin de splitsing van het grondniveau van het vrije ion groot is vergeleken met kT , behalve voor het gadolinium, waarvoor nog geldt, dat ze klein is t. o. v. kT . Het laagste niveau blijkt, behalve weer voor het gadolinium, dubbel te zijn, hetgeen in overeenstemming is met de ideeën, die we ons over de splitsing gevormd hadden. Dat ook bij het praseodym nog een dubbel niveau aanwezig is, zou er op kunnen wijzen, dat de symmetrie inderdaad niet veel minder dan trigonaal zal zijn, welke symmetrie door röntgenmetingen bepaald was.

Gaan we naar hogere temperaturen, dan vinden we, dat de $1/\chi$ - T krommen langzamerhand overgaan in rechten, waaruit op de bekende wijze het aantal magnetonen bepaald wordt. Dit aantal blijkt te naderen tot het voor het vrije ion voorspelde. Blijkbaar komen we nu in het gebied, waarvoor de reeksontwikkeling (1) (blz. 102) gebruikt mag worden, hetwelk echter bij kamertemperatuur nog niet volledig is bereikt.

In het tusschenliggende gebied zien we den overgang tusschen de beide grensgebieden, waarover we, zoolang er geen nauw-

keuriger gegevens over de grootte der verschillende splitsingen verkrijgbaar zijn, niet veel kunnen zeggen.

Bij het beëindigen van dit proefschrift zij het mij vergund, het Personeel van het Kamerlingh Onnes Laboratorium hartelijk te bedanken voor de vele hulp, die ik steeds heb mogen ondervinden.

SOMMAIRE.

Dans cette thèse de doctorat nous avons donné un aperçu d'une série de mesures de la susceptibilité et de la rotation paramagnétiques, mesures qui ont été faites à Leyde dans le laboratoire Kamerlingh Onnes.

Dans l'introduction nous avons rappelé le développement de la théorie du magnétisme des éléments du groupe de fer et des terres rares.

Le chapitre I veut donner une vue rapide de ce que la théorie des représentations peut nous apprendre du dédoublement des niveaux énergétiques des ions magnétiques, quand on les place dans le champ électrique d'un réseau cristallin ayant une symétrie quelconque. Après une partie générale le cas du champ cubique a été traité d'une manière plus détaillée. Pour la symétrie cubique, hexagonale, trigonale, tétragonale et rhombique les résultats sont donnés dans un tableau.

Dans le paragraphe 1 du chapitre II nous avons donné une description du dispositif pour les mesures magnétiques. Nous avons nommé les causes d'erreur et les corrections, qu'il faut appliquer dans l'évaluation des susceptibilités. Pour la mesure des susceptibilités le champ, qui agit sur les ions magnétiques, a été pris égal au champ extérieur. La petite erreur qu'on commet est négligeable.

Puis a été décrit le dispositif pour les mesures de la rotation paramagnétique du plan de polarisation, comme il a été développé et perfectionné sous la direction de M.M. Beequerel et de Haas. Comme les mesures de la rotation sont en général plus précises que les mesures de la susceptibilité et comme la forme des

eristaux est plus régulière dans ce cas, ce qui est plus facile dans les calculs, on a appliqué ici une correction au champ magnétique.

Dans le paragraphe 2 est donnée une explication de l'effet Faraday et l'étroite relation entre la rotation du plan de polarisation et l'aimantation est discutée. D'après la théorie de M. Van Vleck il est possible de calculer la susceptibilité en se basant seulement sur des mesures optiques. La biréfringence rend impossible de faire des mesures dans des directions perpendiculaires à l'axe optique. Cependant on peut déterminer la constante de Verdet dans cette direction, en faisant des mesures dans une direction, formant un petit angle avec l'axe. Dans un appendice nous donnons la construction de Poincaré à l'aide de laquelle on peut séparer l'effet d'une petite biréfringence, de la rotation.

Le chapitre III donne les résultats des mesures magnétiques et magnéto-optiques de deux groupes de sels paramagnétiques: des aluns de Ti^{+++} , V^{+++} , Cr^{+++} , et Fe^{+++} et des éthylsulfates de $Cé^{+++}$, Pr^{+++} , Nd^{+++} , Gd^{+++} , Dy^{+++} et Er^{+++} . Pour les éthylsulfates de Pr^{+++} , Nd^{+++} et Dy^{+++} les mesures magnétiques et optiques ont été effectuées toutes les deux et ont été trouvées en bonne concordance l'une avec l'autre.

Dans le chapitre IV nous avons donné les dédoublements des niveaux fondamentaux des ions en question dans les champs cristallins où ils se rencontrent. Pour les éléments du groupe de fer ont été données les causes par lesquelles on trouve dans ce groupe le nombre de magnétons du spin seul. L'effet de Jahn et Teller est ici d'une grande importance. Les résultats se trouvent ici discutés. Pour l'ion V^{+++} Siegert a calculé la position des niveaux. Il y a une différence de 8% entre le nombre de magnétons mesuré et celui qu'on devrait trouver s'il n'y avait que les deux spins, ce qui est en accord avec les calculs. Pour le fer et le chrom la concordance entre ces nombres de magnétons est meilleure et le terme indépendant de la température est très petit. Ceci est en rapport avec la position des niveaux.

Nous avons rappelé les anomalies qu'on peut rencontrer dans le groupe du fer et qui ont été trouvées maintenant aussi pour les rotations.

Dans le groupe des terres rares on doit conclure que le dédoublement du niveau fondamental est de l'ordre de quelques centaines de cm^{-1} . Cependant pour les hautes températures on a pour le nombre de magnétons des valeurs assez rapprochées du nombre qui se rencontre dans l'ion libre. Pour les températures de l'hélium liquide on trouve une formule de la forme

$$\rho = A \operatorname{tgh} \mu H_a/kT + BH_a$$

ce qui démontre, qu'à cette température le niveau le plus bas est seulement double. Comme exceptions nous trouvons le Gd, qui a un état S comme état fondamental et le Cé, dont les résultats n'ont pas encore été compris. Pour le Dy et le Pr nous avons trouvé dans la direction normale à l'axe une susceptibilité indépendante de la température, pour le Nd la susceptibilité dans cette direction est encore une fonction de H/T . La concordance entre les mesures magnétiques et optiques se trouve examinée: elle est satisfaisante.

ENKELE GETALLEN.

Gegevens omtrent de onderzochte aethylsulfaten.

Formule: $X(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$.

<i>X</i>	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>	<i>Gd</i>	<i>Dy</i>	<i>Er</i>
moleculairgewicht	677,6	678,4	681,7	694,8	699,9	705,1
dicht- { pyknometrisch ⁵⁹⁾ ...	1,93	1,88	1,88	1,92	1,94	1,95
heid } m. röntgenstralen ⁶²⁾	1,84	1,86	1,87	1,93	1,96	—
grondterm vlg. Hund ...	² F _{5/2}	³ H ₄	⁴ I _{9/2}	⁸ S _{7/2}	⁶ H _{15/2}	⁴ I _{15/2}
— <i>A</i>	a) b) 426 ^{c)}	59,75	113,85	1,823	60,15	12,58
— 10 ⁵ <i>B</i>	a) b) —	17,0	13,5	0,00	3,02	0,00
$\frac{\mu}{\mu_B}$ vrije ion	2,56	3,62	3,68	7,94	10,6	9,6
$\frac{\mu}{\mu_B}$ bij He-temp.	1,786 ^{c)}	0,758	1,764	7,94	5,66	6,02
10 ⁵ <i>V</i> _{diamagn.}	b) 2,44	2,16	2,38	2,31	2,19	2,18
$\frac{n\mu}{A}$	0,0395	0,1040	0,1264	30,78	0,7484	3,775

Voor μ_B is gebruikt $0,91747 \cdot 10^{-20}$ erg/gauss.,, $M_B = N\mu_B$,, ,, 5563,8 erg/gauss. d),, M_W ^{e)} ,, ,, 1123,5 erg/gauss.,, *N* ,, ,, $6,064 \cdot 10^{23}$.,, *k* ,, ,, $1,3709 \cdot 10^{-16}$ erg/°K. $k \cdot 1^\circ = 0,698 \text{ cm}^{-1}$. $1 \text{ cm}^{-1} = 1,234 \cdot 10^{-4} \text{ e-Volt} = 1,963 \cdot 10^{-16} \text{ erg}$.a) Uit de formule $p = A \operatorname{tgh} \frac{\mu H_a}{kT} + BH_a$.

b) De gegevens voor Ce en Nd hebben betrekking op de groene kwiklijn, die voor Pr, Gd, Dy en Er op de gele.

c) Waarbij ondersteld is, dat bij 1,37°K aan de onder a) genoemde wet is voldaan.

d) De hier gebruikte getallen zijn volgens R. T. Birge, Phys. Rev. suppl. 1, 1, 1929. Rekenen we μ_B uit volgens de aan F. Dunnington, Rev. Mod. Phys. 11, 65, 1939 ontleende gegevens, dan vinden we: $0,9273 \cdot 10^{-20}$ erg/gauss. *N* is nu $6,023 \cdot 10^{23}$ en $M_B = 5585,3$ erg/gauss.e) M_W is het magneton van Weiss.

LITERATUUR. *)

Algemeen:

1. J. H. van Vleck, The theory of electric and magnetic susceptibilities. Oxford, 1932.
2. E. C. Stoner, Magnetism. Methuen, London, 1930.
3. —, Magnetism and Matter. Methuen, London, 1934.
4. E. C. Wiersma, Dissertatie, Leiden, 1932.
5. C. J. Gorter, Dissertatie, Leiden, 1932; Arch. Mus. Teyler, Haarlem III, 7, 183, 1932.
6. E. Wigner, Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren. Vieweg, Braunschweig, 1931.
7. E. Bauer, Introduction à la théorie des groupes et à ses applications à la physique quantique. Presses universitaires de France, 1933.
8. Rapports de la Réunion d'Etudes sur le Magnétisme, Strasbourg, 1939.
9. H. Becquerel. J. Phys. (1) 9, 265, 1880.
10. Jean Becquerel. Amsterdam Akad. Versl., Juni 1928; Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden**), 191c.
11. — and W. J. de Haas. Proc. Acad., Amsterdam 32, 536, 1929; Commun. 193a.
12. —. Proc. Acad. Amsterdam 32, 749, 1929; Commun., suppl. 68a.
13. —. Proc. Acad. Amsterdam 33, 913, 1930; Commun. 211a.
14. — et W. J. de Haas. Proc. Acad., Amsterdam 33, 926, 1930; Commun. 211b.
15. — et W. J. de Haas. Proc. Acad., Amsterdam 33, 937, 1930; Commun. 211c.
16. —, W. J. de Haas et J. van den Handel. Proc. Acad., Amsterdam 34, 1231, 1931; Commun. 218a.
17. — et W. J. de Haas. Rapp. et Commun. 6e Congrès internat. du Froid, Buenos Aires, 1932; Commun., suppl. 74a.
18. —, W. J. de Haas et J. van den Handel. Physica, 's-Grav. 1, 383, 1933—1934; Commun. 231a.

*) Deze lijst is volledig, wat de na 1931 in het Kamerlingh Onnes Laboratorium te Leiden verrichte paramagnetische susceptibiliteits- en rotatiemetingen betreft.

**) In het vervolg afgekort door: Commun..

19. Jean Becquerel, W. J. de Haas et J. vanden Handel. C. R. Acad. Sci., Paris 198, 1400, 1934.
20. —, W. J. de Haas et J. vanden Handel. C. R. Acad. Sci., Paris 198, 1849, 1934.
21. —, W. J. de Haas et J. vanden Handel. C. R. Acad. Sci., Paris 198, 1987, 1934.
22. —. C. R. Acad. Sci., Paris 201, 1112, 1935.
23. — et W. J. de Haas. Rapp. et Commun. 7e Congrès internat. du Froid, la Haye-Amsterdam, 1936; Commun., suppl. 81a.
24. —. Physica, 's-Grav. 3, 705, 1936; Commun. 243d.
25. —, W. J. de Haas et J. vanden Handel. Physica, 's-Grav. 3, 1133, 1936; Commun. 244a.
26. —, W. J. de Haas et J. vanden Handel. Physica, 's-Grav. 4, 345, 1937; Commun. 244b.
27. —, W. J. de Haas et J. vanden Handel. Physica, 's-Grav. 4, 543, 1937; Commun. 244c.
28. —, W. J. de Haas et J. vanden Handel. Physica, 's-Grav. 5, 753, 1938; Commun. 244d.
29. —, W. J. de Haas et J. vanden Handel. Physica, 's-Grav. 5, 857, 1938; Commun. 244e.
30. — et J. vanden Handel. J. Phys. Radium (7) 10, 10, 1939; Commun. 255b.
31. — et J. vanden Handel. Physica, 's-Grav. 6, 1034, 1939; Commun. 258b.
32. — et J. vanden Handel. Commun. 259d (nog niet verschenen).
— Zie: H. A. Kramers, enz.
33. H. Bethe. Ann. Physik. V, 3, 133, 1929.
34. E. Bichat. J. Phys. (1) 9, 275, 1880.
35. D. M. Bose. Z. Phys. 43, 864, 1927.
36. H. B. G. Casimir, W. J. de Haas and D. de Klerk. Physica, 's-Grav. 6, 241, 1939; Commun. 256a.
37. —, W. J. de Haas and D. de Klerk. Physica, 's-Grav. 6, 365, 1939; Commun. 256c.
38. J. Dorfmann. Z. Phys. 17, 98, 1923.
39. P. Ehrenfest. Commun., suppl. 44b.
40. R. A. Fereday and E. C. Wiersma. Physica, 's-Grav. 2, 575, 1935; Commun. 237a.
41. Simon Freed. Phys. Rev. (2) 38, 2122, 1931; Commun. 222a.
42. W. F. Giaque. J. Amer. chem. Soc. 49, 1864, 1927.
43. C. J. Gorter and W. J. de Haas. Proc. Acad. Amsterdam 34, 1243, 1931; Commun. 218b.
44. —, W. J. de Haas and J. vanden Handel. Proc. Acad. Amsterdam 34, 1249, 1931; Commun. 218c.

45. C. J. Gorter, W. J. de Haas and J. vanden Handel. Proc. Acad. Amsterdam 34, 1254, 1931; Commun. 218*d*.
46. —, W. J. de Haas and J. vanden Handel. Proc. Acad. Amsterdam 36, 158, 1933; Commun. 222*d*.
47. —, W. J. de Haas and J. vanden Handel. Proc. Acad. Amsterdam 36, 168, 1933; Commun. 222*e*.
—, Zie: W. J. de Haas, enz..
—, Zie: E. C. Wiersma, enz..
48. W. J. de Haas and C. J. Gorter. Proc. Acad. Amsterdam 33, 676, 1930; Commun. 208*c*.
49. — and C. J. Gorter. Proc. Acad. Amsterdam 33, 949, 1930; Commun. 210*c*.
50. — et E. C. Wiersma. Rapp. et Commun. 6e Congrès internat. du Froid, Buenos Aires, 1932; Commun., suppl. 74*b*.
51. —, J. vanden Handel and C. J. Gorter. Phys. Rev. (2) 43, 81, 1933; Commun. 228*b*.
52. — et J. vanden Handel. Rapp. et Commun. 7e Congrès internat. du Froid, la Haye-Amsterdam, 1936; Commun., suppl. 81*b*.
53. — et B. H. Schultz. J. Phys. Radium (7) 10, 7, 1939; Commun. 255*a*.
54. — and B. H. Schultz. Physica, 's-Grav. 6, 481, 1939; Commun. 256*d*.
—, Zie: Jean Becquerel, enz..
—, Zie: H. B. G. Casimir, enz..
—, Zie: C. J. Gorter, enz..
55. J. vanden Handel and A. Siegert. Physica, 's-Grav. 4, 871, 1937; Commun. 249*e*.
56. —. Handelingen 26e Nederl. Nat. en Geneesk. Congres, 1937.
—, Zie: Jean Becquerel, enz..
—, Zie: C. J. Gorter, enz..
—, Zie: W. J. de Haas, enz..
57. M. H. Hebb and E. M. Purcell. J. chem. Phys. 5, 338, 1937.
—, Zie: J. H. Van Vleck, enz..
58. F. Hund. Z. Phys. 33, 855, 1925.
59. F. M. Jaeger. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 33, 343, 1914.
60. H. A. Jahn and E. Teller. Proc. roy. Soc., London 161, 220, 1937.
61. —. Proc. roy. Soc., London 164, 117, 1937.
H. Kamerlingh Onnes. Zie: H. R. Woltjer, enz..
62. J. A. A. Ketelaar. Physica, 's-Grav. 4, 619, 1937.
D. de Klerk. Zie: H. B. G. Casimir, enz..
63. H. A. Kramers. Proc. Acad. Amsterdam 32, 1176, 1929; Commun., suppl. 68*b*.
64. — et Jean Becquerel. Proc. Acad. Amsterdam 32, 1190, 1929; Commun., suppl. 68*c*.

65. H. A. Kramers. Proc. Acad. Amsterdam 33, 959, 1930.
66. —. Proc. Acad. Amsterdam 35, 1272, 1932.
67. —. Proc. Acad. Amsterdam 36, 17, 1933.
68. —. Leipziger Vorträge 43, 1933.
69. R. Ladenburg. Z. Phys. 46, 168, 1928.
70. O. Laporte und A. Sommerfeld. Z. Phys. 40, 333, 1926.
71. —. Z. Phys. 47, 761, 1928.
72. W. Lenz. Phys. Z. 21, 613, 1920.
73. J. C. G. Marignac. Ann. des Mines (5) 15, 272, 1859.
G. C. Nutting. Zie: F. H. Spedding, enz..
74. L. Onsager. J. Amer. chem. Soc. 58, 1486, 1936.
75. W. G. Penney and R. Schlapp. Phys. Rev. 41, 194, 1932.
— Zie: J. H. Van Vleck, enz..
E. M. Purcell. Zie: M. H. Hebb, enz..
R. Schlapp. Zie: W. G. Penney, enz..
76. B. H. Schultz. Physica, 's-Grav. 7, 413, 1940; Commun. 259*b*.
76*a*. —. Physica, 's-Grav. 6, 137, 1939; Commun. 253*d*.
— Zie: W. J. de Haas, enz..
— Zie: E. C. Wiersma, enz..
77. Mlle A. Serres. Dissertatie, Straatsburg, 1931.
78. A. Siegert. Physica, 's-Grav. 3, 85, 1936.
79. —. Physica, 's-Grav. 4, 138, 1937.
— Zie: J. van den Handel, enz..
A. Sommerfeld. Zie: O. Laporte, enz..
80. F. H. Spedding and G. C. Nutting. J. chem. Phys. 2, 421, 1934.
81. E. C. Stoner. Phil. Mag. 8, 250, 1929.
E. Teller. Zie: H. A. Jahn, enz..
82. J. H. Van Vleck and M. H. Hebb. Phys. Rev. 46, 17, 1934.
83. — and W. G. Penney. Phil. Mag. (7), 17, 961, 1934.
84. —. J. chem. Phys. 7, 61, 1939.
85. —. J. chem. Phys. 7, 72, 1939.
86. E. C. Wiersma and C. J. Gorter. Physica 12, 316, 1932; Commun.,
suppl. 73*c*.
87. — and B. H. Schultz. Physica 13, 171, 1933; Commun. 222*c*.
— Zie: R. A. Fereday, enz..
— Zie: W. J. de Haas, enz..
88. H. R. Woltjer and H. Kamerlingh Onnes. Amsterdam Akad.
Versl. Sept. 1923; Commun. 167*c*.
89. W. J. de Haas and E. C. Wiersma. Physica, 's-Grav. 2, 438, 1935;
Commun. 236*c*.
90. N. Kürti, P. Lainé, B. V. Rollin and F. Simon. C. R. Acad.
Sci., Paris 202, 1576, 1936.

The first part of the paper is devoted to a general
 introduction of the subject, and to a statement of the
 objects of the present inquiry. It is then divided into
 three parts, the first of which is devoted to a
 description of the general principles of the
 theory, and the second to a description of the
 particular principles of the theory. The third
 part is devoted to a description of the
 applications of the theory to the various
 cases which have been considered. The first
 part of the paper is devoted to a general
 introduction of the subject, and to a statement of the
 objects of the present inquiry. It is then divided into
 three parts, the first of which is devoted to a
 description of the general principles of the
 theory, and the second to a description of the
 particular principles of the theory. The third
 part is devoted to a description of the
 applications of the theory to the various
 cases which have been considered. The first
 part of the paper is devoted to a general
 introduction of the subject, and to a statement of the
 objects of the present inquiry. It is then divided into
 three parts, the first of which is devoted to a
 description of the general principles of the
 theory, and the second to a description of the
 particular principles of the theory. The third
 part is devoted to a description of the
 applications of the theory to the various
 cases which have been considered.

STELLINGEN

STELLINGEN

I.

Men moet verwachten, dat de susceptibiliteit van Ti^{+++} - en V^{+++} -zouten vrij sterk afhankelijk kan zijn van den druk.

II.

Het is gevaarlijk, uit oplossingen verkregen kristallen als volkomen gedefinieerde systemen op te vatten.

III.

Dat een glas, dat een praseodymzout bevatte, tot $1,5^{\circ}K$ een temperatuurafhankelijk paramagnetisme vertoonde, kan te wijten zijn aan een geheele of gedeeltelijke oxydatie van het Pr^{+++} tot Pr^{++++} .

Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden 244c.

IV.

Bij een systematisch onderzoek van de metamagnetische eigenschappen van een serie kristallen, die een veranderlijke concentratie aan $FeCO_3$ bevatten, kan men wellicht een indruk krijgen omtrent de wisselwerking van de magnetische ionen.

Zie o.a.: Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden 255b.

V.

Het is mogelijk, dat in het minimum van de lichtkromme van een eclipsvariabele een secundair maximum optreedt van meetbare sterkte.

VI.

Een systematisch onderzoek van de susceptibiliteit van een aantal Ti^{+++} - en V^{+++} -zouten zou zeer gewenscht zijn.

VII.

Metingen van de soortelijke warmte der in stelling VI genoemde zouten zouden nuttige inlichtingen omtrent de daar optredende niveausplitsingen kunnen geven.

VIII.

Bij de bepaling van de plaats van den optisch actieven absorptieband in α - $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ gebruiken Slack, Lageman en Underwood ten onrechte de formule: $n_\lambda \delta_\lambda = \frac{K\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_1^2)^2}$.

Phys. Rev. 54, 358, 1938.

IX.

De onderstelling, dat methaan onder normalen druk een omzettingpunt zou hebben in het temperatuurgebied van vloeibaar helium, is niet waarschijnlijk.

O. N. Trapeznikowa en G. A. Miljutin,
Nature 144, 632, 1939.

Klaus Clusius, L. Popp en A. Frank,
Physica 4, 1105, 1937.

X.

Wanneer een elastisch gebonden massapunt zich t. o. v. uitwendige krachten in een zadelpunt van den potentiaal bevindt, dan is er een grens aan te geven voor deze uitwendige krachten, beneden welke het punt in stabiel evenwicht is. Tengevolge hiervan is het mogelijk, met de in dit proefschrift beschreven balans behoorlijke metingen te doen.

XI.

Volgens de door Dunnington opgegeven waarden van de constanten moeten we, als alleen de grondtoestand van de ionen bezet is, de volgende aantallen magnetonen van Weiss vinden (de temperatuuronafhankelijke term is hierbij niet meegerekend):

Ce ⁺⁺⁺ 12,61	Tb ⁺⁺⁺ 48,32	Ti ⁺⁺⁺ en Cu ⁺⁺ 8,61
Pr ⁺⁺⁺ 17,79	Dy ⁺⁺⁺ 52,92	V ⁺⁺⁺ en Ni ⁺⁺ 14,06
Nd ⁺⁺⁺ 17,99	Ho ⁺⁺⁺ 52,73	Cr ⁺⁺⁺ en Co ⁺⁺ 19,25
Il ⁺⁺⁺ 13,34	Er ⁺⁺⁺ 47,63	Mn ⁺⁺⁺ en Fe ⁺⁺ 24,35
Sm ⁺⁺⁺ 4,20	Tu ⁺⁺⁺ 37,58	Fe ⁺⁺⁺ 29,41
Eu ⁺⁺⁺ 0,00	Yb ⁺⁺⁺ 22,55	
Gd ⁺⁺⁺ 39,46		

F. Dunnington, Rev. Mod. Phys. 11, 65, 1939.
C. J. Gorter, Nature 128, 68, 1931.

