

maart 1958

PARAMAGNETISCHE RELAXATIE  
BIJ LAGE TEMPERATUREN EN  
LAGE FREQUENTIES

L. C. VAN DER MAREL

Universiteit Leiden



1 481 140 5

BIBLIOTHEEK  
GORLAEUS LABORATORIA  
Postbus 9532  
2300 RA LEIDEN  
Tel.: 071 - 527 43 66 / 67

# PARAMAGNETISCHE RELAXATIE BIJ LAGE TEMPERATUREN EN LAGE FREQUENTIES

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN  
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-  
UNIVERSITEIT TE LEIDEN OP GEZAG VAN DE RECTOR-  
MAGNIFICUS Dr. S. E. DE JONGH, HOGLERAAR IN DE  
FACULTEIT DER GENEESKUNDE, PUBLIEK TE VERDEDI-  
GEN OP WOENSDAG 5 MAART 1958 TE 16 UUR

DOOR

LEENDERT CORNELIS VAN DER MAREL  
GEBOREN TE KATWIJK IN 1923





## VERZAMELDE

Tweede te volgen van de ziele van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde volgt hier enkele persoonlijke gegevens:

Na het doorlopen van de Chr. Huischool te Utrecht in 1940, werd ik toegelaten tot de Chr. H.B.S. (Hans Lugens) te Leiden, waar ik in 1942 het eindexamen B afligde.

In 1945 begon ik mijn studie in de Wis- en Natuurkunde aan de Rijksuniversiteit te Leiden, waar ik in juli 1947 het eerste eindexamen A deed. In juni 1947 werd mij een studietoelage van de R.N.S. toegekend. In ditzelfde jaar begon mijn werkzaamheden aan het Koninklijk Dutch Laboratory, waar ik, van korte tijd bij Dr. J. v.d. Mandel gewerkt te hebben, ingedeeld werd bij de afdeling theoretische wetenschappelijke. Tot 1948 heb ik hier, onder directe leiding van Dr. D. de Klerk, meegewerkt aan onderzoekingen met speciale aandacht en toezicht. Gedurende het jaar hierna verrichtte ik, onder leiding van Dr. G. Hill, verduidelijkingen van een aantal verduidelijkingen en tot 1949 mijn eindexamen met behulp van theoretische wetenschappelijke. Hiervoor werd ik onderscheiden met een onderscheiding door de Heeren G.J.C. Bole, L.E. Neerfjes en J. v.d. Broek.

De natuurwetenschappelijke voor mijn doctoraal examen, dat ik deed in december 1951, volgde ik bij mijne Prof. Dr. N.A. Brauer, Prof. Dr. A.D. Fokker en Dr. J. Kuyper en de natuurwetenschappelijke bij Prof. Dr. J. Broek.

Onder leiding van mijn promotor, Prof. Dr. G.J. Bortier, zijn de onderzoekingen op het gebied van de theoretische natuurwetenschappelijke voortgezet. Vooral met het onderzoek en bouwen van een nieuw opstelling, als met het verrichten en verwerken van de experimenten, heb ik veel hulp ontvangen van de Heer J. v.d. Broek, Dr. F.A.S. v.d. Berg heeft waardevolle adviezen betreffende de bouw van het electrolytisch gedeelte verschaft. Bovendien hebben de Heeren J.E. Sanders, N.E. Helgerhof en G.L.H.J. van der Bijl de bereiding en bezetting van de elektroden met behulp van de elektrolytische opstelling verricht van Prof. Dr. G.J. Bortier en ik op de Heer J. v.d. Berg de theoretische verduidelijking van een aantal van mijn onderzoekingen betaald.

Onder auspiciën 1952 heb ik tevens als leraar werkzaam aan het Chr. Lyceum te Delft. De natuurwetenschappelijke, die ik gehad heb in de jaren 1940 - 1945 van de rector van deze school, de Heer G.A. Jansen, zijn een belangrijke basis voor mijn verdere studie geweest.

*Ter herinnering aan mijn Vader*

*Aan mijn Moeder*

*Aan mijn Vrouw*

*Präsident Prof. Dr. G. J. Gorter*

Ter verkenning van zijn Vader  
van zijn Moeder  
van zijn Vrouw

## VOORWOORD

Teneinde te voldoen aan de wens van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde volgen hier enkele persoonlijke gegevens.

Na het doorlopen van de Chr. Muloschool te Katwijk in 1940, werd ik toegelaten tot de Chr. H.B.S. (thans Lyceum) te Leiden, waar ik in 1942 het eindexamen B aflegde.

In 1945 begon ik mijn studie in de Wis- en Natuurkunde aan de Rijksuniversiteit te Leiden, waar ik in juli 1947 het candidaatsexamen A deed. In juni 1947 werd mij een studieprijs van de B.P.M. toegekend. In ditzelfde jaar begonnen mijn werkzaamheden aan het Kamerlingh Onnes Laboratorium, waar ik, na korte tijd bij Dr J. v. d. Handel gewerkt te hebben, ingedeeld werd bij de afdeling: adiabatische ontmagnetisatie. Tot 1949 heb ik hier, onder directe leiding van Dr D. de Klerk, meegeholpen aan onderzoeken aan enkele aluinen en tuttonzouten. Gedurende één jaar hierna verrichtte ik, onder leiding van Dr D. Bijl, relaxatiemetingen aan een aantal verdunde aluinen en tot 1953 zijn soortelijke warmtemetingen, met behulp van paramagnetische aluinen gedaan. Hierbij werd ik achtereenvolgens geassisteerd door de Heren: G.J.C. Bots, L.B. Beentjes en J. v.d. Broek.

De natuurkundecolleges voor mijn doctoraalexamen, dat ik deed in december 1951, volgde ik bij wijlen Prof. Dr H.A. Kramers, Prof. Dr A.D. Fokker en Dr J. Korringa en de wiskundecolleges bij Prof. Dr J. Droste.

Onder leiding van mijn promotor, Prof. Dr C.J. Gorter, zijn de onderzoeken op het gebied van de  $\mu$ paramagnetische relaxatie voortgezet. Zowel met het ontwerpen en bouwen van een nieuwe opstelling, als met het verrichten en verwerken van de experimenten, heb ik veel hulp ontvangen van de Heer J. v.d. Broek. Ir F.A.W. v.d. Burg heeft waardevolle adviezen betreffende de bouw van het elektronisch gedeelte verschaft. Bovendien hebben de Heren J.B. Sanders, B.U. Felderhof en S.L.Th.J. van Agt bij de metingen en berekeningen geassisteerd.

Ondertussen zijn ook, in samenwerking met de Heer J.D. Wasscher susceptibiliteitsmetingen, gecombineerd met soortelijke warmtemetingen verricht aan  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en is op voorstel van Dr G.J. v.d. Berg de soortelijke weerstand van een éénkristal van goud met behulp van wervelstromen bepaald.

Sedert september 1952 ben ik tevens als leraar werkzaam aan het Chr. Lyceum te Delft. De wiskundelessen, die ik gehad heb in de jaren 1940 - 1942 van de rector van deze school, de Heer G.A. Janssen, zijn een belangrijke basis voor mijn verdere studie geweest.

De steun van de technische staf van het Kamerlingh Onnes Laboratorium, in het bijzonder van de Heren D. de Jong en A.R.B. Geritse, waren onontbeerlijk voor het welslagen van de experimenten.

# INHOUD

blz.

## INLEIDING

1

## HOOFDSTUK I

### De bepaling van de relaxatietijd met behulp van de thermodynamische theorie

Inleiding	6
Par. 1 Thermodynamische theorie	6
Par. 2 Paramagnetisch zout in een constant magnetisch veld met een daaraan evenwijdig magnetisch wisselveld	11
Par. 3 Bespreking van de dispersie- en absorptiekrommen	14
Par. 4 Verdeling van relaxatietijden	20
Par. 5 De theorie van Eisenstein	22

## HOOFDSTUK II

### Meetmethode en experimentele opstelling

Par. 1 Bepaling van $\chi' / \chi_0$ en $\chi'' / \chi_0$	30
Par. 2 Constructie van de verschillende spoelen	32
Par. 3 Het electronische gedeelte	35
Par. 4 Correctiebeschouwingen	42
Par. 5 Ballistische meetmethode	52

## HOOFDSTUK III

### Experimentele resultaten

Par. 1 Ballistische metingen en resultaten	54
Par. 2 Overzicht van de stoffen, waaraan relaxatiemetingen verricht zijn	59
Par. 3 De groep van ijzeraluinen	62
Par. 4 De mangaan-, chroom- en koperzouten	75
Par. 5 De mangaanammoniumtuttonzouten	78
Par. 6 De verdunde chroomaluminiumkaliumaluinen	82
Par. 7 De koperkaliumtuttonzouten	85

## HOOFDSTUK IV

### Bespreking van de resultaten

Par. 1 De dispersie- en absorptiekrommen	88
Par. 2 Inleidende beschouwing over de relaxatietijd	93
Par. 3 Overzicht van de berekening van Van Vleck over het thermisch evenwicht binnen het systeem van roosteroscillatoren	94



Par. 4	Kwalitatieve beschouwing over de warmteoverdracht van het LF-systeem naar rooster en bad	97
Par. 5	Vergelijking met de resultaten	98
Par. 6	De $b/C$ waarden	101
Par. 7	Enige slotopmerkingen	103

<b>SUMMARY</b>		106
----------------	--	-----

<b>LITERATUUR</b>		110
-------------------	--	-----

11	11	11
12	12	12
13	13	13
14	14	14
15	15	15
16	16	16
17	17	17
18	18	18
19	19	19
20	20	20
21	21	21
22	22	22
23	23	23
24	24	24
25	25	25
26	26	26
27	27	27
28	28	28
29	29	29
30	30	30
31	31	31
32	32	32
33	33	33
34	34	34
35	35	35
36	36	36
37	37	37
38	38	38
39	39	39
40	40	40
41	41	41
42	42	42
43	43	43
44	44	44
45	45	45
46	46	46
47	47	47
48	48	48
49	49	49
50	50	50
51	51	51
52	52	52
53	53	53
54	54	54
55	55	55
56	56	56
57	57	57
58	58	58
59	59	59
60	60	60
61	61	61
62	62	62
63	63	63
64	64	64
65	65	65
66	66	66
67	67	67
68	68	68
69	69	69
70	70	70
71	71	71
72	72	72
73	73	73
74	74	74
75	75	75
76	76	76
77	77	77
78	78	78
79	79	79
80	80	80
81	81	81
82	82	82
83	83	83
84	84	84
85	85	85
86	86	86
87	87	87
88	88	88
89	89	89
90	90	90
91	91	91
92	92	92
93	93	93
94	94	94
95	95	95
96	96	96
97	97	97
98	98	98
99	99	99
100	100	100

## INLEIDING

De eerste beschouwingen omtrent de instelling van het magnetisch moment van een paramagnetisch zout in een veranderend magnetisch veld zijn in 1920 gegeven door L e n z <sup>1)</sup> en E h r e n - f e s t <sup>2)</sup>. Op grond hiervan hebben B r e i t en K a m e r - l i n g h O n n e s <sup>3)</sup> getracht naloopverschijnselen in enkele zouten te bepalen met behulp van magnetische wisselvelden. De nauwkeurigheid van deze metingen was echter zodanig, dat geen conclusies getrokken konden worden aangaande het al of niet bestaan van relaxatie-effecten.

Reeds eerder hadden B e l z <sup>4)</sup> en F a l k e n b e r g <sup>5)</sup> soortgelijke experimenten verricht; hun bedoeling was echter een nieuwe methode te ontwikkelen voor het bepalen van magnetische susceptibiliteiten.

Naar aanleiding van het werk van D e b i j e <sup>6)</sup> en G i - a u q u e <sup>7)</sup> in 1926 en 1927, waarin wordt aangetoond, dat met behulp van adiabatische ontmagnetisatie extreem lage temperaturen verkregen kunnen worden, kwam het probleem betreffende het bestaan van paramagnetische relaxatieverschijnselen meer in de belangstelling te staan. Een paramagnetisch zout staat in contact met een koelvloeistof (in de regel vloeibaar helium van omstreeks 1° K) en bevindt zich tevens in een homogeen magnetisch veld. Het zout kan thermisch geïsoleerd worden van de koelvloeistof en door het verwijderen van het magnetisch veld treedt een afkoeling van het zout op. Hierbij is de vraag, hoe groot de insteltijd van het magnetisch moment van het zout zou zijn, indien het uitwendig magnetisch veld, waarin zich dit zout bevindt, zich wijzigt, dus belangrijk. Pogingen om deze insteltijd te bepalen uit de warmteontwikkeling, die zich voordoet in een paramagnetisch zout, dat, na adiabatische ontmagnetisatie, geplaatst is in een wisselend magnetisch veld, zijn ondernomen door M a c D o u g a l l en G i a u q u e in 1933 en 1935 <sup>8) 9)</sup>.

Omstreeks dezelfde tijd publiceerde W a l l e r <sup>10)</sup> de eerste theorie over paramagnetische relaxatieverschijnselen. Hierin wordt nagegaan, wat de gevolgen zijn van een elastische golf in het kristalrooster op de magnetische wisselwerking tussen de spins onderling. Volgens deze theorie is de relaxatietijd onafhankelijk van de temperatuur indien het zout zich bevindt in een uitwendig magnetisch veld, dat klein is t.o.v. het inwendige veld; bij hogere uitwendige velden wordt de wisselwerking tussen het kristalrooster en de spins belangrijk en is er wel tempera-

tuurafhankelijkheid. Het resultaat is, dat de relaxatietijd ongeveer 10 sec. zou zijn voor het geval de temperatuur in het vloeibare luchtgebied ligt en  $10^{11}/H^2$  sec ( $H$  is het uitwendige veld) bij vloeibare helium temperaturen.

H e i t l e r en T e l l e r <sup>11)</sup> (en F i e r z <sup>18)</sup>) breidden de theorie van W a l l e r uit door ook de invloed van het kristallijne elektrische veld op de spinniveaux in ogenschouw te nemen. Zij berekenden een insteltijd van omstreeks 100 sec bij  $T = 1^\circ$  K en  $H = 2000$  Oe.

Naar aanleiding van deze theoretische beschouwingen probeerden K u r t i, R o l l i n en S i m o n <sup>12)</sup> in 1936 de relaxatietijd  $\tau$  te meten met behulp van een ballistische galvanometer. De nauwkeurigheid van deze metingen was zodanig, dat alleen gezegd kon worden, dat  $\tau < 30$  sec was bij  $0,2^\circ$  K.

In hetzelfde jaar openden G o r t e r <sup>13)</sup> enerzijds en in 1938 D e H a a s en D u P r é <sup>14)</sup> anderzijds in Nederland een reeks van experimenten. Deze onderzoeken hadden dit gemeen, dat het paramagnetische zout geplaatst werd in een homogeen magnetisch veld  $H_c$  waarop gesuperponeerd een wisselend magnetisch veld met amplitude  $h$  die klein is t.o.v.  $H_c$ . Het onderscheid tussen beide groepen van experimenten ligt in de toegepaste frequentie van het wisselende veld. G o r t e r en medewerkers gebruikten oorspronkelijk frequenties van ongeveer  $10^7$  Hz later uitgebreid van  $10^5$  tot  $10^8$  Hz en D e H a a s en D u P r é gebruikten frequenties van omstreeks 20 tot 400 Hz. Uit deze proeven bleek, dat, in overeenstemming met hetgeen reeds door W a l l e r voorspeld was, er verschillende soorten relaxatiemechanismen bestaan, nl.

- 1e. de spin-spin relaxatie en
- 2e. de spin-rooster relaxatie.

Wordt het paramagnetische zout beschouwd als te bestaan uit twee systemen, het systeem dat verantwoordelijk is voor het magnetisch gedrag van het zout, het spinsysteem, en het systeem van roostertrillingen: het roostersysteem, dan zal, bij een storing van het evenwicht in het spinsysteem een zekere tijd nodig zijn, voordat het weer in thermodynamisch evenwicht is. Deze insteltijd hangt samen met de zgn. spinrelaxatietijd, welke onafhankelijk is van de temperatuur en van de orde van grootte van  $10^{-9}$  sec is. Een tweede relaxatiemechanisme zou zijn oorzaak vinden in het feit, dat, wanneer  $H_c$  van waarde verandert, het spinsysteem een andere temperatuur krijgt dan het roostersysteem. Door warmteuitwisseling kan dan weer een evenwicht tussen beide systemen ontstaan. De hierbij optredende relaxatietijd is sterk afhankelijk van de temperatuur; bij vloeibare luchttempe-



raturen kan deze in de buurt van  $10^{-6}$  sec liggen en in het vloeibare waterstof en helium gebied ligt deze waarde dan tussen ongeveer  $1/10$  en  $1/100$  sec. In het laatstgenoemde temperatuurgebied is het dus mogelijk beide relaxatiemechanismen volkomen gescheiden van elkaar te meten.

In dit proefschrift worden alleen enkele metingen besproken op het gebied van de spin-rooster relaxatie en wel in hoofdzaak bij zeer lage temperaturen. Zoals reeds vermeld is, werd voor het eerst met dergelijke onderzoeken begonnen door De Haas en Du Pré terwijl daarna Bijl, Kramers en Gorter<sup>15)</sup> hun onderzoeken voortzetten. De onderzochte zouten waren aluinen en tuttonzouten van de elementen van de ijzergroep. Bij de gebruikelijke interpretatie van de resultaten van deze metingen wordt o.a. aangenomen, dat de soortelijke warmte van het roostersysteem oneindig groot is, hetgeen te verwezenlijken zou zijn door het paramagnetisch zout in direct contact met de vloeistof te brengen.

Met behulp van de in hoofdstuk I te bespreken thermodynamische theorie van Casimir en Du Pré<sup>16)</sup> zou dan de relaxatietijd uit de metingen afgeleid kunnen worden. De aldus gevonden relaxatietijden zijn veel kleiner dan die, welke volgen uit de zojuist genoemde theoretische beschouwingen. Verondersteld is daarom, dat de spin-baankoppeling, die tot nog toe buiten beschouwing gelaten was, van invloed zou kunnen zijn.

Deze is onderzocht door Kronig<sup>17)</sup> en Van Vleck<sup>19)</sup> en de relaxatietijden, die uit deze theoretische onderzoeken geschat kunnen worden, zijn van dezelfde grootte-orde als de experimenteel gevonden waarden.

Toch zijn er nog belangrijke afwijkingen. Alle theorieën hebben nl. tot gemeenschappelijk resultaat, dat de relaxatietijd  $\tau$  evenredig is met  $1/T$  en bij vloeibare helium temperaturen is volgens Van Vleck  $\frac{\partial \tau}{\partial H_c} < 0$ . Experimenteel wordt echter

gevonden, dat  $\tau \sim T^{-2}$  tot  $T^{-\frac{5}{2}}$  en bij niet verdunde zouten is

$\frac{\partial \tau}{\partial H_c} > 0$ . Dit laatste feit is voor Temperley<sup>20)</sup> aanlei-

ding geweest om de theorie van Heitler en Teller uit te breiden door aan te nemen, dat meerdere spins tegelijkertijd om kunnen klappen. De waarschijnlijkheid voor het optreden van dergelijke overgangen is volgens deze beschouwing evenredig met  $M^2/U^2$ , waarin  $M$  de wisselwerkingsenergie is tussen de spins en  $U$  de splitsing der energieniveaux. Bij redelijk grote  $H_c$  wordt  $U$  groter, tengevolge hiervan zal de relaxatietijd de

neiging hebben groter te worden. Indien de magnetische wisselwerking groot genoeg is, zal deze neiging tot toeneming een grotere invloed hebben dan de afnemende tengevolge van enkelvoudige overgangen en is dus, in overeenstemming met het experimentele gedrag van niet verdunde zouten,  $\frac{\partial \tau}{\partial H_c} > 0$ .

Een steun voor zijn theorie vindt *Temperley* tevens in de resultaten van de onderzoeken van *Bijl*<sup>21)</sup> op 1 : 13 verdund  $KAlCr$  aluin waar gevonden is, dat  $\tau$  met toenemend veld afneemt. Hier is de magnetische wisselwerking zo klein, dat het zgn. clustereffect niet kan optreden.

Om de volgende redenen zijn de onderzoeken op het gebied van de paramagnetische relaxatie op het Kamerlingh Onnes laboratorium voortgezet:

- a) volgens *Van Vleck*<sup>22)</sup> is de waarschijnlijkheid voor het optreden van gelijktijdige overgangen te gering om de grootte van de relaxatietijd te beïnvloeden;
- b) tegenover de bovenvermelde experimentele resultaten staan die van *Eschenfelder* en *Weidner*<sup>23)</sup>, die in 1953, met behulp van paramagnetische resonantie in staat zijn geweest zowel de spinrelaxatietijd als de spinrooster relaxatietijd te bepalen. Voor enkele verdunde aluinen (dat zijn dus aluinen waarin een deel der magnetische ionen door niet magnetische ionen vervangen is) vonden zij waarden voor de spin-rooster relaxatietijd, die onafhankelijk zijn van de concentratie der magnetische ionen, terwijl, in overeenstemming met verschillende reeds vermelde theoretische beschouwingen,  $\tau \sim 1/T$  ( $\tau T = 5 \times 10^{-4}$  sec °K voor de verdunde  $FeAl$  aluinen voor de  $\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$  overgang bij een uitwendig veld van 3300 Oe en voor verdund  $CrAl$  aluin is  $\tau T = 3 \times 10^{-3}$  sec °K). De waarden, die zij vonden zijn aanzienlijk lager dan die, gevonden bij laagfrequent magnetische wisselvelden;
- c) een berekening van *Van Vleck*<sup>24)</sup> suggereert, dat het spinsysteem slechts in warmtecontact staat met een geringe fractie van de roosteroscillatoren met het gevolg dat de evenwichtinstelling tussen spinsysteem en bad slechts plaats vindt via een smalle band van roostertrillingen. Een gevolg hiervan is dat  $\tau$  afhankelijk zou moeten zijn van de korrelgrootte van het zout en van het warmtecontact met het bad. Ter nadere toelichting zij vermeld, dat uit de redenen, genoemd onder b) en c) reeds het vermoeden gewekt wordt, dat het relaxatieverschijnsel, dat wordt waargenomen, veroorzaakt wordt door een soort warmtegeleidingsmechanisme in het rooster en niet door spin-rooster overgangen. De reden, vermeld in a), staat niet in



verband met b) en c). Ondanks dat was het wel gewenst, om, voor het geval c) zou komen te vervallen, meerdere gegevens te hebben van verdunde zouten. Een aantal experimenten zijn daarom ver- richt aan een serie verdunde  $\text{FeAlNH}_4$  en  $\text{CrAlK}$  aluinen en verdun- de  $\text{MnZnNH}_4$  en  $\text{CuZnK}$  tutton zouten.

De in c) vermelde berekening van V a n V l e c k is de aan- leiding geweest, dat tevens enkele ijzeraluinen onderzocht zijn, die in verschillende omstandigheden verkeerden wat betreft het warmtecontact met het bad. De resultaten van de experimenten worden weergegeven in hoofdstuk III.

Omdat de magnetische effecten in verdunde zouten zwak zijn en reeds gebleken was (B i j l <sup>25</sup>), dat de relaxatietijden hier lang zijn, is een gevoelig versterkersysteem gebouwd, waarmee het mogelijk was om relaxatietijden tot ongeveer  $\frac{1}{2}$  sec maximaal te bepalen. De versterkingsfactor is zodanig opgevoerd, dat goe- de resultaten bij 1 : 61 verdund ijzer-aluin verkregen konden worden.

Het gehele experimentele gedeelte wordt besproken in hoofd- stuk II.

In hoofdstuk IV worden de resultaten vergeleken met die van de verschillende recente theoretische onderzoeken op het gebied van de paramagnetische relaxatie.

## HOOFDSTUK I

### DE BEPALING VAN DE RELAXATIETIJD MET BEHULP VAN DE THERMODYNAMISCHE THEORIE

#### Inleiding

Om het begrip relaxatietijd in te voeren, zou uitgegaan kunnen worden van de volgende vereenvoudigde voorstelling. In een constant magnetisch veld  $H_c$  zij de magnetisatie van een paramagnetisch zout:  $M_c = \chi_o H_c$ ; hierin is  $\chi_o$  de statische susceptibiliteit, die voor nagenoeg alle onderzochte zouten in goede benadering voldoet aan de wet van Curie  $\chi_o = C/T$ , waarin  $C$  de curieconstante is. Verandert het veld  $H_c$  in de loop van de tijd met  $\Delta H(t)$  en wordt aangenomen, dat de verandering  $\Delta M(t)$  van het magnetisch moment  $M$  evenredig is met het verschil van de waarde, die hoort bij de nieuwe situatie en de waarde die de magnetisatie in werkelijkheid heeft, dan geldt dus:

$$\frac{d \Delta M(t)}{dt} = 1/\tau \{ \chi_o \Delta H(t) - \Delta M(t) \} \quad (1)$$

Hierin, en in de volgende beschouwingen, wordt de grootheid  $\tau$ , die de dimensie heeft van een tijd, de relaxatietijd genoemd. Is de veldsterkte  $H_c$  tot aan het tijdstip  $t = 0$  constant en verkrijgt hierna de waarde  $H_c + \Delta H$  dan is de oplossing van deze vergelijking  $\Delta M(t) = \chi_o \Delta H (1 - e^{-t/\tau})$ . Volgens dit beeld is  $\Delta M(t) = 0$  direct na de verandering van het uitwendige veld, echter kan aangetoond worden, dat bij paramagnetische zouten niet aan (1) voldaan is.

#### Par. 1. Thermodynamische theorie

Een uitvoerige behandeling van de theorie van Casimir en Dupré<sup>16)</sup> wordt gegeven in de proefschriften van Broer<sup>26)</sup> en Bijl<sup>25)</sup>. De discussie van enkele veronderstellingen in de theorie wordt daarom hier achterwege gelaten. De basis, waarop deze theorie rust is, dat het paramagnetisch zout beschouwd kan worden als te bestaan uit een aantal systemen, nl. het systeem, dat verantwoordelijk is voor de magnetische eigenschappen van het zout en het systeem van roostertril-

lingen: het roostersysteem. Dit laatste zal hier weer als twee gescheiden onderdelen beschouwd worden.

Wat betreft het eerste thermodynamische systeem geldt, dat de belangrijkste onderzochte zouten de zouten van de ionen van de ijzergroep zijn. Deze bezitten een niet volledige 3d schil, die dus een magnetisch moment veroorzaakt. De  $Fe^{+++}$  en  $Mn^{++}$  ionen hebben alleen een magnetisch spinmoment, de vrije  $Cr^{+++}$  en  $Cu^{++}$  ionen hebben zowel een spin als een baanmoment. De wisselwerking tussen het baanmoment en het inhomogeen electricch veld, veroorzaakt door het kristal, is echter zo groot, dat de koppeling tussen spin en baan nagenoeg volledig opgeheven wordt en het baanmoment van weinig invloed is. Het magnetisme van deze zouten wordt daarom hoofdzakelijk bepaald door het spinmoment en dat is de reden, dat het eerste thermodynamische systeem wel spinsysteem genoemd wordt.

In deze theorie wordt verder verondersteld, dat het spinsysteem zich steeds in thermodynamisch evenwicht bevindt, d.w.z. de tijd, die nodig is voor instelling van het evenwicht, is verwaarloosbaar klein. Daarom kan hieraan een spintemperatuur  $T_s$  toegekend worden.

In het nu volgende wordt afgeleid, op welke wijze het magnetisch moment zich wijzigt in de loop van de tijd, indien er veranderingen optreden in het uitwendige constante veld  $H_c$ , waarin het zout zich bevindt. Bij de reeds genoemde veronderstellingen worden daartoe de volgende gevoegd:

- a) het systeem van roosteroscillatoren bestaat uit een deel, dat in direct warmtecontact staat met het spinsysteem en het overblijvend gedeelte. Deze veronderstelling wordt ingevoerd naar aanleiding van de in de inleiding vermelde berekening van Van Vleck<sup>24)</sup>, waarin aangetoond wordt, dat slechts een geringe fractie van laagfrequent-oscillatoren (in het vervolg LF-systeem genoemd) warmte kan uitwisselen met het spinsysteem. Aan dit systeem wordt een temperatuur  $T_L^*$  toegekend en aan het resterend gedeelte van roosteroscillatoren (gewoon roostersysteem genoemd) een temperatuur  $T_L$ .
- b) is  $T_L^*$  groter dan  $T_s$ , dan zal van het LF naar het spinsysteem in een tijdsinterval  $dt$  een warmteoverdracht plaats vinden, die evenredig is met het temperatuurverschil:

$$dQ_I = a (T_L^* - T_s) dt \quad (2)$$

- c) indien  $T_L^* < T_L < T_o$  (waarbij  $T_o$  de temperatuur van de omringende koelvloeistof, het bad, is) dan is de energieoverdracht



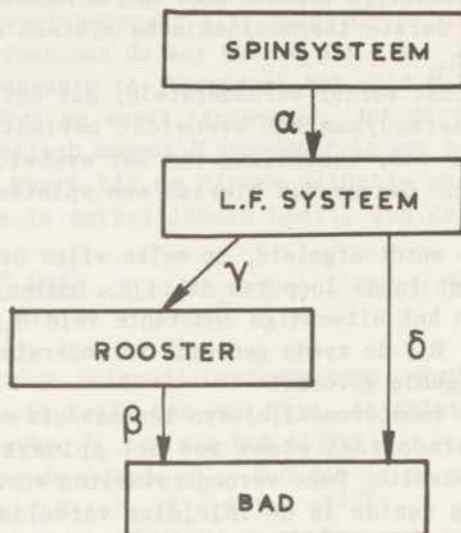
tussen rooster en LF-systeem, bad en LF-systeem en bad- en roostersysteem resp.:

$$\dot{Q}_{II} = \gamma (T_L - T_L^*) dt$$

$$\dot{Q}_{III} = \delta (T_o - T_L^*) dt$$

$$\dot{Q}_{IV} = \beta (T_o - T_L) dt$$

Schematisch wordt de onderverdeling van het zout in diverse systemen, met de verschillende warmteoverdrachten, weergegeven in fig. 1.



Blokschema van de koelvloeistof en het paramagnetisch zout, dat verdeeld verondersteld is in: het magnetische spinsysteem, het systeem van laagfrequent oscillatoren en het roostersysteem, met de energieoverdrachten tussen deze systemen onderling en met de koelvloeistof.

FIG. 1

Voor de warmtebalans van het rooster geldt nu:

$$\beta(T_o - T_L) - \gamma(T_L - T_L^*) = C_L' \frac{dT_L}{dt} \quad (3)$$

en voor die van het LF-systeem:

$$\gamma(T_L - T_L^*) + \delta(T_O - T_L^*) - \alpha(T_L^* - T_S) = C_L^* \frac{dT_L^*}{dt} \quad (4)$$

$C_L^*$  en  $C_L'$  zijn de soortelijke warmtes van resp. het LF en het roostersysteem. De eerste twee hoofdwetten van de thermodynamica kunnen worden toegepast op het proces (2). Uitgaande van:

$$dQ_I = TdS = dU + MdH$$

( $U$  is de spectroscopische energie van het spinsysteem) kan met behulp van de tweede hoofdwet worden afgeleid, dat

$$dQ_I = \alpha(T_L^* - T_S)dt = C_H \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_H dM + C_M \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_M dH \quad (5)$$

$C_H$  en  $C_M$  zijn de soortelijke warmten bij resp. constant magnetisch veld en constant magnetisch moment van het spinsysteem. Voor het geval dat de wet van Curie in goede benadering geldt en het veld niet zo groot is, dat verzadiging merkbaar is, kan afgeleid worden, dat  $C_H = C_M + CH^2/T^2$  en verder kan, door beschouwing van de elektrische, magnetische en exchangewisselwerking aangetoond worden, dat  $C_M = b/T^2$ . Hierbij is dus afgezien van de rooster soortelijke warmte. Verder geldt:

$$T_S - T_O = \left(\frac{\partial T_S}{\partial M}\right)_H dM + \left(\frac{\partial T_S}{\partial H}\right)_M dH \quad (6)$$

Eliminatie van  $T_S$ ,  $T_L^*$ ,  $T_L$  en  $T_O$  uit de vergelijkingen (3) t/m (6) levert tenslotte de betrekking:

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} = & \frac{1}{C_H} \frac{\alpha(\beta\gamma + \gamma\delta + \beta\delta)}{\beta\gamma + (\gamma + \beta)(\delta + \alpha)} (\chi_O \Delta H - \Delta M) - \\ & - \frac{1}{C_H} \frac{\alpha\gamma}{\beta\gamma + (\gamma + \beta)(\delta + \alpha)} C_L \frac{dT_L}{dt} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H - \\ & - \frac{1}{C_H} \frac{\alpha(\gamma + \beta)}{\beta\gamma + (\gamma + \beta)(\delta + \alpha)} C_L^* \frac{dT_L^*}{dt} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H + \chi_{ad} \frac{dH}{dt} \quad (7) \end{aligned}$$



Bij deze eliminatie is gebruik gemaakt van de relatie

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H &= - \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = - \chi_o \\ \text{en is gesteld:} \\ \chi_{ad} &= C_M/C_H \chi_o \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \chi_o \text{ is de} \\ \text{statische} \\ \text{susceptibi-} \\ \text{liteit in} \\ \text{veld } o. \end{array}$$

hier is weer verondersteld, dat geen verzadigingsverschijnselen optreden.

Met het invoeren van enkele vereenvoudigingen kan deze formule hanteerbaar gemaakt worden. Wordt bv. de berekening van  $V$  a n  $V$  l e c k, genoemd in a) buiten beschouwing gelaten, dan kan  $\gamma = \infty$  en  $\delta = 0$  genomen worden en gaat (7) over in:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{1}{C_H} \frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} (\chi_o \Delta H - \Delta M) - \frac{1}{C_H} \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \frac{dT_L}{dt} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H + \chi_{ad} \frac{dH}{dt} \quad (8)$$

waarin  $C_L$  de gehele rooster soortelijke warmte is.

Indien tevens uitgegaan wordt van de oorspronkelijke beschouwing van  $C$  a s i m i r e n  $D$  u P r é <sup>16)</sup>, waarin aangenomen wordt, dat de warmteoverdracht rooster-bad oneindig goed is, m.a.w.  $\beta = \infty$  en  $T_L = T_o$ , dan wordt voor (8) verkregen:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{\alpha}{C_H} (\chi_o \Delta H - \Delta M) + \chi_{ad} \frac{dH}{dt} \quad (9)$$

Deze formule onderscheidt zich van (1) door de term  $\chi_{ad} \frac{dH}{dt}$ .

Een gevolg hiervan is, dat, indien het veld  $H_c$  ten tijde  $t = 0$  verandert tot  $H_c + \Delta H$ , voor het magnetisch moment voor  $t > 0$  geldt:

$$\Delta M(t) = (\chi_o - \chi_{ad}) \Delta H (1 - e^{-t/\tau}) + \chi_{ad} \Delta H, \text{ waarin } \tau = C_H/\alpha;$$

dus is  $\Delta M(t)$  direct na verandering van  $H_c$  niet nul maar bedraagt instantaan  $\chi_{ad} \Delta H$ .

**Par. 2. Paramagnetisch zout in een constant magnetisch veld met een daaraan evenwijdig magnetisch wisselveld**

Beschouwen we nu het geval, dat het zout zich bevindt in een constant magnetisch veld  $H_c$ , waarop gesuperponeerd is een wisselend veld van de vorm  $dH = h e^{i\omega t}$ ; dus is  $H = H_c + h e^{i\omega t}$ ; hierbij is  $h$  klein t.o.v.  $H_c$  en heeft dezelfde richting als  $H_c$ . ( $\omega = 2\pi\nu$  en  $\nu$  is de frequentie van het wisselveld).

Met deze complexe schrijfwijze wordt bedoeld, dat de werkelijke waarde van de veldsterkte gelijk is aan het reële gedeelte van de opgeschreven complexe vorm.

Het gedrag van het zout in een dergelijk veld wordt beschreven met behulp van de differentiële susceptibiliteit, die gedefinieerd wordt als  $\chi = \frac{\Delta M}{\Delta H}$ . Daar het magnetisch moment i.h.a. niet

direct de waarde heeft, die behoort bij het zojuist veranderd veld, zal dus gelden:  $M = M_c + dM = M_c + m e^{i\omega(t - \phi)}$ ,  $M_c$  is de

waarde van het magnetisch moment behorend bij het veld  $H_c$ , dus  $M_c = \chi_0 H_c$ . De differentiële susceptibiliteit kan geschreven

worden in de vorm  $\chi = \frac{m}{h} e^{-i\phi}$ , welke gesplitst kan worden in een

reëel gedeelte  $\chi'$  en een imaginair deel  $-i\chi''$ , resp. de reële en imaginaire susceptibiliteit. Onmiddellijk is in te zien,

dat  $\chi' = \frac{m}{h} \cos\phi$  en  $\chi'' = \frac{m}{h} \sin\phi$ ; hierbij is  $m$  reëel.

Omdat het mogelijk is deze beide grootheden met vrij grote nauwkeurigheid experimenteel te bepalen, spelen zij een belangrijke rol in de bepaling van de relaxatietijd.

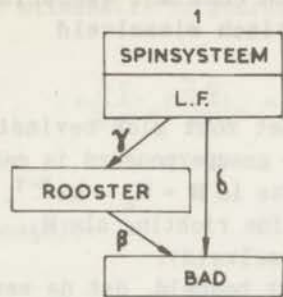
Alvorens hier nader op in te gaan, zal bekeken worden, wat de gevolgen zijn van het invoeren van een wisselveld op de grootheden in de uitdrukking (7). Het is duidelijk, dat bij niet te grote amplitude van het wisselveld ook  $T_L$  en  $T_L^*$  sinusvormige fluctuaties zullen vertonen om de evenwichtstemperatuur  $T_0$  dus:

$$T_L - T_0 = T_{Lo} e^{i\omega t} \quad \text{en} \quad T_L^* - T_0 = T_{Lo}^* e^{i\omega t},$$

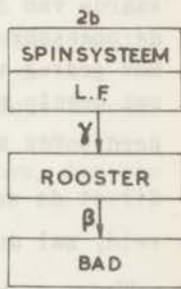
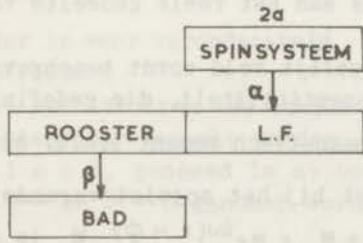
in dit geval zijn  $T_{Lo}$  en  $T_{Lo}^*$  complex.

Om de berekening iets te vereenvoudigen, wordt voor  $dM$  genomen  $dM = m e^{i\omega t}$ , waarbij  $m$  nu eveneens complex is.

Uit de vergelijkingen (3), (5) en (6) volgt:

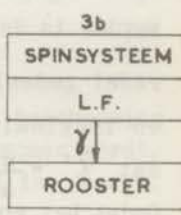
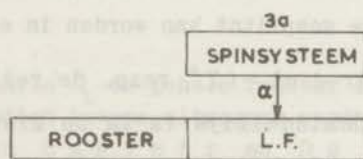


$$\left. \begin{aligned}
 1) \alpha = \infty \\
 \delta = 0 \\
 C_L^* = 0 \\
 X'/X_0 = 1 - F + F \frac{b^2(\beta + \gamma)^2 + \omega^2 C_H (C_H + \gamma)^2 \gamma^2 + C_L (b + \gamma^2)^2}{b^2(\beta + \gamma)^2 + (\gamma + \beta)^2 C_H^2 \omega^4 + \omega^2 (C_H^2 (\gamma + \beta)^4 + 2\gamma^2 (\gamma + \beta)^2 C_H C_L + C_L^2 (b + \gamma^2)^2)} \\
 X''/X_0 = F \frac{\omega C_H (\gamma + \beta) (b + \gamma^2) C_H^2 \omega^2 + (\gamma + \beta)^3 b}{b^2(\beta + \gamma)^2 + (\gamma + \beta)^2 C_H^2 \omega^4 + \omega^2 (C_H^2 (\gamma + \beta)^4 + 2\gamma^2 (\gamma + \beta)^2 C_H C_L + C_L^2 (b + \gamma^2)^2)}
 \end{aligned} \right\} (10)$$



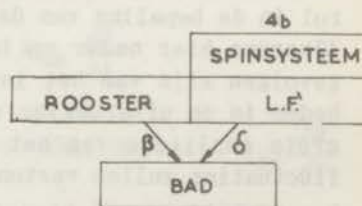
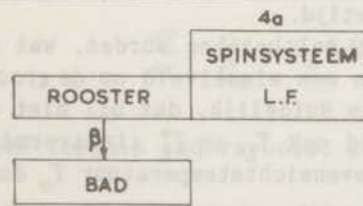
$$\left. \begin{aligned}
 2a) \gamma = \infty \\
 \delta = 0 \\
 C_L^* = 0 \\
 X'/X_0 = 1 - F + F \frac{a^2 \beta^2 + a^2 C_H (C_H + C_L) \omega^2}{(a\beta - C_H C_L \omega^2)^2 + \omega^2 (C_H (a + \beta) + a C_L)^2} \\
 X''/X_0 = F \frac{\omega (a C_H C_L^2 \omega^2 + a^2 (a + \beta) C_H)}{(a\beta - C_H C_L \omega^2)^2 + \omega^2 (C_H (a + \beta) + a C_L)^2}
 \end{aligned} \right\} (11)$$

2b)  $\alpha = \infty$   
 $\delta = 0$   
 $C_L^* = 0$  } zelfde formules als 2a) indien a door gamma wordt vervangen.



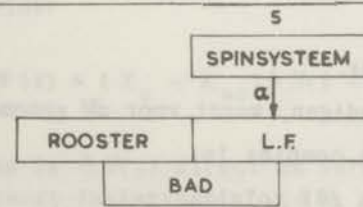
$$\left. \begin{aligned}
 3a) \gamma = \infty \\
 \delta = 0 \\
 \xi = 0 \\
 X'/X_0 = 1 - F + \frac{C_L}{C_H + C_L} \frac{F}{1 + \rho_1^2 \nu^2} \\
 X''/X_0 = \frac{C_L}{C_H + C_L} \frac{F \rho_1 \nu}{1 + \rho_1^2 \nu^2} \\
 \rho_1 = \rho \frac{C_L}{C_H + C_L} \\
 \rho = 2\pi \frac{C_H}{a}
 \end{aligned} \right\} (12)$$

3b)  $\alpha = \infty$   
 $\delta = 0$   
 $\xi = 0$   
 $C_L^* = 0$  } zelfde formules als 3a) indien alpha door gamma wordt vervangen.



$$\left. \begin{aligned}
 4a) \alpha = \infty \\
 \gamma = \infty \\
 \delta = 0 \\
 X'/X_0 = 1 - F_2 + \frac{F_2}{1 + \rho_2^2 \nu^2} \\
 X''/X_0 = \frac{F \rho_2 \nu}{1 + \rho_2^2 \nu^2} \\
 F_2 = \frac{C_H - C_L}{C_H + C_L} \\
 \rho_2 = \frac{2\pi (C_H + C_L)}{\beta}
 \end{aligned} \right\} (13)$$

4b)  $\alpha = \infty$   
 $\gamma = \infty$   
 $\delta \neq 0$  } zelfde formules als 4a) indien beta door beta + delta wordt vervangen.



$$\left. \begin{aligned}
 5) \gamma = \infty \\
 \beta = \infty \\
 X'/X_0 = 1 - F + \frac{F}{1 + \rho^2 \nu^2} \\
 X''/X_0 = \frac{F \rho \nu}{1 + \rho^2 \nu^2} \\
 F = \frac{C_H - C_L}{C_H} \\
 \rho = \frac{2\pi C_H}{a}
 \end{aligned} \right\} (14)$$

FIG. 2



$$T_{Lo}^* \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = m - \chi_o h + \frac{i\omega}{\alpha} (C_H m - \chi_o C_M h)$$

$$T_{Lo} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = \frac{\gamma \{ m - \chi_o h + \frac{i\omega}{\alpha} (C_H m - \chi_o C_M h) \}}{\beta + \gamma + i\omega C'_L}$$

en dit gesubstitueerd in (7):

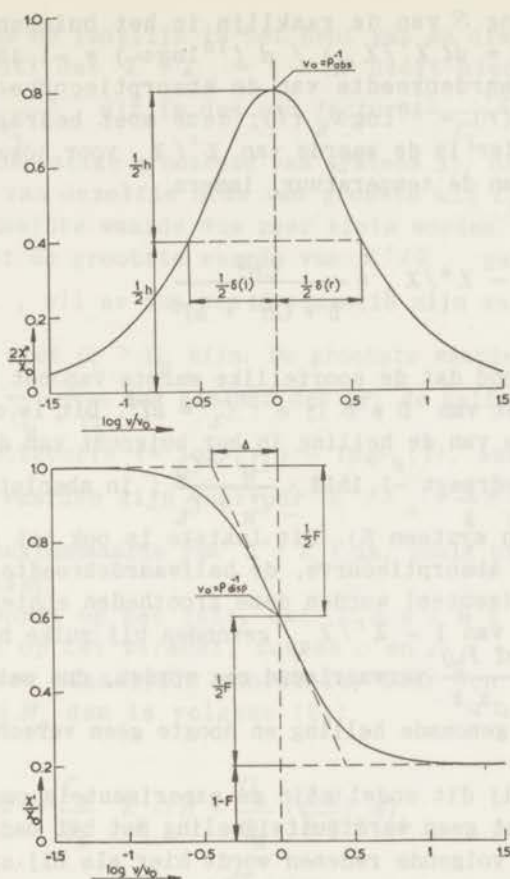
$$\chi / \chi_o = \frac{NC_M + \frac{ab}{i\omega} + \frac{\alpha\gamma^2 C'_L + i\omega\gamma^2 C'_L C_M}{\beta + \gamma + i\omega C'_L} + a(\gamma + \beta)C_L^* + i\omega(\gamma + \beta)C_L^* C_M}{NC_H + \frac{ab}{i\omega} + \frac{\alpha\gamma^2 C'_L + i\omega\gamma^2 C'_L C_H}{\beta + \gamma + i\omega C'_L} + a(\gamma + \beta)C_L^* + i\omega(\gamma + \beta)C_L^* C_H}$$

waarbij  $N = \beta\gamma + (\gamma + \beta)(\delta + \alpha)$  en  $b = \beta\gamma + \gamma\delta + \beta\delta$

Voor verschillende bijzondere gevallen is het mogelijk om op vrij eenvoudige wijze  $\chi / \chi_o$  te splitsen in het reële en imaginaire gedeelte  $\chi' / \chi_o$  resp.  $-i \chi'' / \chi_o$ . Voor een aantal modellen worden de formules voor  $\chi' / \chi_o$  en  $\chi'' / \chi_o$  hier gegeven. Schematisch wordt naast deze formules aangegeven op welke wijze het zout gesplitst gedacht is in verschillende thermodynamische systemen; in deze schema's zijn ook die warmteoverdrachtscoëfficiënten, die niet nul of oneindig groot zijn, gegeven (fig. 2).

### Par. 3. Bespreking van de dispersie en absorptiekrommen

Het is gebruikelijk bij een bepaalde  $H_c$  gemeten waarden  $\chi' / \chi_o$  en  $\chi'' / \chi_o$ , uit te zetten tegen  $10 \log \nu$  en de zo ontstane curven dispersie resp. absorptiecurven te noemen. Deze krommen zullen eerst voor geval 5) worden besproken; de experimentele resultaten zullen namelijk hiermede vergeleken worden. In fig. 3 is een voorbeeld gegeven voor  $F = 0,8$ . De absorptiecurve vertoont een maximum voor de frequentie  $\nu = \frac{1}{\rho}$ , de relaxatieparameter  $\rho$



Dispersie- en absorptiekrommen volgens de theorie  
van Casimir en Du Pre,  $F = 0,8$

FIG. 3

kan hieruit dus gemakkelijk worden bepaald. De waarde van het maximum is  $\frac{1}{2}F$ . De bijbehorende dispersiecurve heeft een buigpunt voor dezelfde waarde van de frequentie. In dit buigpunt is  $\chi'/\chi_0$  gelijk aan  $1 - \frac{1}{2}F$ ,  $F$  is hieruit te bepalen en onafhankelijk van de absorptiecurve kan  $\rho$  worden gevonden.

Om verder na te gaan in hoeverre systeem 5) overeenstemming heeft met de experimentele resultaten, kan gebruik gemaakt worden van:



- 1e. de helling  $S$  van de raaklijn in het buigpunt. Hiervoor geldt:  $S = d(\chi'/\chi_0) / d(10 \log \nu) = -1,1513 F$  en
- 2e. de halfwaardebreedte van de absorptiecurve:  $10 \log \nu_{\frac{1}{2}}(r) - 10 \log \nu_{\frac{1}{2}}(l)$ ; deze moet bedragen 1,1438.
- Systeem 4). Hier is de waarde van  $\chi'/\chi_0$  voor hoge frequenties afhankelijk van de temperatuur, immers:

$$1 - \chi'/\chi_0 = \frac{CH^2}{b + CH^2 + aT^5} \quad (15)$$

veronderstellend dat de soortelijke warmte van het rooster voldoet aan de wet van Debye:  $C_L = aT^3$ . Dit is ook het geval met de grootte van de helling in het buigpunt van de dispersiecurve. Deze bedraagt  $-1,1513 \times \frac{C_H - C_M}{C_H + C_L}$ ; in absolute waarde dus kleiner dan in systeem 5). Dit laatste is ook het geval met de hoogte van de absorptiecurve, de halfwaardebreedte is ook hier 1,1438. Experimenteel worden deze grootheden echter vergeleken met de waarde van  $1 - \chi'/\chi_0$ , gevonden bij zulke hoge frequenties, dat  $\frac{F \text{ (of } F_2)}{1 + \rho^2 \nu^2}$  verwaarloosd mag worden, dus met  $F_2 = \frac{C_H - C_M}{C_H + C_L}$  en dan vormen genoemde helling en hoogte geen verschilpunten met systeem 5.

Systeem 3). Bij dit model zijn de experimentele omstandigheden zo gekozen, dat geen warmteuitwisseling met het bad kan plaatsvinden. Om de volgende redenen wordt hier als bij systeem 5 uit de experimenten een grootte bepaald, die verband houdt met de relaxatietijd. Over het algemeen is het niet mogelijk de dispersiecurve over een voldoende groot frequentiegebied zo nauwkeurig op te meten, dat het buigpunt nauwkeurig bepaald kan worden. En verder weet men bij het experiment van te voren niet, met welk systeem men te maken zou kunnen hebben. In vele gevallen blijkt nu, dat de relaxatieparameter, bepaald uit de absorptie, een andere waarde heeft dan die, gevonden uit de dispersie. Ter onderscheid worden daarom hier de begrippen  $\rho_{\text{disp}}$  en  $\rho_{\text{abs}}$  ingevoerd, waarbij  $\rho_{\text{disp}}$  resp.  $\rho_{\text{abs}}$  de reciproke waarde is van de frequentie waarvoor  $\chi'/\chi_0 = 1 - \frac{1}{2}F$  en  $\chi''/\chi_0$  maximaal is. Het is gemakkelijk in te zien, dat

$$\rho_{\text{disp}} = \rho \frac{C_L}{\sqrt{C_L^2 - C_H^2}} > \rho_{\text{abs}} = \rho \frac{C_L}{C_H + C_L}$$

De helling van de raaklijn in het punt van de dispersiecurve, waarvoor geldt, dat  $\chi'/\chi_o = 1 - \frac{1}{2}F$  heeft hier de waarde:  $-1,1513 F \frac{C_L - C_H}{C_L}$ , dit is dus een factor  $\frac{C_L - C_H}{C_L}$  kleiner dan

bij de overeenkomstige grootte van systeem 5). Bij grote velden wordt  $C_H$  van dezelfde orde van grootte als  $C_L$  en moet de helling in absolute waarde dus zeer klein worden. Hierbij zij opgemerkt, dat de grootste waarde van  $\chi'/\chi_o$  gelijk is aan  $1 - F \frac{C_H}{C_H + C_L}$ , wil er dus een frequentie zijn waarvoor  $\chi'/\chi_o = 1 - \frac{1}{2}F$ , dan moet  $C_L > C_H$  zijn. De grootste waarde van  $\chi''/\chi_o$  wordt hier  $\frac{1}{2}F \frac{C_L}{C_H + C_L}$  dus kleiner dan  $\frac{1}{2}F$ ; de halfwaardebreedte van de absorptiecurve ( $= \log \nu_{\frac{1}{2}}(r) - \log \nu_{\frac{1}{2}}(l)$ , waarbij  $\nu_{\frac{1}{2}}(r)$  en  $\nu_{\frac{1}{2}}(l)$  die waarden zijn waarvoor  $\chi''/\chi_o = \frac{1}{4}F \frac{C_L}{C_H + C_L}$ , de helft van de maximumwaarde van  $\chi''/\chi_o$ ) is, zoals bij systeem 5, gelijk aan 1,1438.

Nog gewezen wordt op het feit, dat C a s i m i r <sup>27)</sup> reeds gewezen heeft op het verschil tussen  $\rho$  en  $\rho_1$ .

Indien  $\Delta H$  geen wisselveld voorstelt, maar een plotselinge wijziging van  $H_o$  dan is volgens (8):

$$\Delta M = \frac{C_M}{C_H} \chi_o \Delta H - \frac{C_L}{C_H} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dT_L$$

en 
$$\chi/\chi_o = \frac{C_M}{C_H} - \frac{1}{\chi_o} \frac{dT_L}{dH} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \quad (16)$$

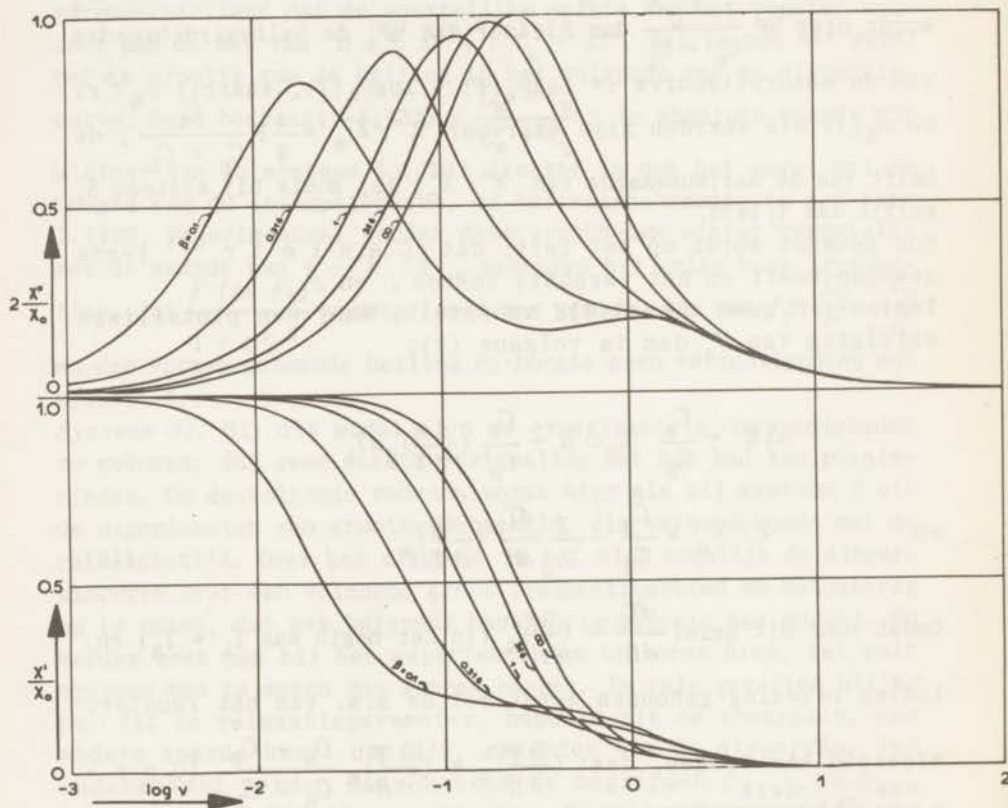
Omdat voor dit geval  $\frac{dT_L}{dH} = \left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_S$  (in het begin was  $T_L = T_S$ ) en,

indien rekening gehouden wordt met de s.w. van het rooster,

afgeleid kan worden, dat:  $\left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = \left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_M \frac{C_H - C_M}{C_H + C_L}$  (G o r t e r <sup>28)</sup>), geeft dit na substitutie in (16) tot resultaat:

$$\chi/\chi_o = \frac{C_M + C_L}{C_H + C_L} \quad (17)$$

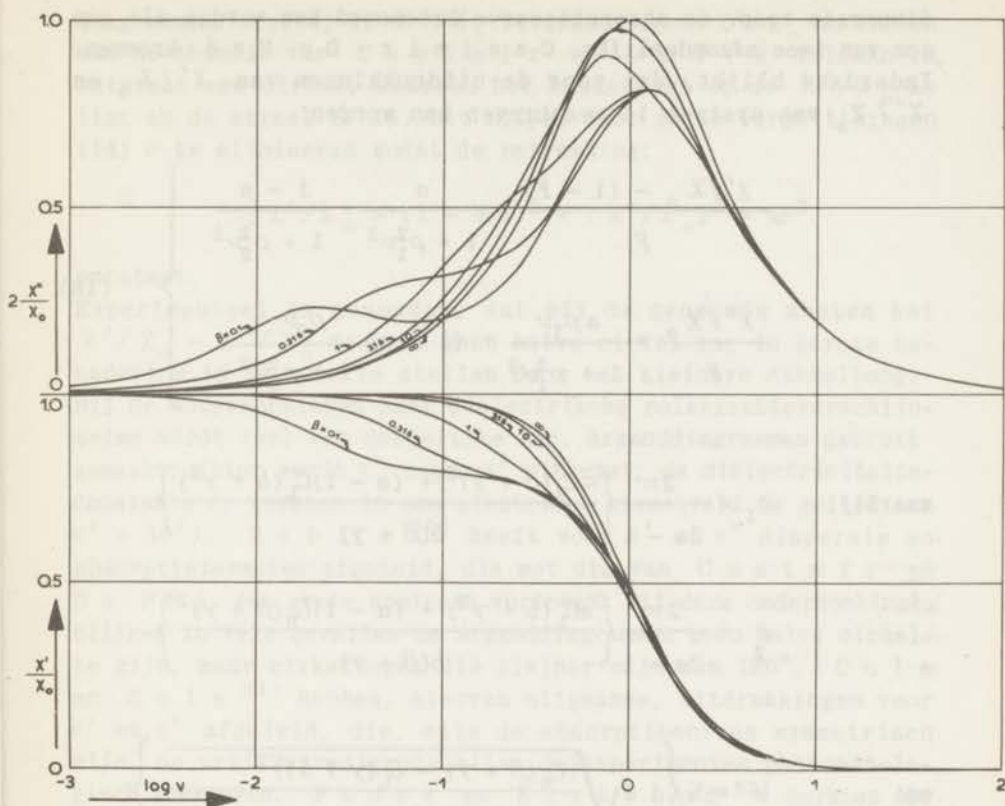
Deze relatie, die ook uit (12) afgeleid kan worden door  $\nu$  zeer klein te nemen, heeft het voordeel, dat  $\rho$  hierin niet voorkomt. Van de overblijvende gevallen 1) en 2) is het nog niet mogelijk gebleken een zodanige uitdrukking voor die frequenties te vinden, waarvoor  $\chi' / \chi_0 = 1 - \frac{1}{2}F$  en  $\chi'' / \chi_0$  maximaal is, dat hieruit algemene conclusies getrokken kunnen worden. Daarom zijn voor een aantal gevallen de dispersie en absorptiecurven berekend; zij worden weergegeven in de figuren 4 en 5.



Dispersie- en absorptiekrommen volgens systeem 2a

$$2\pi C_H = 4, \quad 2\pi C_L = 1, \quad \alpha = 1, \quad F = 1$$

FIG. 4



Dispersie- en absorptiekrommen volgens systeem 2a

$$2\pi C_H = 1, \quad 2\pi C_L = 4, \quad \alpha = 1, \quad F = 1$$

FIG. 5

De keuze van de verschillende, in de formules voorkomende, grootheden zijn bij deze figuren aangegeven. Belangwekkend is wel, dat hieruit blijkt, dat:

- 1) er een verschil kan bestaan tussen  $\rho_{\text{abs}}$  en  $\rho_{\text{disp}}$ ;
- 2) de absorptiecurven asymmetrisch kunnen zijn;
- 3) de helling  $S$  in absolute waarde kleiner kan zijn dan 1,1513F;
- 4) de hoogte van de absorptiecurve kleiner kan zijn dan  $\frac{1}{2}F$ ;
- 5) bij grotere verschillen tussen de verschillende warmteoverdrachtscoëfficiënten de absorptiecurve twee maxima heeft.

Dit laatste punt geeft de suggestie, dat, althans formeel, de



dispersie resp. de absorptiecurve beschouwd kan worden als een som van twee afzonderlijke C a s i m i r - D u P r é krommen. Inderdaad blijkt, dat voor de uitdrukkingen van  $\chi'/\chi_0$  en  $\chi''/\chi_0$  van systeem 1) geschreven kan worden:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\chi'/\chi_0 - (1 - F)}{F} &= \frac{a}{1 + \rho_1^2 \nu^2} + \frac{1 - a}{1 + \rho_2^2 \nu^2} \\ \frac{\chi''/\chi_0}{F} &= \frac{a \rho_1 \nu}{1 + \rho_1^2 \nu^2} + (1 - a) \frac{\rho_2 \nu}{1 + \rho_2^2 \nu^2} \end{aligned} \right\} (18)$$

waarbij: 
$$\rho_1 = \frac{2\pi}{2a - 1} \left\{ \frac{a C_H (\beta + \gamma)^2 + (a - 1) C_L (b + \gamma^2)}{b(\beta + \gamma)} \right\}$$

$$\rho_2 = \frac{2\pi}{2a - 1} \left\{ \frac{a C_L (b + \gamma^2) + (a - 1) C_H (\beta + \gamma)^2}{b(\beta + \gamma)} \right\}$$

en: 
$$a = \frac{1}{2} \left\{ 1 \pm \sqrt{\frac{\{C_H (\beta + \gamma) - C_L (\gamma + \delta)\}^2}{\{C_H (\beta + \gamma) - C_L (\gamma + \delta)\}^2 + 4\gamma^2 C_H C_L}} \right\}$$

Voor  $\chi'/\chi_0$  en  $\chi''/\chi_0$ , behorende bij de systemen 2) kunnen analoge formules, die direct uit de voorgaande volgen, opgesteld worden en die minder ingewikkeld zijn.

#### Par. 4. Verdeling van relaxatietijden

In de vorige paragraaf is een aantal modellen beschouwd, die min of meer een fysische basis hebben en waarvan de dispersie en absorptiecurven afwijkingen vertonen van de overeenkomstige curven, die volgen uit de oorspronkelijke thermodynamische theorie van C a s i m i r en D u P r é <sup>16)</sup>. Dat er inderdaad afwijkingen zijn, blijkt uit experimenten van K r a m e r s, B i j l en G o r t e r <sup>15)</sup> op een aantal ijzer- en chroomalunen. Om deze aan te tonen hebben C a s i m i r, B i j l en D u P r é <sup>25) 29)</sup> gebruik gemaakt van de zgn.  $\chi'/\chi_0 - \chi''/\chi_0$

diagrammen. Hierbij is  $\chi''/\chi_0$  uitgezet tegen  $\chi'/\chi_0$  en indien aan de theorie van C a s i m i r en D u P r é voldaan is, ontstaat een cirkel, waarvan het middelpunt op de  $\chi'/\chi_0$  as ligt en de straal  $\frac{1}{2}F$  is. Dit blijkt door in de vergelijkingen (14)  $\nu$  te elimineren zodat de betrekking:

$$\left\{ \chi'/\chi_0 - (1 - \frac{1}{2}F) \right\}^2 + (\chi''/\chi_0)^2 = \frac{1}{4}F^2$$

ontstaat.

Experimenteel is gevonden, dat bij de genoemde zouten het  $\chi'/\chi_0 - \chi''/\chi_0$  diagram geen halve cirkel is; in eerste benadering is ze voor te stellen door een kleinere cirkelboog. Bij de onderzoeken naar diëlectrische polarisatieverschijnselen wordt veel van dergelijke zgn. Arganddiagrammen gebruik gemaakt; (hier wordt  $\epsilon''$  tegen  $\epsilon'$  uitgezet; de diëlectriciteitsconstante  $\epsilon$ , gemeten in een electrisch wisselveld is gelijk aan  $\epsilon' - i\epsilon''$ ). D e b i j e <sup>30)</sup> heeft voor  $\epsilon'$  en  $\epsilon''$  dispersie en absorptieformules afgeleid, die met die van C a s i m i r en D u P r é een grote analogie vertonen. Bij deze onderzoeken blijken in vele gevallen de Arganddiagrammen geen halve cirkels te zijn, maar cirkelbogen die kleiner zijn dan  $180^\circ$ . C o l e en C o l e <sup>31)</sup> hebben, hiervan uitgaande, uitdrukkingen voor  $\epsilon'$  en  $\epsilon''$  afgeleid, die, mits de absorptiecurven symmetrisch zijn, op vrij bevredigende wijze de experimenten phenomenologisch weergeven. F u o s s en K i r k w o o d <sup>32)</sup> merkten op, dat deze formulering identiek is met het aannemen van een continue verdeling van relaxatietijden; zij hebben tevens een methode aangegeven, hoe die relaxatietijdenverdeling te berekenen is uit de absorptiecurve. Een moeilijkheid hierbij echter is, dat de gemeten absorptiecurve analytisch weergegeven moet worden. Dit laatste is mogelijk gebleken voor het geval de absorptiecurve een as van symmetrie heeft evenwijdig met de  $\chi''/\chi_0$  as; voor het niet symmetrische geval is nog geen oplossing gevonden. Het resultaat, waartoe F u o s s en K i r k w o o d komen is, toegepast voor de paramagnetische relaxatie, dat

$$G(s)ds = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin\gamma\pi}{\cosh(1-\gamma)s - \cos\gamma\pi} ds,$$

waarbij  $\gamma\pi$  gelijk is aan de grootte van de middelpuntshoek, staande op de cirkelboog en  $s = \log(\rho/\rho_{gem})$ ,  $\rho_{gem}$  = de gemiddelde  $\rho$ , waarvoor tevens geldt, dat  $G(s)$  hiervoor een maximum heeft.

Bij de interpretatie van de experimentele resultaten kan het

nuttig zijn ook de dispersie- en absorptiecurves te kennen, die behoren bij andere verdelingsfuncties. Voor een aantal gevallen worden deze hier daarom weergegeven. Gesteld is:

$$\left. \begin{aligned} \chi' / \chi_0 &= 1 - F + F \int_{\rho_1}^{\rho_2} \frac{f(\rho) d\rho}{1 + \rho^2 \nu^2} \\ \chi'' / \chi_0 &= F \int_{\rho_1}^{\rho_2} \frac{f(\rho) \rho \nu d\rho}{1 + \rho^2 \nu^2} \end{aligned} \right\} (19)$$

waar  $f(\rho)$  de kans is, dat een relaxatieparameter aanwezig is, waarvan de grootte gelegen is tussen  $\rho$  en  $\rho + d\rho$ ;  $f(\rho)$  moet voldoen aan  $\int_{\rho_1}^{\rho_2} f(\rho) d\rho = 1$ . In bovengenoemde verdelingsfunctie van Fuoss en Kirkwood is deze kans gelijk aan  $\frac{1}{\rho} G(s) ds$ . In de hierbij gegeven figuren is  $F = 1$  genomen; de verdelingsfuncties zijn bij de bijbehorende figuren gegeven. Zo voldoen de dispersie- en absorptiecurves van fig. 6 aan:

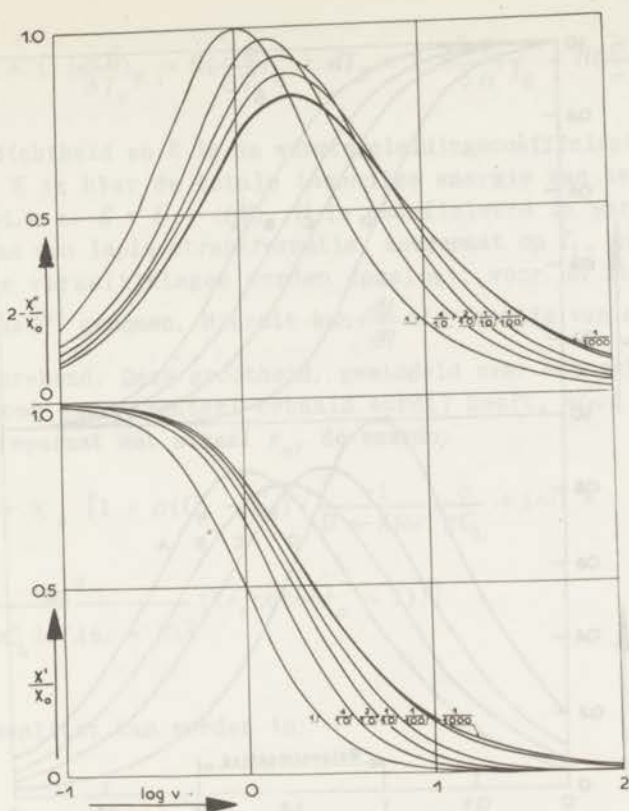
$$\left. \begin{aligned} \chi' / \chi_0 &= 1 - F + \frac{aF}{\nu} (bgtg \rho_2 \nu - bgtg \rho_1 \nu) \\ 2 \chi'' / \chi_0 &= \frac{aF}{\nu} \ln \frac{1 + \rho_2^2 \nu^2}{1 + \rho_1^2 \nu^2} \end{aligned} \right\} a = \frac{1}{\rho_2 - \rho_1}$$

Uit deze figuren blijkt, dat dezelfde afwijkingen van de curves van Casimir en DuPré kunnen optreden, als reeds vermeld is in de eerste vier punten van de voorgaande par. 3. Een onbevredigend element in zulk een beschouwing is echter, dat er geen eenvoudige fysische voorstelling aan verbonden kan worden; dit is evenmin het geval met de beschouwingen van Cole en Cole en van Fuoss en Kirkwood.

#### Par. 5. De theorie van Eisenstein

In de verschillende modellen, die behandeld zijn in de paragrafen 2 en 3 is geen ruimtelijke scheiding tussen de verschillende thermodynamische systemen aangenomen, zodat alle punten van het zout in dezelfde omstandigheden verkeren. Dit is echter voor het





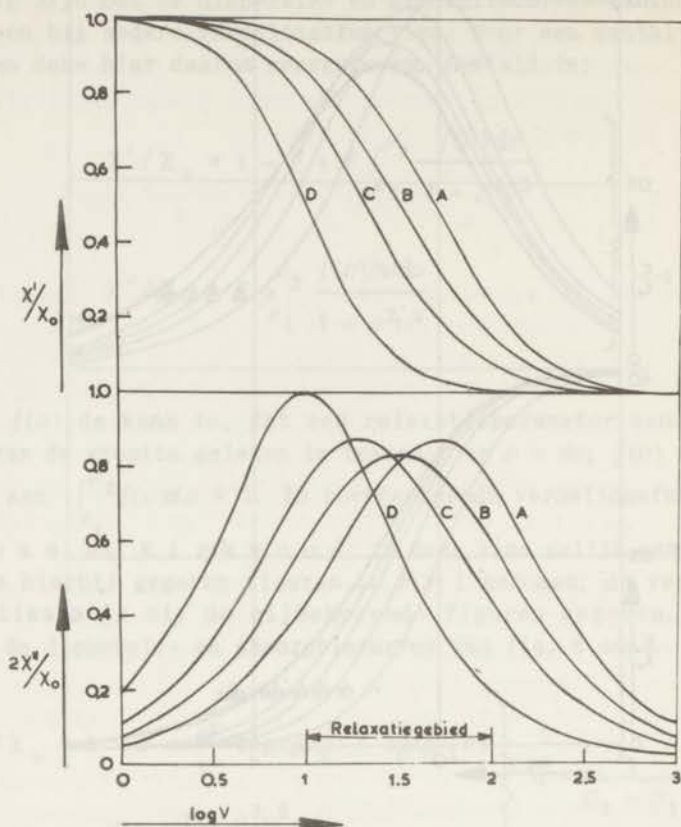
Dispersie- en absorptiekrommen volgens formules (19)  
 met  $f(\rho) = \text{const.}$ ;  $\rho_1 = 1/1000, 1/100, 1/10, 2/10,$   
 $4/10$  en  $1$  sec;  $\rho_2 = 1$  sec.

FIG. 6

bad ten opzichte van de andere systemen veelal niet gerechtvaardigd, zodat in de andere systemen ruimtelijke temperatuurgradiënten op kunnen treden, welke tot warmtestromen aanleiding kunnen geven.

Eisenstein<sup>33)</sup> heeft berekend wat de gevolgen van deze warmtestromen zijn voor een model, dat enigszins vergeleken kan worden met systeem 2a van par. 2, echter met dien verstande, dat niet gesproken kan worden van een rooster, resp. spintemperatuur, die in elk punt van het zout dezelfde waarde heeft. Zeer in het kort wordt deze berekening hier weergegeven. De warmte-





Dispersie- en absorptiekrommen volgens formules (19)

- A)  $f(\rho) = a/\rho^2$   
 B)  $f(\rho) = a/\rho$        $\rho_1 = 10$  msec  
 C)  $f(\rho) = a$        $\rho_2 = 100$  msec  
 D) C.D. kromme;  $\rho = 1/10$  sec.

FIG. 7

balans voor elk volume-element van het zout kan geschreven worden als volgt:

$$\rho C_L \frac{\partial T_L}{\partial t} = K \nabla^2 T_L + Q(x, y, z, t)$$

waar  $Q(x, y, z, t) = \alpha(T_S - T_L) = \alpha\theta$  terwijl  $\dot{Q} = dE - HdM =$

$$= -\alpha \theta dt = \left\{ \left( \frac{\partial E}{\partial T_S} \right)_H - H \left( \frac{\partial M}{\partial T_S} \right)_H \right\} dT_S + \left\{ \left( \frac{\partial E}{\partial H} \right)_{T_S} - H \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_{T_S} \right\} dH;$$

$\rho$  is de dichtheid en  $K$  is de warmtegeleidingscoëfficiënt van het rooster;  $E$  is hier de totale inwendige energie van het spin-systeem d.w.z.  $E = U - (HM)$ ,  $U$  is gedefinieerd in par. 1. Met behulp van een laplacetransformatie, toegepast op  $T_L$ , kan  $T_L$  uit deze twee vergelijkingen worden opgelost; voor  $dH$  is een wisselveld  $he^{i\omega t}$  genomen. Hieruit kan  $\frac{dM}{dH}$  als functie van de plaats

worden berekend. Deze grootheid, gemiddeld over het gehele zout (en die ook experimenteel bepaald wordt) heeft, voor een bolvormig preparaat met straal  $r_0$ , de waarde:

$$\frac{dM}{dH} = \chi = \chi_0 \left[ 1 + \rho(C_H - C_M) \left\{ \frac{-1}{B + Ai\omega} \left( \frac{\alpha}{\rho C_L} + i\omega \right) + \frac{3\alpha^2 \kappa}{r_0^2 \rho C_L i\omega (Ai\omega + B)^2} (\lambda r_0 \coth \lambda r_0 - 1) \right\} \right]$$

welke gesplitst kan worden in:

$$\left. \begin{aligned} \chi' / \chi_0 &= 1 - F + \frac{C_L}{C_H + C_L} \frac{F}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{3FC_H C_L}{(C_H + C_L)^2} \frac{\kappa}{r_0^2} \left\{ \frac{2\omega\tau_1 + b(1 - \omega^2 \tau_1^2) - 2a\omega\tau_1}{\omega(1 + \omega^2 \tau_1^2)^2} \right\} \\ \chi'' / \chi_0 &= \frac{C_L}{C_H + C_L} \frac{F\omega\tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{3FC_H C_L}{(C_H + C_L)^2} \frac{\kappa}{r_0^2} \left\{ \frac{2b\omega\tau_1 + a(1 - \omega^2 \tau_1^2) + \omega^2 \tau_1^2 - 1}{\omega(1 + \omega^2 \tau_1^2)^2} \right\} \end{aligned} \right\} (20)$$

waarbij:

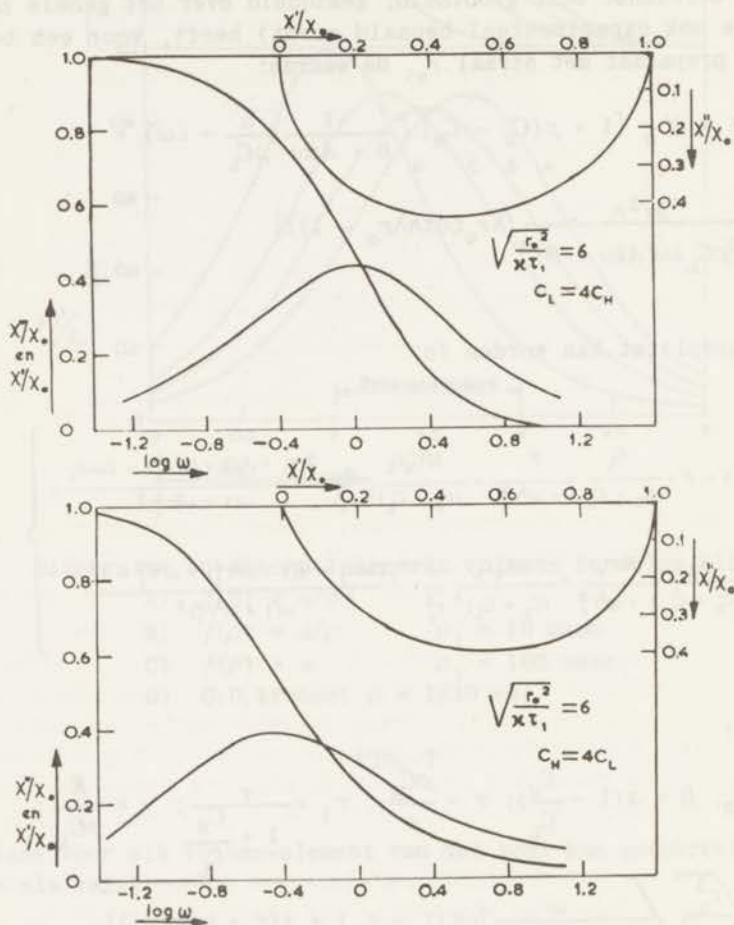
$$A = \rho C_H; \quad B = \alpha \left( 1 + \frac{C_H}{C_L} \right); \quad \tau = \frac{\rho C_H}{\alpha}; \quad \tau_1 = \frac{\tau}{1 + \frac{C_H}{C_L}}; \quad \kappa = \frac{K}{\rho C_L};$$

$$\lambda r_0 = \sqrt{\frac{r_0^2}{\kappa \tau_1}} \sqrt{\frac{\omega}{1 + \omega^2 \tau_1^2} \{ \omega \tau (\tau - \tau_1) + i(\tau + \omega^2 \tau_1^2 \tau) \}}$$

$$\text{en } \lambda r_0 \coth \lambda r_0 = a + bi$$

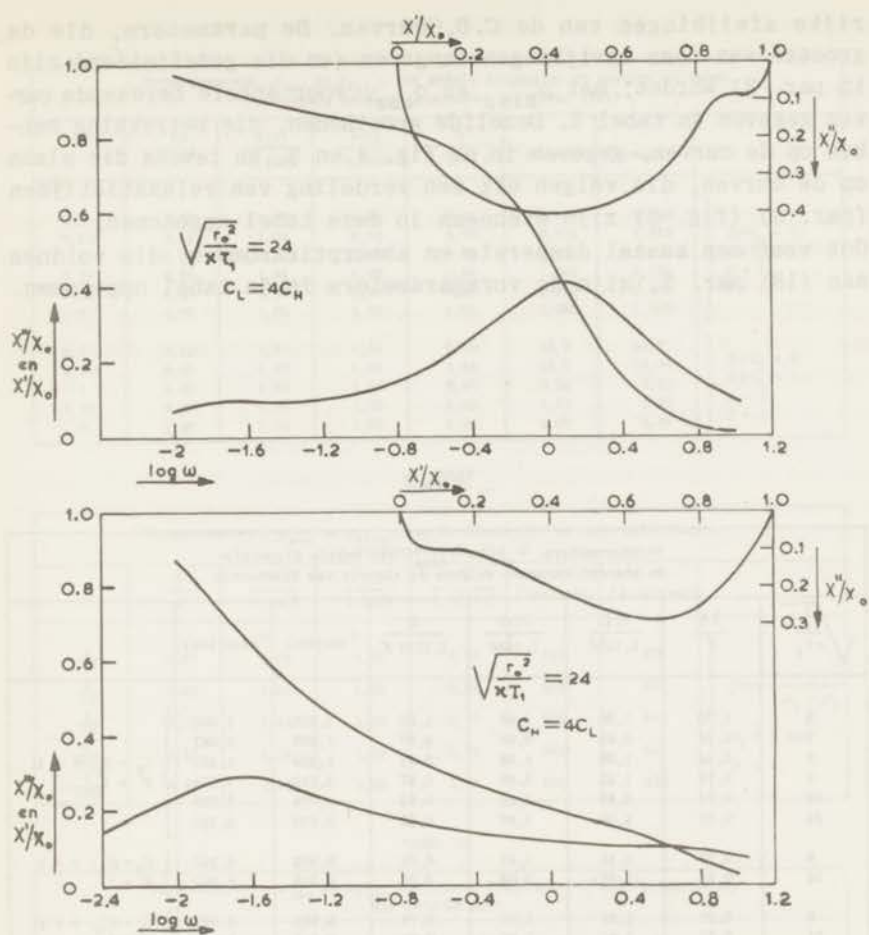
Indien  $C_H$  en  $C_L$  als gegeven beschouwd worden, dan zijn de vormen van de dispersie- en absorptiecurven nog alleen afhankelijk van de dimensieloze grootheid  $\sqrt{\frac{r_0^2}{\kappa \tau_1}}$ . Indien  $\tau n \times$  zo klein wordt genomen, dan wordt dezelfde waarde voor  $\chi'/\chi_0$  en  $\chi''/\chi_0$  verkregen, indien zowel  $\omega$  als  $\kappa n \times$  zo groot genomen wordt, d.w.z. indien alleen  $\kappa n \times$  zo groot wordt dan verandert de vorm van de dispersie- en absorptiecurve niet.

Is de warmtegeleiding zeer slecht (dus  $\kappa \approx 0$ ) dan krijgt men te maken met het geval dat, beschreven is in par. 2 als systeem 3a. Dit komt tot uiting in de figuren 8 en 9, waarin de disper-



Dispersie- en absorptiekrommen met bijbehorende  $\chi'/\chi_0 - \chi''/\chi_0$  diagrammen volgens de theorie van Eisenstein.  $F = 1$

fig FIG. 8



Dispersie- en absorptiekrommen met bijbehorende  $\chi'/\chi_0 - \chi''/\chi_0$  diagrammen volgens de theorie van Eisenstein.  $F = 1$

FIG. 9

sie- en absorptiecurven met de bijbehorende  $\chi'/\chi_0 - \chi''/\chi_0$  diagrammen weergegeven zijn voor verschillende, bij de figuren gegeven, waarden voor  $\sqrt{\frac{r_0^2}{\kappa \tau_1}}$  en tevens enkele gekozen waarden voor  $C_H$  en  $C_L$ . Deze curven vertonen, voor grote  $\sqrt{\frac{r_0^2}{\tau_1}}$  belang-



rijke afwijkingen van de C.D. curven. De parameters, die de grootte van deze afwijkingen aangeven (en die gedefinieerd zijn in par. 3) worden, met  $\rho_{disp}$  en  $\rho_{abs}$ , voor enkele berekende curven gegeven in tabel I. Dezelfde grootheden, die betrekking hebben op de curven, gegeven in de fig. 4 en 5, en tevens die slaan op de curven, die volgen uit een verdeling van relaxatietijden (par. 3) (fig. 6) zijn eveneens in deze tabel opgenomen. Ook voor een aantal dispersie en absorptiekrommen, die voldoen aan (18) par. 3, zijn de vormparameters in de tabel opgenomen.

TABEL Ia

Vormparameters, $\tau_{abs}$ en $\tau_{disp}$ , van enkele dispersie- en absorptiekrommen volgens de theorie van Eisenstein						
$\sqrt{\frac{\rho_0^2}{\kappa\tau_1}}$	$\frac{2h}{F}$	$\frac{\delta(l)}{1,1438}$	$\frac{\delta(r)}{1,1438}$	$\frac{S}{1,1513 F}$	$\tau_{abs}(sec)$	$\tau_{disp}(sec)$
1/2	1,00	1,00	1,00	1,00	1,000	1,000
1	0,99	0,98	0,96	0,97	1,000	1,047
3	0,94	1,08	1,08	0,92	1,259	1,259
6	0,73	1,42	1,56	0,57	1,592	1,574
12	0,57	2,89	1,22	0,32	0,794	1,906
24	0,53	4,09	1,07	0,22	0,575	2,240
6	0,79	1,15	1,43	0,66	0,302	0,245
24	0,58	(1,33)	2,08	0,35	0,023	0,052
6	0,87	1,35	1,07	0,78	0,955	1,097
24	0,82	1,12	1,01	0,72	0,832	1,047

$C_H = C_L; \tau = 1;$   
 $F = 1.$

$C_H = 4C_L; \tau = 1;$   
 $F = 1.$

$C_L = 4C_H; \tau = 1;$   
 $F = 1.$

TABEL Ib

Vormparameters, $\rho_{\text{abs}}$ en $\rho_{\text{disp}}$ van enkele dispersie- en absorptiekrommen, betrekking hebbend op systeem 2a (form. (11))						
$\beta$	$\frac{2h}{F}$	$\frac{\delta(l)}{1,1438}$	$\frac{\delta(r)}{1,1438}$	$\frac{S}{1,1513 F}$	$\rho_{\text{abs}}(\text{sec})$	$\rho_{\text{disp}}(\text{sec})$
0,1	0,82	1,07	0,98	0,74	0,785	1,042
0,316	0,81	1,08	0,93	0,70	0,785	1,062
1	0,81	1,70	0,98	0,65	0,794	1,109
3,16	0,90	1,04	1,28	0,94	1,349	1,135
10	0,97	1,00	1,08	0,99	1,148	1,109
$\infty$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,000	1,000
0,1	0,82	1,01	1,04	0,79	53,7	44,7
0,316	0,91	1,02	1,04	0,84	18,0	16,03
1	0,95	1,03	1,01	0,97	8,24	7,91
3,16	0,98	0,98	1,03	0,99	5,51	5,22
$\infty$	1,00	1,00	1,00	1,00	4,00	4,00

TABEL Ic

Vormparameters, $\rho_{\text{abs}}$ en $\rho_{\text{disp}}$ van de dispersie- en absorptiekrommen, weergegeven in fig. 6						
$\rho_1$	$\frac{2h}{F}$	$\frac{\delta(l)}{1,1438}$	$\frac{\delta(r)}{1,1438}$	$\frac{S}{1,1513 F}$	$\rho_{\text{abs}}(\text{msec})$	$\rho_{\text{disp}}(\text{msec})$
$\frac{1}{10}$	0,97	1,02	1,05	0,85	692	676
$\frac{2}{10}$	0,92	1,08	1,15	0,84	562	537
$\frac{1}{10}$	0,87	1,14	1,26	0,77	525	492
$\frac{1}{100}$	0,82	1,14	1,38	0,72	501	441
$\frac{1}{1000}$	0,81	1,15	1,42	0,71	501	433

TABEL Id

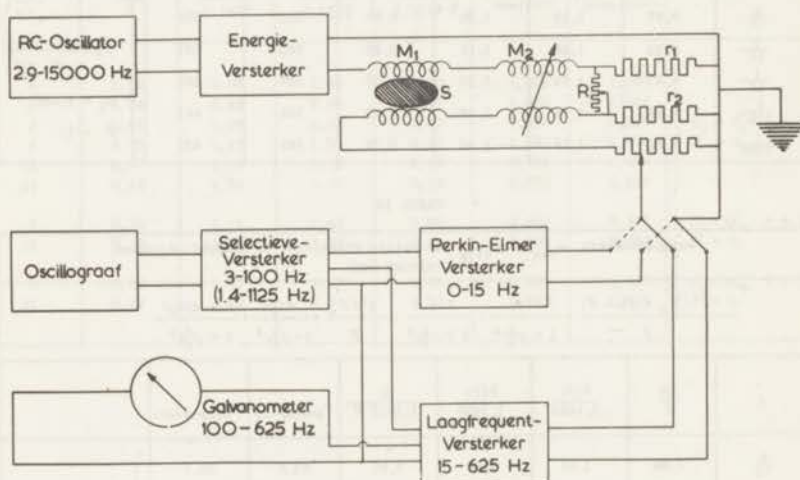
Vormparameters, $\rho_{\text{abs}}$ en $\rho_{\text{disp}}$ van enkele dispersie- en absorptiekrommen, die voldoen aan:						
$\frac{X'/X_0 - (1-F)}{F} = \frac{a}{1 + \rho_1^2 \nu^2} + \frac{1-a}{1 + \rho_2^2 \nu^2}; \quad \frac{X''/X_0}{F} = \frac{a\rho_1\nu}{1 + \rho_1^2 \nu^2} + \frac{(1-a)\rho_2\nu}{1 + \rho_2^2 \nu^2}$						
$a$	$\frac{2h}{F}$	$\frac{\delta(l)}{1,1438}$	$\frac{\delta(r)}{1,1438}$	$\frac{S}{1,1513 F}$	$\rho_{\text{abs}}(\text{msec})$	$\rho_{\text{disp}}(\text{msec})$
$\frac{9}{10}$	0,98	1,01	1,00	0,92	52,5	53,7
$\frac{3}{4}$	0,96	1,07	1,05	0,90	58,9	59,6
$\frac{2}{3}$	0,95	1,08	1,05	0,89	61,7	63,8
$\frac{9}{10}$	0,94	1,13	1,01	0,86	10,5	11,2
$\frac{3}{4}$	0,86	1,40	1,08	0,73	11,7	13,7
$\frac{2}{3}$	0,80	1,57	1,09	0,69	12,6	15,5
$\frac{9}{10}$	0,92	1,09	1,04	0,87	10,7	11,2
$\frac{3}{4}$	0,81	1,62	1,05	0,70	11,2	14,4
$\frac{2}{3}$	(0,75)	(2,05)	(1,07)	(0,60)	11,6	16,6

## HOOFDSTUK II

### MEETMETHODE EN EXPERIMENTELE OPSTELLING

#### Par. 1. Bepaling van $\chi' / \chi_0$ en $\chi'' / \chi_0$

De hier toegepaste methode ter bepaling van de dispersie- en absorptiecurven is dezelfde als voor het eerst toegepast werd door De Haas en Dupré<sup>14)</sup>. Aangezien deze uitvoering besproken is in het proefschrift van D. Bijl<sup>25)</sup>, zal hier slechts beknopt aangegeven worden op welke wijze  $\chi' / \chi_0$  en  $\chi'' / \chi_0$  bepaald worden. In hoofdstuk I is reeds besproken hoe hieruit de relaxatieparameter  $\rho$  gevonden wordt. Figuur 10 geeft schematisch de gebruikte opstelling weer; het belangrijkste onderdeel hiervan is de Hartshorn-brug, die gebouwd is naar aanwijzingen van De Klerk<sup>34)</sup>.



Blokschema van de experimentele opstelling

FIG. 10

Het zout wordt gebracht in een nader te bespreken spoelensysteem, bestaande uit een primaire en een secundaire keten. Dit



geheel, zich bevindend in een kryostaat, is aanwezig binnen een solenoïde, die een homogeen magnetisch veld  $H_c$  kan voortbrengen. De brug zelf is opgebouwd uit twee gedeelten, een primaire met secundaire spoel en een potentiometerschakeling, die zodanig is ingericht, dat in het secundaire gedeelte een spanning uit het primaire gedeelte afgetakt kan worden, die in phase is met de stroom door de primaire kring. De primaire spoelen in de brug en kryostaat zijn in serie geschakeld, een wisselstroom-generator onderhoudt hierin een wisselstroom. Evenzo zijn de secundaire spoelen in serie geschakeld, echter zodanig, dat de spanning geïnduceerd in de brug, tegengesteld van teken is met de in de kryostaat geïnduceerde secundaire spanning. Het aantal windingen in de secundaire spoel van de brug is variabel, dus, indien de coëfficiënt van wederkerige inductie  $M$  per winding van het spoelensysteem in de brug bekend is en het aantal windingen  $w$  een zodanige waarde heeft dat beide spanningen elkaar opheffen, is de geïnduceerde spanning in de kryostaat bekend. Deze spanning, die een phaseverschil van  $90^\circ$  heeft met de primaire stroom, wordt in \*windingen\* uitgedrukt.

Dit alles geldt alleen, wanneer geen relaxatie-effecten in het zout optreden. Nu dit wel het geval kan zijn, zal er ook een spanning aanwezig zijn die in phase is met de primaire stroom. Deze kan gecompenseerd worden met behulp van de potentiometerschakeling. Uit fig. 10 volgt, dat deze in de secundaire kring een spanning veroorzaakt ter grootte  $I \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2 + R} = I R_{\text{eff}}$ ,

waarin  $I$  de primaire stroom voorstelt. De totale spanning is recht evenredig met  $\frac{\delta B}{\delta t}$  waarin  $B = \mu H$  de inductie in de secun-

daire spoel is,  $\mu$  de permeabiliteit  $= 1 + 4\pi f\chi$ ; hierin is  $f$  de vulfactor van de secundaire spoel. Is de spanning dus bekend, dan is  $\chi = \chi' - i\chi''$  bepaald tot op een evenredigheidsfactor na. Indien namelijk in de kryostaat geen zout aanwezig is, dan zij het aantal compensatiewindingen gelijk aan  $w_0$  en met zout, terwijl  $H_c = 0$ ,  $w$ ,  $\chi_0$  is dan evenredig met  $w - w_0$ . Is er een uitwendig veld  $H_c$ , dan zij dit aantal  $w_H$ , dus is  $\chi'$  evenredig met  $w_H - w_0$ . In het quotient valt de evenredigheidsconstante, die afhangt van de hoeveelheid zout, de vulfactor de coëfficiënten van wederkerige inductie van beide spoelensystemen en de frequentie van de primaire stroom weg en is dus:

$$\chi' / \chi_0 = \frac{w_H - w_0}{w - w_0} .$$



Omdat  $\chi''$  evenredig is met  $R_{\text{eff}}$  en de evenredigheidsconstante hier niet afhangt van  $M$  en de frequentie, is

$$\chi''/\chi_0 = \frac{R_{\text{eff}}}{\omega M(w - w_0)}.$$

Allerlei correcties, die aangebracht moeten worden tengevolge van het niet ideaal zijn van de wederkerige inducties, zullen aan het slot van dit hoofdstuk ter sprake komen.

## Par. 2. Constructie van de verschillende spoelen

*Par. 2.1.* Het homogene magnetische veld wordt opgewekt met behulp van een ijzervrije solenoïde, geconstrueerd door Professor W. H. K e e s o m. De veldsterkte bedraagt 22,5 oersted per ampère, terwijl de grootste toegepaste stroomsterkte 200 ampère bedraagt. De watergekoelde windingen zijn gelegd op een cylinder van messing, hetgeen het grote nadeel heeft, dat wervelstromen opgewekt worden door het wisselend magnetisch veld der spoelen, waarvoor correcties aangebracht dienen te worden. Bij hogere frequenties, die juist belangrijk zijn voor de bepaling van de magnetische soortelijke warmte, komt dit de nauwkeurigheid niet ten goede.

*Par. 2.2.* De kryostaatspoelen zijn weergegeven in figuur 11. Het primaire deel bestaat uit twee coaxiale cilindrische spoelen van dezelfde lengte, die in serie zijn geschakeld. De wikkellingsrichting van de windingen is echter tegengesteld, zodat de opgewekte magnetische velden tegengestelde richting hebben. De binnenspoel bevat 4 lagen windingen en de buitenspoel 2 lagen. Het gebruikte koperdraad is geëmailleerd en met zijde omsponnen, de draaddikte bedraagt 0,3 mm. De aantallen windingen op primaire en primaire tegenspoel bedragen resp. 1679 en 854. De bedoeling van deze constructie is, dat binnen dit spoelensysteem een goed homogeen magnetisch veld aanwezig is, terwijl het veld daarbuiten klein is. Dit laatste, om wervelstromen in metalen voorwerpen in de omgeving tot een minimum te beperken.

Voor het veld van een stroomvoerende solenoïde geldt namelijk, dat deze, op enige afstand ervan met grote benadering gelijk is aan het veld van een magnetische dipool met dipoolmoment  $0,1 \pi i n r^2$ , waarin  $i$  de stroomsterkte in ampère,  $r$  de straal en  $n$  het totale aantal windingen is. Buiten het beschouwde spoelensysteem is het erdoor veroorzaakte veld bij benadering gelijk

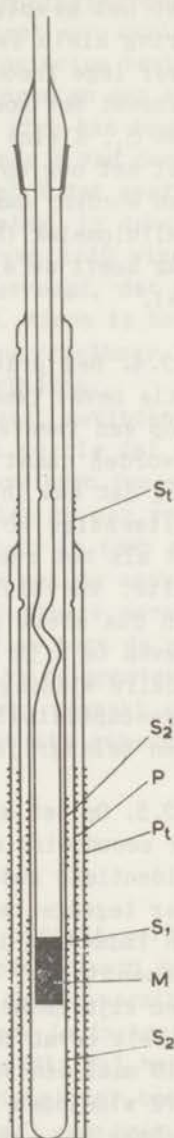
aan dat van een dipool met moment  $0,1\pi i(n_1 r_1^2 - n_2 r_2^2)$ ,  $n_1$  en  $n_2$  zijn resp. de aantallen windingen van binnen- en buitenspoel en  $r_1$  en  $r_2$  zijn de resp. stralen. Indien dus  $n_1 r_1^2 = n_2 r_2^2$ , dan is het dipoolveld nul en resteert nog een gering multipoolveld. Binnen de spoel met de kleinste diameter is echter een veld aanwezig ter grootte

$$h = 0,4 \pi i \left\{ \frac{n_1}{\sqrt{4r_1^2 + l^2}} - \frac{n_2}{\sqrt{4r_2^2 + l^2}} \right\};$$

$l$  is de lengte van elk der spoelen.

*Par. 2.3.* Het secundaire spoelenstelsel, aangebracht binnen de primaire spoelen, bestaat uit drie cilindrische spoelen  $S_2$ ,  $S_1$  en  $S_2^1$ , die in serie met elkaar verbonden zijn. Het aantal windingen bedraagt resp. 1823, 3633 en 1885, de draaddikte is 0,1 mm en het koperdraad zelf is geëmailleerd en met zijde omsponnen. De wikkeldingsrichting van  $S_1$  is tegengesteld aan die van  $S_2$  en  $S_2^1$ , het aantal windingen van  $S_2$  is dus vrijwel gelijk aan dat van  $S_2$  en  $S_2^1$  samen. Het voordeel van deze constructie is:

- 1e. dat eventuele magnetische strooi-velden van buitenaf in dit drietal spoelen een resulterende inductie-spanning veroorzaken, die nagenoeg nul is,
- 2e. dat volumeveranderingen t.g.v. temperatuurvariaties (het gehele spoelensysteem bevindt zich in vloeibaar waterstof of helium, waarvan de temperatuur gewijzigd kan worden), die bij een enkelvoudige spoel wijzigingen veroorzaken in de coëfficiënt van wederkerige inductie, hier een te verwaarlozen invloed hebben en



$S_1$ ,  $S_2$  en  $S_2^1$ : secundair spoelensysteem  
 $P$  en  $P_t$ : primair spoelensysteem

FIG. 11

3e. dat het aantal compensatiewindingen in de brug gering is, met het gevolg, dat de totale weerstand in de secundaire kring klein is; dit is vooral van belang bij metingen bij zeer lage frequenties waar blijkt, dat de gevoeligheid sterk afneemt met toenemende weerstand. Het zout bevindt zich binnen  $S_1$ . Kleine verschuivingen van het spoelensysteem moeten, met het oog op de nauwkeurigheid der meetresultaten, vermeden worden; daarom is elke laag van windingen vastgelegd met celluloselak (hier: celluloid, opgelost in amylocetaat; deze lak heeft de eigenschap, dat ze goed tegen de koude bestand is).

*Par. 2.4.* Het primaire gedeelte van de standaard wederkerige inductie bevat twee in serie geschakelde spoelen, die gewikkeld zijn op een tweetal porceleinen cylinders van dezelfde lengte. Deze worden naast elkaar en evenwijdig aan elkaar opgesteld, zodanig dat hun inwendige velden tegengesteld gericht zijn. Wat het uitwendige veld betreft, heeft deze opstelling hetzelfde effect als het reeds eerder besproken primaire kryostaatspoelgedeelte. Wervelstromen in metalen voorwerpen in de omgeving worden dus sterk gereduceerd. Toch schijnen deze niet geheel opgeheven te zijn omdat blijkt, dat de wederkerige inductie per secundaire winding nog iets van de frequentie afhangt. De eigencapaciteit van de secundaire spoel kan hierbij echter ook een belangrijke rol spelen (par. 4).

*Par. 2.5.* Op het middengedeelte van beide porceleinen cylinders is het secundaire spoelensysteem gelegd; dit bestaat dus ook uit twee identieke gedeeltes. De wikkeliingsrichting van beide delen is weer tegengesteld. Elders geproduceerde magnetische wisselvelden induceren in beide delen van dit secundaire spoelensysteem spanningen, die elkaar vrijwel opheffen. De secundaire spoelen zijn geconstrueerd met behulp van tien-voudig vertwijnd draad; elk bevat 10 maal honderd, 10 maal tien windingen en twee keer 10 maal één winding. De uiteinden van iedere combinatie van honderd windingen zijn gelegd aan twee van de elf contacten van een schakelaar, waarvan er vier aanwezig zijn, zodanig dat het mogelijk is een aantal malen honderd windingen tot een maximum van duizend in te schakelen. Evenzo is dit gedaan met de tientallen, eenheden en tienden van windingen. De uiteinden van één stel van 10 maal één zijn eerst verbonden met die van een identiek stel, gelegd op de uiteinden van de primaire spoelen, waar de veldsterkte  $9/10$  van de veldsterkte in het centrum is. De verbindingen zijn zó gemaakt, dat de e.m.k., geïnduceerd in een



winding aan het uiteinde tegengesteld is aan die van een winding gelegd op het midden. Aldus heeft men de beschikking over 10 maal 1/10 winding. In serie met dit alles staat een variabele wederkerige inductie, een zgn. variometer, in principe bestaande uit een primaire kring van verschillende windingen en een enkele secundaire winding, waarover een glijcontact zich kan bewegen. Eén der twee toevoerdraden ligt aan een uiteinde A van deze secundaire winding, de andere aan het middelpunt M dat weer verbonden is met het glijcontact B. Van de spanning, in deze winding geïnduceerd, en die gelijk is aan die van 1/10 winding, wordt in het secundaire circuit een deel toegevoegd, dat evenredig is met de oppervlakte van de sector AMB. Aldus is het mogelijk een spanning te verkrijgen die continu regelbaar is en ligt tussen de spanning van  $-1/10$  en  $+1/10$  winding.

In tegenstelling tot de spoelen in de kryostaat, bevinden zich die van de brug op kamertemperatuur, met het gevolg dat vocht opgenomen kan worden, hetgeen diëlectrische verliezen tengevolge heeft. Om dit te voorkomen, zijn de brugspoelen in een ruimte, gevuld met wat heliumgas gebracht; de temperatuur is toen op ongeveer  $180^{\circ}$  C gebracht. Hierop is het helium met de aanwezige waterdamp weggezogen en is in deze ruimte vloeibare paraffine toegelaten. De temperatuur is daarna verlaagd en toen de paraffine op het punt stond om te gaan stollen, zijn de spoelen verwijderd; op deze wijze is het geheel watervrij gemaakt en een beschermende laag paraffine zorgt ervoor dat dit gehandhaafd blijft.

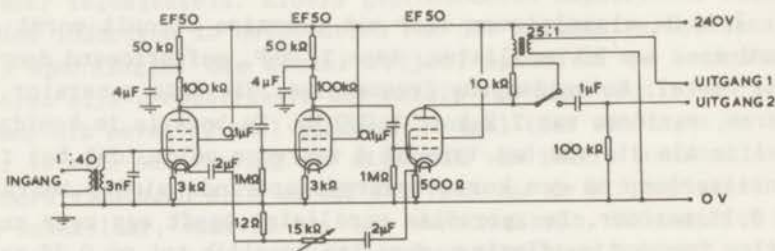
### Par. 3. Het electronische gedeelte

*Par. 3.1.* De wisselstroom door het primaire circuit wordt geleverd door een RC oscillator, type 31·ASP, gefabriceerd door de firma Peekel, Rotterdam. De frequenties, die deze generator kan leveren, variëren van 2,9 tot 15.000 Hz. De bouw is in hoofdzaak dezelfde als die van het type 31 A waarvoor geldt, dat het frequentieverloop na een korte opwarmingsperiode minder bedraagt dan 0,1% per uur. De gebruikte oscillator heeft een zeer nauwkeurige frequentie-aflezing; deze kan namelijk tot op 0,1% nauwkeurig ingesteld worden. Het verschil tussen de afgelezen en de werkelijk geleverde frequentie bedraagt minder dan 1,5% absoluut. De maximale uitgangsspanning bedraagt 25 volt indien de uitgangsweerstand 15000 ohm bedraagt; deze uitgangsspanning varieert minder dan  $\pm \frac{1}{2}$  db in het gehele frequentiegebied. Door dezelfde fabrikant is, aangepast aan bovengenoemde oscilla-



tor, een energieversterker geconstrueerd. Het maximale vermogen, dat deze versterker kan leveren hangt sterk van de frequentie af. Voor 2000 Hz bedraagt het 35 watt en het neemt af tot 5,5 watt voor 5 Hz; in beide gevallen indien de uitgangsweerstand de juiste aanpassing heeft. Ook bij 2,9 Hz blijkt deze versterker een voldoende vermogen te leveren om nauwkeurige metingen te kunnen verrichten. De eindtrap is een in balans geschakelde A trap voorzien van 4 pentoden EL34. In de gehele versterker is een circa 25-voudige spanningstegenkoppeling toegepast. Op de uitgangstransformator zijn verschillende wikkelingen aangebracht met de bedoeling dat de gunstigste belasting van de uitgang een achttal waarden, van 1,7 tot 109 ohm kan hebben. Tengevolge van de grote spanningstegenkoppeling is deze versterker vrijwel onafhankelijk van netspanningsfluctuaties. Een verandering hiervan met 10% geeft een amplitudevariatie van 0,1%.

Par. 3.2. Het uit de brug komend signaal wordt met behulp van een meetversterker zodanig versterkt, dat een spanning, veroorzaakt door 1/1000 winding nog waargenomen kan worden. Voor dit doel zijn twee versterkers gebruikt, waarvan er één in het laboratorium gebouwd is; deze kan gebruikt worden van 25,5 tot 1200 Hz. Een principeschema van deze drietrapsversterker is weergegeven in fig. 12. Gebruik is gemaakt van drie Philips buizen, type EF 50. Gebleken is, dat voeding uit een gestabiliseerd plaatspanningsapparaat nog teveel brom veroorzaakt, zodat geen nauwkeurige compensatie verkregen kan worden. Daarom is hiervoor in de plaats gekozen een aantal anodeblokken en een 6-volts accu.



De laagfrequent versterker

FIG. 12

Bij de eerste metingen was deze versterker aangesloten op een door Prof. C a s i m i r ontworpen vibratiegalvanometer. Een groot voordeel van deze galvanometer is, dat hij zeer selectief is en nauwkeurig afgestemd kan worden op de gebruikte frequentie. Men behoeft daarom geen grote voorzieningen te treffen om hogere harmonischen en 50 Hz brom weg te filteren. Een nadeel echter is, dat de gevoeligheid beneden 100 Hz sterk afneemt. Bij de latere metingen is daarom van dit systeem afgestapt en is als nulpuntmeter gebruik gemaakt van een Philips oscillograaf, type GM 5654 en bij de laatste metingen van het type GM 3156, die speciaal gebouwd is om bij zeer lage frequenties te werken. Op de horizontale platen wordt het signaal uit de versterker toegevoerd, terwijl op de verticale platen een zaagtandspanning van dezelfde frequentie wordt aangebracht. Wil men echter een behoorlijk sinussignaal krijgen, dan dienen voorzorgen getroffen te worden om allerlei nevensignalen weg te werken. Voor dit doel is een selectieve versterker geconstrueerd die direct aangesloten is op de meetversterker. Dit heeft tengevolge, dat slechts met een beperkt aantal frequenties gemeten kan worden. Het principe van de werking van deze versterker staat beschreven in een publicatie van B o u r g o n n in het ned. tijdschr. voor radiotechniek X in 1942; een schema hiervan is weergegeven in fig. 13. Het terugkoppelingselement A is zo gekozen, dat deze alle frequenties op de te meten frequentie na, gemakkelijk doorlaat. Als gevolg hiervan wordt deze ene frequentie door de eerste versterkerbuis versterkt, terwijl alle andere frequenties onderdrukt worden, omdat het stuurrooster zowel als de kathode, wat deze frequenties betreft, dezelfde spanningsfluctuaties in gelijke phase hebben. Volgens de zojuist genoemde publicatie heeft een dergelijke versterker een kwaliteitsfactor die ongeveer  $\frac{1}{4}$  van de versterking van de eerste buis is.

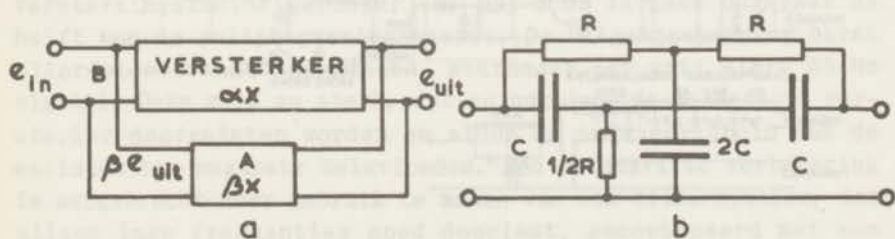


FIG. 13

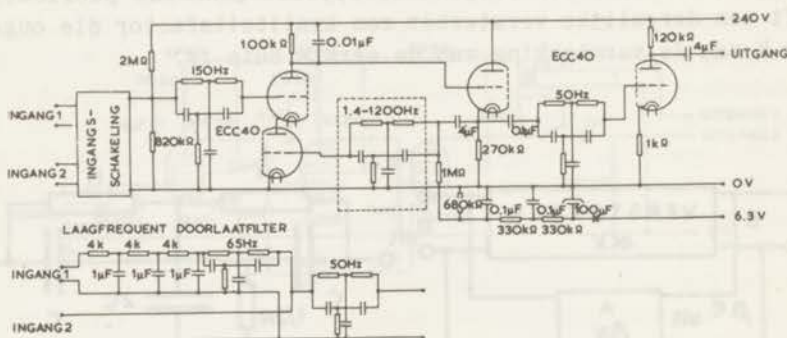
Voor het terugkoppelingselement is, naar aanleiding van een beschrijving in de M.I.T. serie, deel 13, een dubbel T filter gekozen, weergegeven in fig. 13b. De werking hiervan berust hierop, dat men kan zeggen dat in de uitgangs- of ingangscapaciteiten twee spanningen aanwezig zijn, één komend via de R,R,2C tak en de andere via de C,C,½R tak. Voor frequenties, waarvoor geldt, dat  $\omega RC = 1$ , zijn deze 2 spanningen van gelijke grootte, maar tegengesteld van phase. Een aantal filters van dezelfde bouw is ook aangebracht om enkele ongewenste frequenties, die ondanks de beschreven terugkoppeling doorkwamen, te onderdrukken, b.v. de 50 en 150 Hz. Deze filters zijn niet in maar resp. achter en voor de selectieve versterker aangebracht. Een bezwaar hierbij is, dat frequenties liggende in de buurt hiervan, ook verzwakt

worden. Nu geldt, dat  $\frac{e_{uit}}{e_{in}} = \frac{1}{1 - i \frac{4\rho}{\rho^2 - 1}}$  waarbij  $\rho = \frac{\omega}{\omega_0}$ ,  $i = \sqrt{-1}$

en  $\omega_0 = \frac{1}{RC}$  zodat, bij  $\omega_0 = 2\pi \times 50 \text{ Hz}$  voor b.v. 57 en 37,5 Hz  $\left| \frac{e_{uit}}{e_{in}} \right|$

gelijk is aan resp. 1/15 en 1/4. De te kiezen frequentie mag dus niet in de onmiddellijke nabijheid van de 50 Hz liggen.

In fig. 14 is het volledige schema van de selectieve versterker weergegeven. Tussen beide dubbeltriodes is een zeventiental terugkoppelingfilters aangebracht. De frequenties waarbij de metingen verricht zijn hebben de waarden 2,92 - 4,2 - 6,6 - 9,42 - 13,5 - 18,5 - 25,5 - 37,5 - 66,6 - 86,8 - 122 - 180 - 236 - 425 - 625 - 900 en 1125 Hz. Deze komen niet geheel overeen met de vooraf gekozen frequenties; de verschillen zijn zeer



De selectieve versterker

FIG. 14



waarschijnlijk te wijten aan de veranderingen die de weerstanden en capaciteiten ondergingen t.g.v. het warm worden bij het solderen. Op de ingang is de reeds genoemde meetversterker aangesloten; de laagste frequentie waarmee met deze combinatie nog met voldoende nauwkeurigheid gewerkt kan worden bedraagt 25,5 Hz. De uitgang van de selectieve versterker is verbonden met de horizontale platen van de oscillograaf.

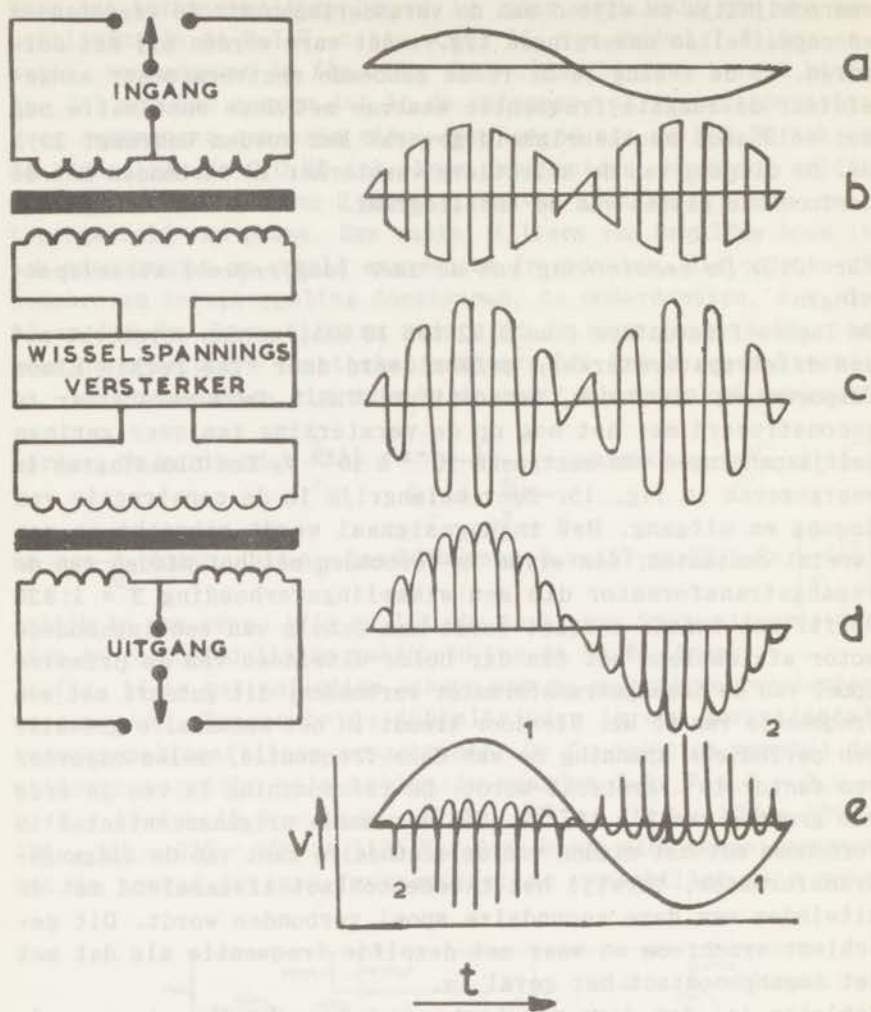
### *Par. 3.3. De versterking van de zeer laagfrequent wisselspanningen*

De lagere frequenties (van 2,92 tot 18 Hz), worden versterkt met een drietrapsversterker, gefabriceerd door \*The Perkin Elmer Corporation, Glenbrook, Connecticut, U.S.\*. Deze versterker is geconstrueerd met het oog op de versterking van zeer geringe gelijkspanningen van omstreeks  $10^{-8}$  à  $10^{-9}$  V. Een blokdiagram is weergegeven in fig. 15. Zeer belangrijk is de constructie van ingang en uitgang. Het ingangssignaal wordt gebracht op een tweetal contacten; één ervan is verbonden met het midden van de ingangstransformator die een wikkelingsverhouding  $2 \times 1:320$  heeft. Het tweede contact wordt met behulp van een ingebouwde motor afwisselend met één der beide uiteinden van de primaire spoel van de ingangstransformator verbonden; dit gebeurt met een frequentie van 65 Hz. Hierdoor treedt in het secundaire gedeelte een periodieke spanning op van deze frequentie, welke ongeveer een factor  $10^7$  versterkt wordt. De ruisspanning is van de orde van grootte van  $3 \times 10^{-9}$  V. Eén der beide uitgangcontacten is verbonden met het midden van de secundaire kant van de uitgangstransformator, terwijl het tweede contact afwisselend met de uiteinden van deze secundaire spoel verbonden wordt. Dit geschiedt synchroon en weer met dezelfde frequentie als dat met het ingangcontact het geval is.

Gebleken is, dat deze versterker ook te gebruiken is voor de versterking van laagfrequent wisselspanningen, hoewel hier de versterkingsfactor geringer is; bij 5 Hz is deze ongeveer de helft van de gelijkspanningswaarde. De uitgangsspanning bevat allerlei storende spanningen, waaronder een vrij sterk 65 Hz signaal. Deze zijn zo sterk, dat ze nog door de selectieve versterker doorgelaten worden en aldus de nauwkeurigheid van de metingen ten ongunste beïnvloeden. Een belangrijke verbetering is aangebracht door gebruik te maken van een filtersysteem, dat alleen lage frequenties goed doorlaat, gecombineerd met een 65 Hz filter.

In fig. 15 is tevens geschetst op welke wijze verondersteld is, hoe een sinusvormig ingangssignaal door de verschillende onder-





links : Blokschema van de Perkin Elmer versterker.

rechts: a) ingangssignaal;

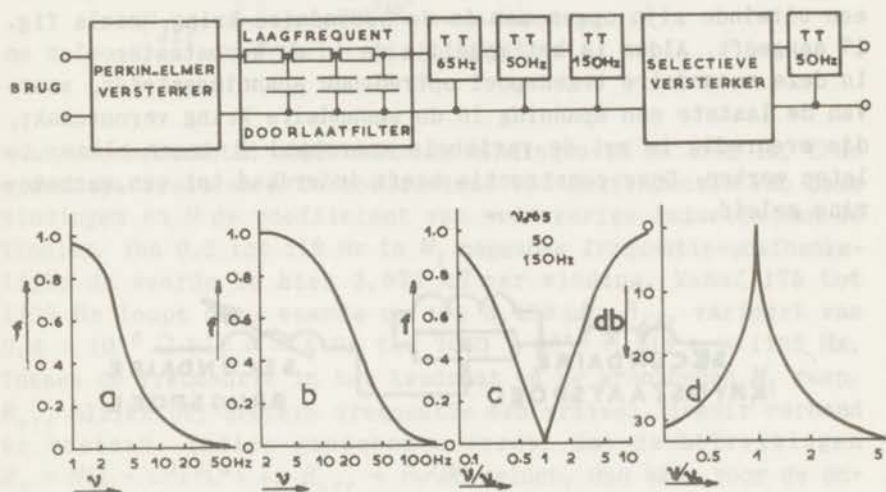
b) t/m d schema van het door de verschillende onderdelen van de versterker vervormde ingangssignaal;

e) spanning d ontbonden in een versterkt ingangssignaal (a) en een spanning, veroorzaakt door de ingangstransformator.

FIG. 15

delen van de Perkin Elmer versterker veranderd wordt. De in de versterker optredende stoorspanningen zijn hier buiten beschouwing gelaten.

De doorlaatbaarheid (de verhouding van uitgangs- en ingangsspanning) is voor de verschillende onderdelen van het laagfrequent versterkergedeelte in fig. 16 geschetst.

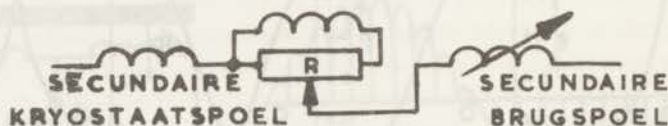


Doorlaatbaarheid van de Perkin Elmer versterker, de verschillende filters en de selectieve versterker.

FIG. 16

Bij de laatste metingen is het frequentiegebied naar beneden uitgebreid tot 0,64 Hz. Veel last is hierbij ondervonden van kleine variaties van het uitwendige homogene veld  $H_c$ . Deze veranderingen, die zo klein zijn, dat ze niet merkbaar zijn op de ampèremeter die de stroom aangeeft, welke door de magneetklos gaat, geven aanleiding tot stoten in het signaal op de oscillograaf, die enige tijd nodig hebben om uit te dempen. Bij veelvuldig optreden van dit verschijnsel, waarvan de verklaring gezocht zou kunnen worden in het warm lopen van de voorschakelweerstand en (of) chemische omzettingen aan de platen van de voedingsaccu's, is het niet mogelijk een spanningscompensatie te verkrijgen. Zelfs bij de metingen bij 2,92 Hz wordt last ondervonden van deze spanningsstoten. Om hiervan af te komen is aan-

genomen, dat de inductiestoten, optredend in de kryostaatspoelen  $S_1$  enerzijds en  $S_2$  en  $S_2'$  anderzijds (zie fig. 11) tengevolge van het kleine verschil in aantallen van windingen, niet even groot zijn. Daarom is om de magneetspoel een zestal windingen gelegd, waarvan de uiteinden verbonden worden met die van een potentiometer. Het oppervlak van zulk een winding is veel groter dan dat van een winding van  $S_1$ ,  $S_2$  of  $S_2'$ ; volstaan kan dus worden met een gering aantal. De middenaftakking van de potentiometer en een uiteinde zijn opgenomen in de secundaire kring, zoals fig. 17 aangeeft. Aldus is het mogelijk de in de kryostaatspoelen en in deze secundaire tegenspoel optredende spanningsstoten, waarvan de laatste een spanning in de secundaire kring veroorzaakt, die evenredig is met de variabele weerstand  $R$  tegen elkaar te laten werken. Deze constructie heeft inderdaad tot een verbetering geleid.



Schakeling voor het compenseren van ongewenste spanningsstoten

FIG. 17

#### Par. 4. Correctiebeschouwingen

##### Par. 4.1. De eigencapaciteiten van de secundaire spoelen

In par. 1 is verondersteld, dat zowel de kryostaat als de brugspoelen ideale wederkerige inducties zijn. Uit de experimenten bij hogere frequenties blijkt echter, dat rekening gehouden moet worden met lekcapaciteiten over de secundaire spoelen en het magneetveld veroorzaakt door geïnduceerde stromen in de koperen cylinder van de magneetspoel, waarin de kryostaat zich bevindt. Een aantal experimenten is verricht om de invloed van beide verschijnselen op de metingen te bepalen. Met behulp van een zgn. Tinsley standaardwederkerige inductie ( $M = 0,2 \times 10^{-3}$  Henry), die verondersteld wordt ideaal te zijn, is de wederkerige inductie  $M_1$  per winding van de brug bepaald en zijn tevens de verlie-



zen van de brug gemeten (fig. 11). Bij volledige compensatie moet voldaan zijn aan de relaties:

$$wM_1 = M(1 - \omega^2 LC + \frac{\omega^2 r^2 C^2}{1 - \omega^2 LC})$$

$$R_{\text{eff}} = \frac{r\omega^2 MC}{r^2 C^2 \omega^2 + (1 - \omega^2 LC)^2}$$

waarin  $w$  het aantal ingeschakelde windingen in de brug is,  $C$  de eigencapaciteit en  $L$  de coëfficiënt van zelfinductie van deze windingen en  $M$  de coëfficiënt van wederkerige inductie van de Tinsley. Van 0,5 tot 119 Hz is  $M_1$  nagenoeg frequentie-onafhankelijk; de waarde is hier  $3,076 \mu H$  per winding. Vanaf 175 tot 1135 Hz loopt deze waarde op tot  $3,158 \mu H$ ;  $R_{\text{eff}}$  varieert van  $0,4 \times 10^{-6} \Omega$  bij  $\nu = 4$  Hz tot  $7000 \times 10^{-6} \Omega$  bij  $\nu = 1135$  Hz. Tussen de frequentie in het kwadraat en de grootheden  $M_1$  resp.  $R_{\text{eff}}$  blijkt bij grotere frequentie een vrijwel lineair verband te bestaan. Indien aangenomen wordt, dat de betrekkingen  $M_1 = M(1 + \omega^2 r^2 C^2)$  en  $R_{\text{eff}} = r\omega^2 MC$  gelden, dan kan, voor de ongeveer 65 windingen, nodig om de standaardwederkerige inductie te compenseren, de eigencapaciteit berekend worden. Uit de vergelijking voor  $M_1$  volgt hieruit een waarde van  $3 \mu F$ , terwijl uit die voor  $R_{\text{eff}}$  een waarde van  $1/16 \mu F$  volgt. Dit verschil is te groot en daarom is op een andere wijze getracht iets over deze capaciteit te weten te komen. De Tinsley wederkerige inductie werd verwijderd en de uiteinden van de secundaire spoel, waarin 1000 windingen ingeschakeld waren, verbonden met een spanningsmeter met hoge inwendige weerstand (een oscillograaf). Terwijl door de primaire kring een stroom gestuurd werd van  $I = 100$  mA werd als functie van de frequentie de spanning  $V$  over de secundaire spoel gemeten. Voor dit geval moet de betrekking

$$\frac{M^2 I^2}{V^2} = r^2 C^2 + (\omega LC - \frac{1}{\omega})^2 \quad (1)$$

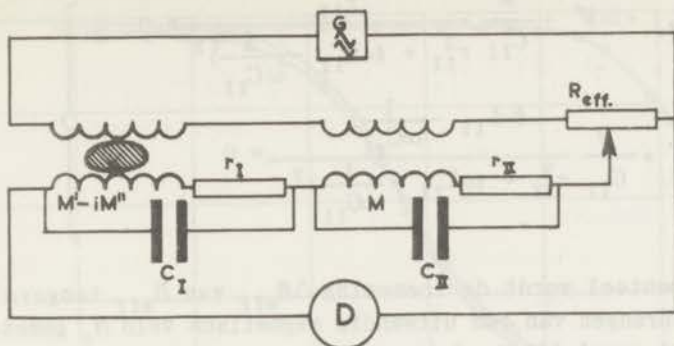
gelden. Vooral bij hogere frequenties, waar  $V$  groot was, bleek hiermede goede overeenstemming te bestaan en uit deze metingen volgde, dat  $1/2\pi\sqrt{LC} = \nu_{\text{res}}$  ongeveer 5000 Hz was. De uiterste



waarde van het linkerlid van (1) werd bereikt bij dezelfde frequentie. Een schatting van de capaciteit geeft de waarde  $0,01 \mu F$ . In een andere controlemeting werd de oscillator via een weerstand aangesloten op de secundaire spoel waaraan een variabele condensator parallel geschakeld werd. De resonantiefrequentie, d.w.z. die frequentie waarbij de stroom door de weerstand minimaal was, werd bepaald; hier moest voldaan zijn aan  $1/\nu_{res}^2 = 4\pi^2 L(C + C_{spoel})$ . Inderdaad bleek er een lineair verband tussen  $1/\nu_{res}^2$  en  $C$  te bestaan. De grootte-orde van  $C_{spoel}$  voor verschillende aantallen van windingen kon bepaald worden. Het resultaat is, dat  $C_{spoel}$  voor 1000 windingen  $\approx 0,01 \mu F$  is en bij een geringer aantal windingen groter schijnt te worden. Voor 500 windingen is deze waarde  $0,035 \mu F$  en bij 200 windingen ongeveer  $0,1 \mu F$ . Op dezelfde wijze werd de eigencapaciteit van de secundaire kryostaatspoel bepaald; deze blijkt zeer klein te zijn en wel  $250 \pm 50 \text{ pF}$ . De resonantiefrequentie van de spoel alleen (dus zonder aangebrachte parallelcapaciteit) is meer dan 15000 Hz. Aan het einde van deze paragraaf wordt aangetoond, dat bij de toegepaste frequenties, het bestaan van deze capaciteit geen invloed heeft op de resultaten.

Over het algemeen zijn geen experimenten verricht bij frequenties groter dan 500 Hz. Hier treden afwijkingen op in de verhoudingen van de wederkerige inducties tussen de windingen onderling, b.v. is  $1 \times 100$  windingen niet identiek met  $10 \times 10$ . Indien  $1 \times 1$  winding als maatstaf genomen wordt, dan blijkt, dat tot en met 334 Hz  $1 \times 10 = 10 \times 1 - 0,015$ , daarna wordt dit aantal groter tot  $10 + 0,048$  bij  $\nu = 1294$  Hz;  $1 \times 100 = t/m \nu = 180$  Hz gelijk aan  $100 + 0,031$ ; bij hogere frequenties stijgt deze waarde tot  $100 + 1,896$  bij  $\nu = 1294$  Hz. Ook is een dergelijke correctie nodig voor  $1/10$  winding bij frequenties groter dan 400 Hz; bij  $\nu = 1294$  Hz is  $1/10 = 0,129$  winding en zelfs voor de variometer moet boven de 200 Hz een dergelijke correctie ingevoerd worden (bij  $\nu = 1294$  Hz is 100 schaaldelen van de variometer gelijk aan 0,125 winding). Deze afwijkingen zouden gezocht kunnen worden in parasitaire capaciteiten, maar ook in wervelstromen, optredend in de metalen kast, waarin de schakelaars gemonteerd zijn; deze schakelaars zijn verbonden met de uiteinden van de diverse windingen.

Om de invloed van de eigencapaciteiten te berekenen zijn de voorwaarden, nodig voor het stroomloos zijn van de secundaire kring van het in fig. 18 weergegeven systeem, afgeleid. De wederkerige inductie van I zij, tengevolge van de aanwezigheid van een paramagnetisch zout  $M' - iM''$ . Bij volledige compensatie moet dan voldaan zijn aan de vergelijkingen:



Principeschema van de experimentele opstelling. De secundaire spoelen hebben een parasitaire capaciteit en een weerstand.

FIG. 18

$$\begin{aligned}
 & R_{\text{eff}} + \frac{M'}{C_I} \frac{r_I}{r_I^2 + (\omega L_I - \frac{1}{\omega C_I})^2} - \frac{M'}{C_I} \frac{(\omega L_I - \frac{1}{\omega C_I})}{r_I^2 + (\omega L_I - \frac{1}{\omega C_I})^2} + \\
 & + \frac{M}{C_{II}} \frac{r_{II}}{r_{II}^2 + (\omega L_{II} - \frac{1}{\omega C_{II}})^2} = 0 \quad \left. \vphantom{\frac{M'}{C_I}} \right\} (2) \\
 \text{en } & \frac{M'}{C_I} \frac{(\omega L_I - \frac{1}{\omega C_I})}{r_I^2 + (\omega L_I - \frac{1}{\omega C_I})^2} + \frac{M' r_I}{C_I \{r_I^2 + (\omega L_I - \frac{1}{\omega C_I})^2\}} + \\
 & + \frac{M}{C_{II}} \frac{(\omega L_{II} - \frac{1}{\omega C_{II}})}{r_{II}^2 + (\omega L_{II} - \frac{1}{\omega C_{II}})^2} = 0
 \end{aligned}$$

Indien  $C_I$  en  $C_{II}$  nul zijn, dan geldt:  $R_{\text{eff}} + \omega M'' = 0$  en  $M' + M = 0$ .

In het voorgaande is aangetoond, dat  $C_I$  zeer klein is, dus kan voor (2) geschreven worden:

$$\left. \begin{aligned}
 R_{\text{eff}} + \omega M' + \frac{M}{C_{\text{II}}} \frac{r_{\text{II}}}{r_{\text{II}}^2 + (\omega C_{\text{II}} - \frac{1}{\omega C_{\text{II}}})^2} &= 0 \\
 \text{en } \omega M' + \frac{M}{C_{\text{II}}} \frac{(\omega L_{\text{II}} - \frac{1}{\omega C_{\text{II}}})}{r_{\text{II}}^2 + (\omega L_{\text{II}} - \frac{1}{\omega C_{\text{II}}})^2} &= 0
 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Experimenteel wordt de toeneming  $\Delta R_{\text{eff}}$  van  $R_{\text{eff}}$  tengevolge van het aanbrengen van een uitwendig magnetisch veld  $H_c$  gemeten. Een concreet geval leert, dat voor ongunstig gekozen omstandigheden (d.w.z. een groot aantal windingen in de brug geschakeld en een vrij grote frequentie) de correctie in  $\Delta R_{\text{eff}}$  minder bedraagt dan 1%. Evenzo is de afwijking in het aantal compensatiewindingen te verwaarlozen klein. Derhalve is voor de aanwezigheid van de beschouwde lekcapaciteiten geen rekening gehouden in de berekeningen.

#### Par. 4.2. De invloed van de wervelstromen

Een belangrijk effect treedt op tengevolge van de wervelstromen, die ontstaan in de koperen cylinder waarop de wikkelingen van de electromagneet gelegd zijn. Dit blijkt direct uit fig. 19, waar als functie van de frequentie het aantal compensatiewindingen uitgezet is voor de gevallen, dat de kryostaat zich buiten en zich binnen de magneet bevindt. Bij zeer lage frequenties tot 25 Hz is de invloed gering; daarboven treden belangrijke verschillen op. De nu volgende beschouwing geeft aan op welke wijze dit verschijnsel in de resultaten geëlimineerd is.

Het veld, opgewekt door de wervelstromen, is tegengesteld gericht met het veld, veroorzaakt door de primaire stroom en heeft hiermee een phaseverschil. Het heeft daarom zin de wederkerige inductie van de lege spoel met behulp van een complexe grootte te beschrijven:

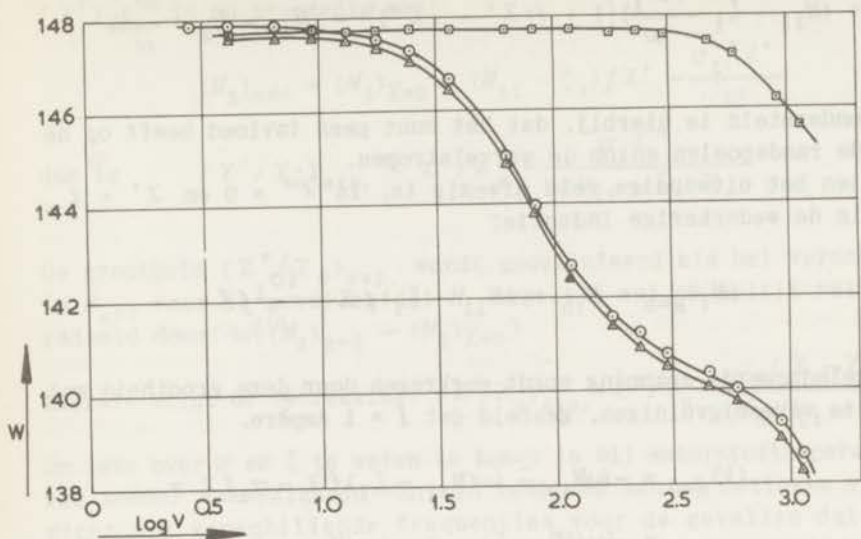
$$M_{10} = M_1^0 - \zeta - \frac{i\sigma}{\omega} \quad (4)$$

De geïnduceerde spanning is dan:

$$-i\omega M_{10} I = \{-i\omega(M_1^0 - \zeta) - \sigma\} I$$

( $I$  is de primaire stroom)





Aantal compensatiewindingen van het tweede spelensysteem, gevuld met 1 : 88 verdund  $MnZnNH_4$  tuttonzout;  $H_0 = 0$

- vloeibare heliumtemperaturen
  - △ vloeibare waterstoftemperaturen
  - vloeibare waterstoftemperaturen
- } kryostaat binnen magneet  
} kryostaat buiten magneet

FIG. 19

Deze spanning wordt gecompenseerd met behulp van de brugspanning  $(-i\omega M_{20} - R_0)I$  dus geldt  $M_{20} = M_1^0 - \zeta$  en  $R_0 = \sigma$ .

Gezien de bouw van de secundaire kryostaatspoel (fig. 11) geldt  $M_1^0 = M_{11} - M_{12}$  waar  $M_{11}$  en  $M_{12}$  resp. betrekking hebben op het middengedeelte en de beide randgedeelten. Worden op dezelfde wijze  $\sigma$  en  $\zeta$  gesplitst in resp.  $\sigma_1 - \sigma_2$  en  $\zeta_1 - \zeta_2$ , dan kan voor (4) geschreven worden:

$$M_{10} = M_{11} - M_{12} - \frac{i\sigma}{\omega} - \zeta = (M_{11} - \frac{i\sigma_1}{\omega} - \zeta_1) - (M_{12} - \frac{i\sigma_2}{\omega} - \zeta_2)$$

Beyndt zich nu een zout in de middenspoel dan moet  $M_{11} - \zeta_1 - \frac{i\sigma_1}{\omega}$  worden vermenigvuldigd met  $1 + f\chi = 1 + f(\chi' - i\chi'')$  en is de wederkerige inductie van de gehele spoel:



$$M_1 = (M_{11} - \zeta_1 - \frac{i\sigma_1}{\omega})\{1 + f(\chi' - i\chi'')\} - (M_{12} - \zeta_2 - \frac{i\sigma_2}{\omega})$$

Verondersteld is hierbij, dat het zout geen invloed heeft op de beide randspoelen en op de wervelstromen.

Indien het uitwendige veld afwezig is, is  $\chi'' = 0$  en  $\chi' = \chi_0$  en is de wederkerige inductie:

$$(M_1)_{H=0} = M_{10} + (M_{11} - \zeta_1)f\chi - \frac{i\sigma_1}{\omega}f\chi$$

De geïnduceerde spanning wordt verkregen door deze grootte met  $-i\omega$  te vermenigvuldigen, gesteld dat  $I = 1$  Ampère.

$$\begin{aligned} (V)_{H=0} &= -i\omega M_{10} - i\omega(M_{11} - \zeta_1)f\chi - \sigma_1 f\chi = \\ &= -i\omega(M_1^0 - \zeta) - \sigma - i\omega(M_{11} - \zeta_1)f\chi - \sigma_1 f\chi = \\ &= -i\omega(M_2)_{H=0} - (R)_{H=0} \end{aligned}$$

Het laatste lid is de compensatiespanning van de brug. Alle grootheden in de laatste 2 leden van deze vergelijking, uitgezonderd  $i$ , zijn reëel.

Als evenwichtsvoorwaarde krijgen we dus de condities:

$$(M_2)_{H=0} = (M_1^0 - \zeta) + (M_{11} - \zeta_1)f\chi \quad \text{en} \quad (R)_{H=0} = \sigma + \sigma_1 f\chi$$

De grootte  $(\chi' / \chi_0)_{\text{exp}}$  wordt nu gedefinieerd als  $\frac{w_H - w_0}{w - w_0}$ ,

$w_H$  en  $w$  stellen de windingen in de brug voor voor de gevallen  $H \neq 0$  resp.  $H = 0$  en  $w_0$  het aantal windingen bij afwezigheid van het zout. Dit wordt bepaald door het aantal compensatiewindingen, gemeten bij veld 0 uit te zetten tegen  $1/T$  en de aldus verkregen rechte te extrapoleren naar  $1/T = 0$ .  $(\chi_0)_{\text{exp}}$  is dus evenredig met  $(M_2)_{H=0} - (M_2)_{\chi=0} = (M_{11} - \zeta_1)f\chi_0$ .

Stel nu, dat er een uitwendig veld  $H_c$  aanwezig is en  $\chi'' \neq 0$ . Op analoge wijze kan dan afgeleid worden:

$$\begin{aligned} (M_2)_{H \neq 0} &= (M_1^0 - \zeta) + (M_{11} - \zeta_1)f\chi' - \frac{\sigma_1 f\chi''}{\omega} \\ (R)_{H \neq 0} &= \sigma_1 f\chi' + \sigma + f\omega\chi''(M_{11} - \zeta_1) \end{aligned}$$

$(\chi')_{\text{exp.}}$  is nu evenredig met

$$(M_2)_{H \neq 0} - (M_2)_{\chi=0} = (M_{11} - \zeta_1) f \chi' - \frac{\sigma_1 f \chi''}{\omega}$$

dus is 
$$(\chi' / \chi_0)_{\text{exp.}} = \chi' / \chi_0 - \frac{\sigma_1 \chi''}{\omega (M_{11} - \zeta_1) \chi_0}$$

De grootheid  $(\chi'' / \chi_0)_{\text{exp.}}$  wordt gedefinieerd als het verschil in  $R_{\text{eff}}$  voor de gevallen dat  $H_c$  ongelijk nul en gelijk nul is gedeeld door:  $\omega \{ (M_2)_{H=0} - (M_2)_{\chi=0} \}$

Hieruit volgt de betrekking: 
$$(\chi'' / \chi_0)_{\text{exp.}} = \chi'' / \chi_0 - \frac{\sigma_1 (\chi - \chi')}{\omega \chi_0 (M_{11} - \zeta_1)}$$

Om iets over  $\sigma$  en  $\zeta$  te weten te komen is bij waterstoftemperaturen zonder aanwezigheid van een zout een aantal metingen verricht bij verschillende frequenties voor de gevallen dat de kryostaat buiten de magneet en binnen de magneet aanwezig is. Tot aan 37 Hz blijkt de verandering  $\Delta R_{\text{eff}}$  van  $R_{\text{eff}}$  zeer klein te zijn en vanaf 37 tot aan 422 Hz geldt:  $\Delta R_{\text{eff}} = 62 \times 10^{-4} \log \nu - 87 \times 10^{-4}$ . Voor grotere frequenties neemt deze waarde sterk toe tot  $271.4 \times 10^{-4}$  bij  $\nu = 1294$  Hz. Tot 236 Hz kan het verband tussen de verandering van het aantal windingen  $\Delta w$  en de frequentie  $\nu$  weergegeven worden door  $\Delta w = 4,2 \log \nu + 5,7$ ; bij grotere frequentie neemt  $\Delta w$  nauwelijks meer af.

Met behulp van een cirkelvormige spoel van 29 windingen met, dezelfde diameter als de koperen cylinder, is de flux, veroorzaakt door de primaire spoel en die bepaald wordt door het resulterende veld van beide primaire spoelen inwendig, verminderd met de teruglopende krachtlijnen buiten het spoelensysteem, bepaald over een afstand, waar het veld nog redelijk bemerkbaar is. Uit deze meting kan kwalitatief geconcludeerd worden, dat het strooiveld ter hoogte van de secundaire middenspoel vrijwel homogeen is en ter hoogte van beide randspoelen een kleinere waarde heeft. Nemen we aan, dat de verhouding van de sterkte van het strooiveld ter plaatse van de middenspoel en van de randspoelen de grootte 10:9 heeft, dan levert een schatting van  $\sigma_1$  en  $\zeta_1$  de waarden  $8 \times 10^{-2}$  resp.  $1.2 \times 10^{-4}$  bij de ongunstige frequentie van 422 Hz. De grootst mogelijke absolute fout in  $\chi' / \chi_0$  en  $\chi'' / \chi_0$  blijkt dan van de orde van grootte van 1/100 te zijn. Daarom is op het boven beschreven procedé ter bepaling van  $\chi' / \chi_0$  en  $\chi'' / \chi_0$  geen correctie aangebracht.

De gunstige omstandigheid doet zich dan nog voor, dat de relaxatietijden van de verdunde zouten zeer groot zijn, zodat de

belangrijke verschijnselen zich voordoen bij frequenties kleiner dan 100 Hz; dientengevolge zijn de afwijkingen hier veel kleiner.

De mogelijkheid zou nog kunnen bestaan, dat in de windingen van de magneet wervelstromen opgewekt worden; echter blijkt er in het geheel geen verandering op te treden indien de magneet kortgesloten wordt. Wel heeft de grootte van  $H_c$  een geringe invloed op de compensatiestand van de brug. Dit kan veroorzaakt worden door de kracht die het veld op de wervelstromen in de koperen cylinder uitoefent.

Uiteindelijk wordt dus alleen rekening gehouden met het aantal \*nulwindingen\* ( $w_0$ ), dat sterk afhangt van de frequentie, en tevens met  $R_{\text{eff}}$  in veld nul. De grootste foutenbron schuilt dan ook in de vaststelling van  $w_0$ . Indien namelijk  $w_0$  niet nauwkeurig bekend is, ontstaan er moeilijkheden t.a.v. de hoge velden gemeten bij hoge frequenties. Hier immers is  $\chi'/\chi_0 = \frac{w_H - w_0}{w - w_0}$  zeer klein; voor de berekening van de magnetische s.w. is het daarom gewenst de velden boven 2000 Oe buiten beschouwing te laten.

#### Par. 4.3. De invloed van het inwendige veld

Bij de berekeningen is aangenomen, dat het veld, werkend op de magnetische ionen gelijk is aan het uitwendige veld en is het ontmagnetiserende veld en de onderlinge wisselwerking der ionen buiten beschouwing gelaten.

Het ontmagnetiserende veld is afhankelijk van de vorm van het preparaat en is evenredig met de magnetisatie  $\sigma$  per  $\text{cm}^3$ , dus is  $H_{\text{inw}} = H_{\text{uitw}} - \epsilon\sigma$ . Voor een bol is  $\epsilon = 4\pi/3$ . Voor een homogene stof is de onderlinge wisselwerking berekend door Lorentz<sup>35)</sup>, Onsager<sup>36)</sup> en Van Vleck<sup>37)</sup>. Volgens de theorie van Lorentz is het veld, veroorzaakt door de wisselwerking gelijk aan  $\frac{4}{3}\pi\sigma$ , zodat voor een bolvormig

preparaat het op een magnetisch ion werkend veld gelijk is aan  $H_{\text{loc}} = H_{\text{uitw}}$ . De magnetisatie per  $\text{cm}^3$  van een niet bolvormig preparaat wordt gegeven door

$$\sigma = C \frac{H_{\text{uitw}} + \left(\frac{4}{3}\pi - \epsilon\right)\sigma}{T} = \frac{C H_{\text{uitw}}}{T - \Delta}$$

dus 
$$\chi = \frac{C}{T - \Delta} \text{ waarin } \Delta = \left(\frac{4}{3}\pi - \epsilon\right)C.$$



De beschouwingen van O n s a g e r , die rekening houden met het reactieveld van een ion, dat geen richtende werking op dat ion uitoefent, en van V a n V l e c k waarin de magnetische wisselwerking berekend worden, geven resultaten, die bij heliumtemperaturen slechts geringe afwijkingen vertonen met de theorie van L o r e n t z . De experimenten zijn echter verricht aan poedervormige stoffen en hier treden grote moeilijkheden betreffende de berekening van de op het ion werkende veld op. In navolging van B r e i t <sup>38)</sup> stellen we:

$$\Delta = \left(\frac{4\pi}{3} - \epsilon\right) fC = \left(\frac{4\pi}{3} - \epsilon\right) f \frac{T}{3} =$$

$$= 4 \mu_B^2 \frac{N_0}{k} S(S+1) = 1,488 \frac{d}{M} S(S+1)$$

$f$  = de vulfactor,  $\mu_B$  het Bohrmagneton,  $N_0$  het aantal magnetische ionen per  $\text{cm}^3$ ,  $R$  de constante van Boltzmann,  $S$  het totale spinquantumgetal per magnetisch ion,  $d$  de dichtheid en  $M$  het moleculairgewicht van het zout. Voor het geval  $\epsilon = 0$  (hetgeen gerealiseerd is bij een oneindig lange cylinder waarvan de as evenwijdig is met het uitwendige veld) is in tabel II voor verschillende zouten de grootheid  $\Delta/f$  weergegeven (v a n D i j k <sup>39)</sup>.

TABEL II

Z O U T	$\frac{\Delta}{f} (\epsilon = 0)$
$\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,009
$\text{CuH}_3 \cdot \text{NH}_3\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0,019
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0,029
$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0,065
$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,085
$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0,265

In ons geval zijn metingen verricht aan cilindervormige preparaten met diameter 1,8 cm en hoogte 4 à 5 cm. Stellen we dit gelijkwaardig aan een omwentelingsellipsoïde met excentriciteit 0,9, dan is  $\epsilon \approx 1,4$  (De Klerk <sup>40)</sup>) en is  $\Delta/f$  ongeveer 30% kleiner dan in tabel II opgegeven. Bij onze metingen, waarbij niet speciaal gelet is op afwijkingen van de wet van Curie  $\chi = C/T$  is over het algemeen  $\Delta$  zo klein, dat indien  $w$  uitgezet wordt tegen  $1/T$  een curve ontstaat die geen afwijkingen van een rechte vertoont. Een uitzondering hierop vormt het koper-kaliumtuttonzout. Uit onderzoeken van De Klerk <sup>41)</sup> volgt een waarde van groot  $0,052^\circ \text{ K}$ ; G a r r e t t <sup>42)</sup>, B e n z i e e n C o o k e <sup>43)</sup> vinden  $0,034^\circ \text{ K}$ . Met de waarde, gevonden door De Klerk kunnen wij het beste de calibratie  $w = C/(T - \Delta)$  beschrijven.

Voor het vastleggen van een verbeterde temperatuurschaal zijn door E r i c k s o n en R o b e r t s <sup>44)</sup> de susceptibiliteiten van verschillende mangaantuttonzouten en ijzerammonium aluin nauwkeurig gemeten met de Hartshornbrug en deze zijn vergeleken met de bijbehorende temperaturen, bepaald met de dampspanningsthermometer.

Indien  $M = B - \frac{A}{T - \Delta}$  ( $M =$  wederkerige inductie,  $A$  en  $B$  zijn

constanten) dan moet  $(M - B)T_{48}$  uitgezet tegen  $M - B$  een rechte geven met helling  $\Delta$ . De notatie  $T_{48}$  heeft betrekking op de temperatuur die bepaald wordt uit de baddruk en die gepubliceerd is in een tabel die door S h o e n b e r g en v a n D i j k <sup>45)</sup> samengesteld is; de door ons gebruikte temperatuurschaal is de verbeterde zgn.  $T_{L55}$  schaal, samengesteld door v a n D i j k en D u r i e u x <sup>46)</sup>. Deze rechte is gelegd door de temperaturen  $4,2$  en  $1,5^\circ \text{ K}$  (die zeer nauwkeurig bepaald zijn met behulp van de gasthermometer). De meting is geschied aan poedervormige preparaten, gebracht in bolvorm. Het resultaat is een zo geringe  $\Delta$ , dat deze bij onze metingen buiten beschouwing gelaten kan worden. A m b l e r en H u d s o n <sup>47)</sup> vinden bij een dergelijk experiment aan chroommethylamine aluin een  $\Delta = 0$ .

### Par. 5. Ballistische meetmethode

Tot slot van dit hoofdstuk wordt nog vermeld, dat een aantal experimenten verricht is met behulp van een ballistische galvanometer. De meetmethode is uitvoerig besproken door S t e e n - l a n d <sup>48)</sup> en B e e n <sup>49)</sup> en daarom zal deze hier zeer in het kort worden behandeld.

Het zout bevindt zich in een constant uitwendig veld  $H_c$  waarop gesuperponeerd is een constant veld  $h$ , dat klein is t.o.v.  $H_c$  en dezelfde richting heeft als  $H_c$ ;  $h$  wordt opgewekt met behulp van een gelijkstroom door de primaire kryostaatspoelen. Deze stroom kan gecommuteerd worden tengevolge waarvan de magnetisatie van het zout een andere waarde krijgt en in het secundaire spoelensysteem een spanningsstoot optreedt. De grootte hiervan is recht evenredig met de differentiële susceptibiliteit van het zout en deze mag bij de toegepaste velden en temperaturen gelijk gesteld worden aan de statische susceptibiliteit, mits de temperatuur van het preparaat tengevolge van de veldwijziging niet verandert. De spanningsstoot wordt gemeten met behulp van een galvanometer, die in de plaats staat van het detectiesysteem voor wisselspanningen, die in de vorige paragrafen is behandeld. De schakeling is overigens dezelfde als die, gebruikt bij de wisselstroommethode. De optredende spanningsstoot wordt voor een deel gecompenseerd door het inschakelen van een aantal windingen in de brug.

Een tweetal galvanometers is gebruikt, nl. een Kipp galvanometer (type  $K_c$ ) die een vrije slingertijd  $T_0$  heeft van 9 seconden en een ballistische gevoeligheid van omstreeks  $0,3 \times 10^6$  rad. / C en een Leeds & Northrup HS(LN) met een vrije slingertijd van 25 seconden en een ballistische gevoeligheid, die zeker 10 maal zo klein is dan die van de KC galvanometer.

Bij de experimenten met wisselvelden stond het zout direct in de koelvloeistof; bij deze metingen was het mogelijk het zout hiervan thermisch te isoleren. De wijze, waarop dit gedaan is, is in principe dezelfde als toegepast wordt bij de experimenten betreffende de adiabatische ontmagnetisatie. De resultaten van deze metingen, die gezien moeten worden als oriënterend en voorlopig, worden in het begin van het volgende hoofdstuk besproken.



### HOOFDSTUK III

#### EXPERIMENTELE RESULTATEN

##### *Par. 1.1. Ballistische metingen*

Deze metingen zijn gedaan, voordat de opstelling gebouwd was, waarmee het mogelijk was bij zeer laagfrequente wisselvelden nauwkeurige onderzoeken te verrichten.

Het doel van dit onderzoek is geweest, om allereerst na te gaan,

of aan de relaxatie:  $\chi/\chi_0 = \frac{C_M + C_L}{C_H + C_L}$  (1) (zie hoofdstuk II, blz.

17), die op grond van de thermodynamische theorie is afgeleid, voldaan was. En verder, indien dit inderdaad het geval bleek te zijn, een nieuwe methode te ontwikkelen ter bepaling van soortelijke warmten. Naar aanleiding van de thermodynamische beschouwingen, waarop deze formule berust, stond het preparaat in warmtecontact met het bad door middel van een ruimte, waarin zich wat heliumgas bevond (de zgn. vacuumruimte); daarna werd een veld  $H_c$  aangebracht en werd het heliumgas zo goed mogelijk verwijderd. Hierbij werd gebruik gemaakt van een Leybold olierotatiepomp (type  $S_2$ ) en een Leybold kwikdiffusiepom (type Hg45); de druk werd bepaald met een MacLeod manometer. Terwijl nog wat gas aanwezig was, werd het aantal windingen  $w$  van de brug, nodig om de spanningsstoot in de secundaire kryostaatspoelen, die ontstond t.g.v. het commuteren van de primaire stroom, bepaald. Deze is ook gemeten bij afwezigheid van het uitwendige veld  $H_c$ ; hier is  $w$  onafhankelijk van de druk in de vacuumruimte. Is  $H_c \neq 0$ , dan bleek, dat er over het algemeen een verandering van  $w$  optrad, die des te groter was, naarmate deze gasdruk lager was. Indien het warmtecontact van het zout met het bad geheel verbroken zou zijn, dan moet het mogelijk zijn om uit het quo-

tient  $\frac{w_H - w_0}{w_{H=0} - w_0}$  (waarin  $w_0$  het aantal windingen is, nodig om de

spanning van het lege spoelensysteem te compenseren en  $w_H$  resp.  $w_{H=0}$  het aantal compensatiewindingen indien het veld al of niet aanwezig is) de soortelijke warmte  $C_L$  te bepalen indien  $C_H$  en  $C_M$  bekend zijn. Deze laatste worden ontleend uit reeds bekende paramagnetische relaxatiemetingen. (Zie hoofdstuk II, formule 14).

Par. 1.2. Resultaten

Bij de eerste orienterende metingen, die uitgevoerd zijn met de opstelling van De Klerk<sup>40)</sup> en Steenland<sup>48)</sup>, is gebruik gemaakt van 23,12 gram poedervormig  $\text{FeNH}_4$  aluin opgesloten in een bol van  $21,9 \text{ cm}^3$ . Bij vloeibare luchttemperatuur is een hoeveelheid van  $4,8 \pm 0,3 \text{ mg}$  helium toegelaten; de bol werd daarna dichtgesmolten.

De resultaten, gevonden bij  $1,115^\circ \text{K}$  worden vermeld in tabel III.

TABEL III

$H_c$ (Oe)	$\chi' / \chi_o$ (ZC galvanometer)
303,5	0,94
629,5	0,79
940,5	0,64
1216,4	0,54

Bij deze temperatuur is een groot deel van het helium in de bol vloeibaar, zodat in  $C_L$  een term aanwezig behoort te zijn, die met de verdampingswarmte van helium bij constant volume, rekening houdt. De uitdrukking  $1 - \chi' / \chi_o = \frac{C_H - C_M}{C_H + C_L}$  gaat dan over in:

$$1 - \chi' / \chi_o = \frac{C/R H^2}{b/R + C/R H^2 + a/R T^5 + M/GR T^2 (c_{\text{gas}} \times g_{\text{gas}} + c_{v1} \times g_{v1} + V \times g_{He})}$$

waarin:  $R$  de universele gasconstante is,  
 $C$  de curieconstante van het zout per mol,  
 $b/T^2$  de soortelijke warmte van het zout bij constant magnetisch moment,  $M$  het moleculairgewicht van het zout,  $G$  de gebruikte hoeveelheid zout,  $T$  de absolute temperatuur,  $c_{\text{gas}}$  de soortelijke warmte van heliumgas,  $g_{\text{gas}}$  de gewichtshoeveelheid heliumgas,  $c_{v1}$  de soortelijke warmte van heliumvloeistof,  $g_{v1}$  de gewichtshoeveelheid vloeistof,  $V$  de verdampingswarmte van helium en  $g_{He}$  de gewichtshoeveelheid verdampte helium tengevolge van een temperatuurstijging van  $\Delta T$ ; bij veldverhoging wordt namelijk verondersteld, dat de temperatuur met  $\Delta T$  toeneemt. Verondersteld is, dat de rooster soortelijke warmte van ijzeraluin voldoet aan

de Debijewet:  $C_L = aT^3$ ; de waarde van  $a$  is achteraf ontleend aan de onderzoeken van K a p a d n i s .

Voor de verdampingswarmte volgt hieruit een waarde, die ligt tussen 14,2 J/g (gevonden bij de eerste drie laagste velden) en 17,2 J/g (gevonden bij het hoogste veld). K e e s o m <sup>50)</sup> geeft een waarde op van ongeveer 19,7 J/g.

Het verschil zal in de eerste plaats te wijten zijn aan de omstandigheid, dat de metingen hier gedaan zijn bij constant volume. Indien uitgevoerd bij constante druk, zou een waarde verwacht moeten worden, die ongeveer 2,1 J/g hoger ligt en dan is het resultaat, gezien de nauwkeurigheid van de susceptibiliteitsmeting en de gewichtsbepaling van het helium niet onbevredigend.

Een tweede serie metingen is verricht aan een poedervormig preparaat van CrK aluin, dat, evenals het ijzeraluin, opgesloten was in een glazen bol; een hoeveelheid heliumgas van 0,4 mg is hieraan toegevoegd met de bedoeling een goed warmte-evenwicht binnen het preparaat te bevorderen. Deze hoeveelheid gas is zodanig, dat bij de gebruikte temperaturen geen condensatie van het helium op kon treden en dus geen rekening met de verdampingswarmte van het helium gehouden behoeft te worden. Wordt nu als onbekende aangenomen de rooster-soortelijke warmte van het CrK aluin en wordt deze geschreven in de vorm  $C_L/R = aT^3$  (hierin is  $R$  de universele gasconstante), dan volgt uit de metingen voor  $a$  per mol de waarde:  $a = (4 \pm 0,7)10^{-4}$  hetgeen, gezien weer de meetnauwkeurigheid, behoorlijk in overeenstemming is met hetgeen door K a p a d n i s <sup>51)</sup> is gevonden, nl.  $a = 4,94 \times 10^{-4}$ . Dezelfde onderzoeken, verricht op ijzeraluin, geven de waarde:  $a = (4,5 \pm 0,7) \times 10^{-4}$ ; K a p a d n i s <sup>51)</sup> geeft op:  $a = 4,23 \times 10^{-4}$ .

De merkwaardigheid doet zich voor, dat met de Cambridge galvanometer voor  $a$  een grotere waarde gevonden wordt. De insteltijd hiervan is veel langer dan van de ZC of KC galvanometer en het verschil in  $a$  kan alleen verklaard worden door aan te nemen, dat de gasdruk in de vacuumruimte nog zo hoog is, dat de warmte-uitwisseling van het zout met het bad tijdens deze lange insteltijd een rol gaat spelen. Dit heeft formeel een extra soortelijke warmte tengevolge. Nauw betrokken hiermee is het verschijnsel, dat, indien de druk in de vacuumruimte hoger is dan  $\approx 10^{-6}$  mm kwik, de KC galvanometer bij commutatie van de primaire stroom een dubbelstoot kan vertonen. De galvanometer slaat zeer snel naar de \*verkeerde\* richting uit, vertoont een omkeerpunt en via de evenwichtsstand heeft ze in de \*goede\* richting een tweede omkeerpunt. Dit verschijnsel treedt op indien het aantal



in de brug geschakelde windingen groter is dan het aantal, nodig voor compensatie. Het is opmerkelijk, dat de grootte van de dubbelstoot kleiner wordt indien het vacuum beter is. Bij optreding van dit verschijnsel bleek de berekende soortelijke warmte steeds te groot te zijn en wel worden de afwijkingen groter bij lagere temperatuur. Ook dit wijst in de richting, dat bij verschillende metingen het vacuum in de vacuumruimte niet goed was. Om dit nader te controleren is in enkele gevallen de soortelijke warmte bepaald bij aanwezigheid van een hoeveelheid gas in de vacuumruimte bij drukken van  $1/10$  mm kwik en  $\approx 10^{-5}$  mm kwik. In het eerste geval wordt inderdaad een belangrijk hogere waarde gevonden dan in het tweede; ook het laatste geval levert echter een te grote soortelijke warmte.

Een derde groep van experimenten, die op dezelfde wijze uitgevoerd is, is verricht aan een paramagnetisch zout, dat gemengd is met een niet paramagnetische stof. Voor deze laatste is gekozen:

- 1e. een zeer fijn koperpoeder en
- 2e. poedervormig KCl, dat op twee manieren in contact gebracht is met het paramagnetische zout, nl.
  - a) door menging en toevoeging van een geringe hoeveelheid heliumgas en
  - b) door menging en daarna werd het mengsel hydraulisch samengeperst.

In 1e. scheen de korrelgrootte van het metaalpoeder nog zodanig te zijn, dat bij veldverandering hierin nog aanzienlijke wervelstromen optraden; dit was te bemerken aan de sterke daling van het aantal compensatiewindingen bij veld  $H_c = 0$ . Verdere conclusies konden daarom niet uit deze metingen getrokken worden.

In geval a) van het KCl poeder (gemengd met KCr aluin) is gebleken, dat de berekende soortelijke warmte van het KCl te groot was, en wel, des te groter, naarmate de temperatuur lager was (uit de metingen van Keesom en Clark<sup>52</sup>) volgt voor de soortelijke warmte van KCl per mol:  $C_v/R = 3,84 \times 10^{-5} \times T^3$ ; hier is voor de coëfficiënt  $\alpha$  van  $T^3$  gevonden:  $4,9 \times 10^{-5}$  bij  $T = 3,994^\circ$  K opklimmend tot  $120 \times 10^{-5}$  bij  $T = 1,260^\circ$  K). Vermoedelijk zijn deze te grote uitkomsten te wijten aan een slecht warmtecontact tussen beide stoffen, zodat de geringe hoeveelheid gas in de vacuumruimte de gelegenheid kreeg warmte van of naar het bad te transporteren.

In geval b) zijn de resultaten beter in overeenstemming met die van Keesom en Clark; hier wordt gevonden, dat  $\alpha$ , bepaald bij verschillende temperaturen in het heliumgebied, ligt tussen de waarden  $3,4$  en  $4,6 \times 10^{-5}$ . De afwijkingen kunnen ver-

klaard worden uit de onnauwkeurigheid, waarmede  $\chi' / \chi_0$  wordt bepaald. Deze onderzoeken zijn afgesloten met een aantal experimenten op  $\text{FeNH}_4$  aluin; het primaire veld was hier een wisselveld met frequenties tussen 22,7 en 400 Hz. De dispersiecurven zijn bepaald voor de gevallen, dat in de vacuumruimte wat heliumgas aanwezig was met een druk van omstreeks: a) 2 cm kwik, b) 1/10 mm kwik en c)  $10^{-6}$  mm kwik, terwijl ook een meting gedaan is waarbij helium in de vacuumruimte was gecondenseerd (geval d). Hierbij is gebleken, dat tussen a), b) en d) nauwelijks verschillen optreden en dat bij hogere frequenties slechts geringe verschillen tussen de verschillende gevallen aanwezig zijn; bij lage frequenties is dit niet meer het geval. (Zie tabel IV). In geval c) heeft de dispersiecurve een zeer vlak verloop. Indien deze naar frequentie nul wordt geëxtrapoleerd en de aldus gevonden waarde van  $\chi' / \chi_0$  in de uitdrukking (1) wordt gesubstitueerd, wordt voor  $a/R$  (de coëfficiënt van  $T^3$ ) een waarde gevonden, die redelijk overeenkomt met die, door K a p a d n i s <sup>51</sup>) gevonden (nl.  $a = (4,1 \pm 0,8) \times 10^{-4}$ ).

TABEL IV

H	$\chi' / \chi_0$ ( $\nu = 62,5$ Hz; $P_{\text{vac.}} = 2,215$ cm Hg)	$\chi' / \chi_0$ ( $\nu = 62,5$ Hz; $P_{\text{vac.}} \approx 10^{-6}$ mm Hg)	$\chi' / \chi_0$ ( $\nu = 175$ Hz; $P_{\text{vac.}} = 2,215$ cm Hg)	$\chi' / \chi_0$ ( $\nu = 175$ Hz; $P_{\text{vac.}} \approx 10^{-6}$ mm Hg)
225	0,929	0,886	0,885	0,876
450	0,785	0,651	0,645	0,632
675	0,608	0,459	0,434	0,433
900	0,459	0,308	0,292	0,305
1125	0,342	0,239	0,203	0,221

Helaas waren er op dat moment geen lagere frequenties ter beschikking, zodat de extrapolatie niet met grote nauwkeurigheid kon geschieden.

Uit deze experimenten, die nog als voorlopig beschouwd moeten worden, mag wel besloten worden, dat dat deel van de thermodynamische theorie, dat handelt over een van het bad geïsoleerd zout, zich bevindend in laagfrequent magnetische velden, niet in strijd is met de waarnemingen. En verder dat, mits men de beschikking heeft over een zeer goede en snelle vacuuminstallatie, de ballistische meetmethode ter bepaling van soortelijke warmten bij temperaturen van omstreeks  $1^\circ$  K, kan wedijveren met de tot



nog toe gangbare. Bij gebruikmaking van laagfrequent wisselvel-  
den, schijnt de methode beter te zijn, althans, wanneer men niet  
met mengsels te maken heeft. De gevoeligheid van de susceptibi-  
liteitsbepaling is dan meer dan een factor 10 groter.  
Nadere onderzoekingen zouden moeten uitwijzen, of deze methode  
algemeen doorgang kan vinden.

## Par. 2. Overzicht van de stoffen, waarop relaxatiemetingen verricht zijn

De zouten, waarvan bij helium en zo mogelijk bij waterstoftempe-  
raturen dispersie- en absorptiecurven bij laagfrequent wissel-  
velden bepaald zijn, kunnen worden verdeeld in de volgende groe-  
pen:

- 1) een aantal ijzerammoniumaluinen waarvan er enkele verdund  
zijn,
- 2) enkele verdunde chroomkaliumaluinen,
- 3) mangaanammoniumtutton zout met enkele verdunde zouten en
- 4) koperkaliumtutton zout met één verdund zout.

Bij een verdund zout is een aantal magnetische ionen vervangen  
door niet magnetische ionen van dezelfde valentie en ongeveer  
dezelfde grootte. Zo zijn ijzer- en chroomionen vervangen door  
aluminium, mangaan en koper door zink.

De verdunde zouten zijn in het laboratorium bereid door een  
mengsel magnetisch en niet magnetisch zout in een bepaalde mole-  
culaire verhouding in warm water op te lossen; door langzame  
afkoeling ontstaan over het algemeen kleine heldere mengkristal-  
len. In de meeste gevallen is de oplossing verdeeld over ver-  
schillende kristalliseerschaltjes en slechts de eerstgevormde  
kristalletjes zijn voor de metingen gebruikt. Een uitzondering  
vormt het 1:61 verdunde FeAl aluin. Hiervan waren twee grote  
stukken in het laboratorium aanwezig. Een dezer stukken is ver-  
poederd tot kleine kristalletjes en uit het andere stuk is een  
cilinder gezaagd.

Bij vroegere onderzoekingen (onder directe leiding van Dr. D.  
Bij 1) is voor enkele verdunde aluinen de verhouding magneti-  
sche: overeenkomstige niet magnetische ionen gravimetrisch be-  
paald. De resultaten van deze bepaling zijn vergeleken met de  
Curieconstanten  $C$  van deze zouten. Voor 1 gmol zout kan deze  
berekend worden uit:  $C/R = (g^2/3)(\mu_B^2/k^2)S(S+1)$ . Hierin is  $C$  de  
Curieconstante per gmol,  $R$  de gasconstante,  $\mu_B$  het Bohrmagneton,  
 $k$  de constante van Boltzmann,  $S$  het totale spinquantumgetal en  $g$   
de Landé factor, die de waarde 2 heeft voor vrijwel alle onder-



zochte zouten, met uitzondering van het koperkaliumtuttonzout. De helling  $dw/d(1/T)$  van de calibratierechte is evenredig met  $C$ , de evenredigheidsconstante is niet bekend ( $w$  is het aantal compensatiewindingen). Voor een 1:n verdund zout moet deze helling  $n+1$  maal zo klein zijn als die van het overeenkomstige geconcentreerde zout, indien eenzelfde aantal grammoleculen gebruikt wordt en de spoel in beide gevallen op dezelfde wijze is gevuld. Als aan deze voorwaarden voldaan is, kan dus de verdunning bepaald worden uit de verhouding van de hellingen van niet verdund en verdund zout. Rekening moet nog gehouden worden met de verschillen in dichtheid van de onderzochte zouten. De resultaten van deze methode waren in behoorlijke overeenstemming met de gravimetrische bepaling. Daarom is bij de door ons gebruikte stoffen de verdunning bepaald op de zojuist aangegeven wijze. Ter contrôle zijn de hellingen van geconcentreerd koperkaliumtuttonzout en van mangaanammoniumtuttonzout met elkaar vergeleken. Per gmol zijn deze resp. 372,2 en 3766. Indien de waarde, gevonden bij het koperzout, omgerekend wordt naar een spinquantumgetal  $5/2$ , dan verkrijgt men 3634; hierbij is de door Reekie<sup>53)</sup> en Bleaney et.al.<sup>54)</sup> gevonden Curieconstante, die 19,5% groter is dan de waarde voor  $S = 1/2$  en  $g = 2$  aangenomen. De overeenstemming is bevredigend. Een verdere steun tot deze bepaling van de graad van de verdunning is het feit, dat de hellingen van de verschillende onderzochte niet verdunde ijzeraluinen slechts zeer geringe verschillen vertonen. Omdat de bij het mangaanzout gevonden waarde nauwkeuriger is dan die van het koperzout, zijn de verdunningen hiernaar berekend. Bij de laatste metingen is het ijzeraluin als basis genomen. Aldus ontstaat het volgende overzicht van de onderzochte stoffen. (Zie pag. 61).

De afmetingen der kleine kristallen bedragen 1 à 2 mm. Het gewicht van elk zout is bepaald en ligt tussen 14 en 17 gram met uitzondering van de niet verdunde ijzeraluinen, de verdunde mangaanzouten 1:18 en 1:88 en het verdunde CrAlK aluin 1:1,15. Deze laatsten zijn tengevolge van het breken van het spoelensysteem met een nieuw geconstrueerd stelsel onderzocht; het gewicht hier is ongeveer 9 gram.

De ijzeraluinen en het mangaanzout zijn geleverd door Analar Hopkin & Williams, de andere zouten door Brocades Stheeman & Pharmacia; elk niet verdund zout is, alvorens het werd onderzocht, omgekristalliseerd.

Bij kamertemperatuur is nog een reeks contrôlemetingen betreffende de verdunningen verricht. De compensatiestand van de brug is bepaald in de gevallen, dat in de kryostaatspoel alleen de

Z O U T	VERDUNNING	TOESTAND VAN HET ZOUT
$\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1:0	a) Kleine kristallen b) Poeder, geperst onder een druk van ongeveer 7000 atm. c) Preparaat van b), tot poeder gemaakt. Deze drie zouten zijn afkomstig uit één oplossing.
$\text{FeAl}_n(\text{NH}_4)_{n+1}(\text{SO}_4)_{2(n+1)} \cdot 12(n+1)\text{H}_2\text{O}$	1:3; 1:18; 1:61	Kleine kristallen. Het 1:61 zout ook nog als één stuk polykristal, cilindervormig geslepen.
$\text{CrAl}_n\text{K}_{n+1}(\text{SO}_4)_{2(n+1)} \cdot 12(n+1)\text{H}_2\text{O}$	1:1.15; 1:2; 1:12; 1:20	Kleine kristallen.
$\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1:0	Kleine kristallen.
$\text{CuZn}_n\text{K}_{2(n+1)}(\text{SO}_4)_{2n+1} \cdot 6(n+1)\text{H}_2\text{O}$	1:15	Kleine kristallen.
$\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1:0	Kleine kristallen.
$\text{MnZn}_n(\text{NH}_4)_{2(n+1)}(\text{SO}_4)_{2n+1} \cdot 6(n+1)\text{H}_2\text{O}$	1:18; 1:23; 1:88	Kleine kristallen

glazen zouthouder aanwezig was en daarna de houder gevuld met zout. Het verschil in windingen is uiteraard gering (maximaal ongeveer 0,2 winding) en voor de zeer verdunde zouten is de nauwkeurigheid dus slecht. Binnen de meetnauwkeurigheid is er echter overeenstemming met de opgegeven getallen.

### Par. 3. De groep van ijzeraluinen

Bij verschillende frequenties en uitwendige velden is niet verdund ijzeraluin reeds onderzocht door De Haas en Dupré<sup>14)</sup>. Hoofdzakelijk werd hier nagegaan, hoe  $\chi'$  van het uitwendige veld afhing. Uitgebreider werd deze stof daarna onderzocht door Kramers, Bijl en Gorter<sup>15)</sup>. Hier werd het gedrag van drie monsters ijzeraluin bepaald, elk bij twee temperaturen in het vloeibare heliumgebied, bij verschillende uitwendige velden, terwijl het frequentiegebied zich uitstrekte van ongeveer 15 tot 425 Hz.

Uit deze onderzoeken is gebleken, dat de grootte van de relaxatietijden sterk afhangt van de oorsprong van de stof, terwijl er ook verschillen kunnen optreden tussen twee monsters van dezelfde oorsprong. De waarde  $b/C$  blijkt echter onafhankelijk hiervan te zijn en de curven, waarbij  $\rho$  tegen  $T$  en  $\rho$  tegen  $H_c$  uitgezet zijn, lopen met elkaar evenwijdig.

De dispersie- en absorptiecurven kunnen, binnen de meetnauwkeurigheid, worden beschreven met de formules van Cole en Cole<sup>31)</sup> (blz. 21). Uit de onderzoeken van Benzie en Cooke<sup>55)</sup>, waarbij een aantal ijzeraluinen gebruikt is van verschillende korrelgrootte en één in geperste toestand is gebracht, blijken grote verschillen in de relaxatietijden te bestaan. De frequenties, die gebruikt werden, waren hier vrij groot en slechts een klein gedeelte van de dispersie- en absorptiecurven konden worden opgenomen. De relaxatietijden zijn verkregen uit de formules van Casimir en Dupré, gebruik makend van de grootheden  $\chi'/\chi_0$  en  $\chi''/\chi_0$ , gemeten bij één frequentie.

Door de uitbreiding van het frequentiegebied naar beneden, is de mogelijkheid ontstaan om bij lage temperaturen zinvolle waarnemingen te doen, omdat vrij volledig dispersie- en absorptiecurven opgemeten kunnen worden. Dit is dan ook één van de redenen, dat enkele niet verdunde zouten nog eens onderzocht zijn. Een andere reden was om na te gaan, hoe warmtegeleidingseffecten in het zout de relaxatietijden en de dispersie- en absorptiecurven beïnvloedden. Hiertoe is een cilindervormig preparaat met



een lengte van 4 cm en een diameter van  $1\frac{1}{2}$  cm, dat bestaat uit ijzeraluin dat hydraulisch geperst was onder een druk van ongeveer 7000 atmosfeer en gezaagd is uit een grotere cylinder, onderzocht. De tweede stof is verkregen uit het resterende deel van de grote cylinder; dit is ongeveer  $\frac{3}{4}$  dag, voordat het zout voor de metingen werd gebruikt, verpulverd. Microscopisch bekeken bleek een deel van het poeder, dat blootgesteld gebleven was aan de buitenlucht, op het moment van afkoeling van het zout, waarop de experimenten zijn verricht, te bestaan uit kleine heldere kristalletjes. En om de gevolgen van het samenpersen van het zout na te gaan, is een derde monster van verdund ijzeraluin onderzocht, dat uit dezelfde oplossing afkomstig is, als de voorgaande twee zouten. Van het 1:61 verdunde zout zijn metingen verricht aan een poeder en aan een stuk polykristal van dezelfde afmetingen als het geperste niet verdunde zout. Dit laatste is weer gedaan, om de invloed van een eventuele warmtegeleiding te onderzoeken.

### *Par. 3.2. De relaxatieparameter*

De grootheid  $\rho_{disp}$  wordt gedefinieerd als de reciproke waarde van die frequentie, waarbij  $\chi'/\chi_0$  gelijk is aan  $1-\frac{1}{2}F$ , terwijl  $\rho_{abs}$  het omgekeerde is van de frequentie, waarbij de absorptiecurve een maximum vertoont.

In tabel V zijn de resultaten van de verdunde en niet verdunde ijzeraluinen gegeven, terwijl in de linker figuren van fig. 20 een grootheid  $\rho/f(T)$ , die direct verband houdt met de relaxatieparameter, wordt weergegeven als functie van het uitwendige veld  $H_c$ . In het rechter gedeelte van fig. 1 staat  $f(T)$  (de temperatuurfunctie) als functie van de absolute temperatuur op een dubbel logaritmische schaal uitgezet; voor ieder preparaat (de twee niet verdunde preparaten, in poedervorm, gecombineerd) is een dergelijke curve getekend.

Op de volgende wijze is de temperatuurfunctie geconstrueerd. Het blijkt, dat  $\rho_{T_k}/\rho_{T_m}$  onafhankelijk van het veld is, indien dit niet te grote waarden heeft (in het algemeen kleiner dan 1000 Oe). Hierbij zijn  $\rho_{T_k}$  en  $\rho_{T_m}$  de relaxatieparameters bij de temperaturen  $T_k$  resp.  $T_m$ . Indien een zout onderzocht is bij de temperaturen  $T_1, T_2, \dots, T_n$  ( $T_1 < T_2 < \dots < T_n$ ), dan hebben we tot onze beschikking de  $n$  getallen  $\rho_{T_1}/\rho_{T_k}, \rho_{T_2}/\rho_{T_k}, \dots, \rho_{T_n}/\rho_{T_k}$ ;  $T_k$  is een temperatuur, liggende in of nabij het onderzochte temperatuurgebied, terwijl  $\rho_{T_k}$  door interpolatie of extrapolatie is

TABEL V \*)

The relaxation parameters $Q_{disp}$ and $Q_{abs}$ as functions of $H_c$ and $T$ (the numbers, given in brackets have been obtained by extrapolation).												
$H_c(Oe)$	225	450	675	900	1125	1800	2250	3375	4500	$T(^{\circ}K)$	sample	
$Q(msec)$												
$Q_{disp}$	20.9	31.5	46.4		88.1					1.288	FeAl alum 1 : 0 (normal unpressed sample)	
$Q_{abs}$	17.8	26.6	39.8		77.6					1.986		
$Q_{disp}$	6.56	9.64	14.3		27.4					2.144		
$Q_{abs}$	5.01	7.94	12.3		23.4					2.217		
$Q_{disp}$	4.35	6.75	10.1		19.7					2.514		
$Q_{abs}$	3.98	6.03	8.91		17.4	34.0	43.7	67.6		3.004		
$Q_{disp}$	4.39	6.18	9.16		17.4	34.0	43.7	67.6				
$Q_{abs}$	3.39	5.37	7.95		15.9	28.5	35.5	55.0				
$Q_{disp}$	1.82	2.78	4.27		8.61							
$Q_{abs}$	1.78	2.57	4.07		7.85							
$Q_{disp}$	0.93	1.25	1.82		3.55	7.53	10.5	18.8				
$Q_{abs}$		(0.7)	1.43		3.13	6.62	9.38	17.0				
$Q_{disp}$	11.2	17.1	25.1	34.7	44.7	72.3	85.1	118		1.243		FeAl alum 1 : 0 (powdered pressed sample)
$Q_{abs}$	10.7	15.9	23.4	33.9	42.2	58.9	64.6	63.1		1.485		
$Q_{disp}$	7.50	10.0	14.7	20.4	26.3	43.4	52.5	68.1	84.1	1.485		
$Q_{abs}$	6.00	8.40	12.9	17.4	25.1	39.8	47.3	51.9	48.4	2.042		
$Q_{disp}$	2.69	4.02	6.01	8.43	11.2	20.0	24.8	32.0		2.387		
$Q_{abs}$	2.24	3.47	5.46	7.96	11.0	19.7	24.0	31.3		2.846		
$Q_{disp}$	1.27	1.81	2.60		5.04	9.93	14.5	18.9		3.377		
$Q_{abs}$		1.33	2.04		4.41	8.71	11.2	15.7				
$Q_{disp}$	(0.4)	0.72	1.18	1.70	2.29	4.57	6.14	10.0				
$Q_{abs}$	(0.3)	0.56	0.91	1.33	1.86	3.63	5.42	9.13				
$Q_{disp}$					0.96	1.94	2.67	4.82				
$Q_{abs}$						1.26	2.07	4.22				
$Q_{disp}$	7.67	11.7	19.7	31.3	46.1	114	176	420		1.904	FeAl alum 1 : 0 (pressed sample)	
$Q_{abs}$	5.50	10.2	17.8	32.7	55.0	138	240	(700)		2.307		
$Q_{disp}$	2.78	4.32	7.19	11.2	17.4	49.5	87.1	340		2.880		
$Q_{abs}$	1.45	3.16	4.79	7.68	12.3	42.2	80.0	(400)		3.962		
$Q_{disp}$	0.89	1.20	2.00	2.95	4.37	12.0	19.1	47.9				
$Q_{abs}$	0.85	1.06	1.48	2.16	3.16	7.42	11.2	22.4				
$Q_{disp}$	(0.14)	(0.20)	(0.28)	(0.47)	0.76	1.82	2.76	6.46				
$Q_{abs}$	(0.1)	(0.2)	(0.3)	(0.5)	(0.65)	1.1	1.66	3.63				

afgeleid. De uiteindelijke grootte van  $\rho_{T_1}/\rho_{T_k}$  enz. is verkregen door de lage veldwaarden te middelen. De kromme, die ontstaat door deze getallen tegen de bijbehorende temperaturen  $T_1, T_2 \dots T_n$  uit te zetten, is de grafische voorstelling van de bovenvermelde temperatuurfunctie  $f(T)$ . De aan de waarnemingen ontleende relaxatieparameters  $\rho$  zijn door de aldus verkregen functiewaarde  $f(T)$  gedeeld en tegen  $H_c$  uitgezet. Het komt dus

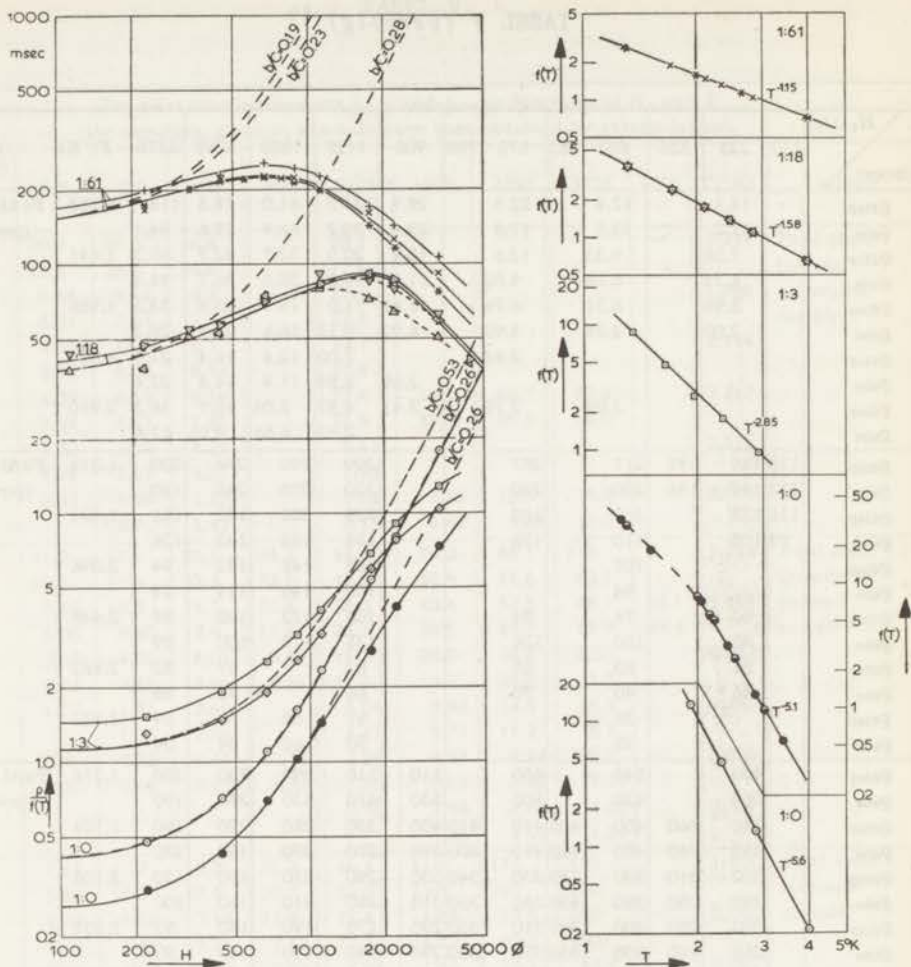
\*) Overgenomen uit: Comm. No. 306a, Physica 23 (1957) 361.

TABEL V (vervolg) \*)

$\rho$ (msec)	$H_c$ (Oe)												$T$ (°K)	sample
	113	225	338	450	563	675	788	900	1125	1800	2250	3375		
$Q_{disp}$		14.1		17.4		22.8		29.9	37.5	61.0	78.5	118	1.353	FeAl alum 1:3 (powder)
$Q_{abs}$		11.2		13.5		17.8		23.4	30.2	54.9	59.6	84.1		
$Q_{disp}$		7.08		9.33		12.6		15.9	20.0	32.7	42.7	60.3	1.641	
$Q_{abs}$		4.73		6.76		9.02		11.6	14.2	28.5	36.7	48.4		
$Q_{disp}$		3.98		5.31		6.76		8.61	11.0	19.1	23.8	33.3	1.955	
$Q_{abs}$		2.00		2.24		4.90		6.92	9.12	16.6	20.9	28.2		
$Q_{disp}$						2.88			7.00	12.4	16.4	22.4	2.329	
$Q_{abs}$								2.69	5.89	11.9	14.8	22.4		
$Q_{disp}$				2.09		2.79		3.41	4.57	8.04	10.7	16.2	2.910	
$Q_{abs}$									2.82	6.61	8.91	12.6		
$Q_{disp}$	138	165	198	217		257			309	290	274	230	1.314	FeAl alum 1:18 (powder)
$Q_{abs}$	132	148	186	230		280			320	275	240	190		
$Q_{disp}$	116	123		160		188			220	208	195	161	1.721	
$Q_{abs}$	89	100		110		135			138	135	132	126		
$Q_{disp}$				107					158	145	132	94	2.096	
$Q_{abs}$				94					159	146	119	79		
$Q_{disp}$		60		74		94			105	123	120	98	2.448	
$Q_{abs}$		63		100		126			135	118	100	89		
$Q_{disp}$		51		53		69			82		87	53	2.852	
$Q_{abs}$		36		40		70			66		90	65		
$Q_{disp}$				35					61	58	56	39	3.977	
$Q_{abs}$				35					60	60	54	34		
$Q_{disp}$		400		540		550		510	510	390	330	250	1.276	FeAl alum 1:61 (powder)
$Q_{abs}$		360		420		500		530	470	330	290	190		
$Q_{disp}$		340	360	400	405	410	410	400	380	280	220	160	1.701	
$Q_{abs}$		350	380	400	420	410	400	390	370	270	190	130		
$Q_{disp}$		280	310	320	330	330	340	330	290	210	180	120	2.105	
$Q_{abs}$		290	350	380	400	380	350	310	290	210	160	100		
$Q_{disp}$		250	280	300	300	310	300	290	270	190	150	97	2.331	
$Q_{abs}$		250	280	300	300	310	300	290	240	190	140	93		
$Q_{disp}$		204		223		238		234	210	144	112	71	2.848	
$Q_{abs}$		182		219		234		229	216	145	98	69		
$Q_{disp}$		115		155		178		155	148	104	84	58	3.934	
$Q_{abs}$		112		162		200		191	170	129	94	48		
$Q_{disp}$			0.9			1.0			1.4	1.7	1.8	2.0	12.95	
$Q_{disp}$			0.6			0.7			0.9	1.3	1.4	1.6	14.549	
$Q_{disp}$		(600)		(700)		(800)		(800)	(700)	(500)	(450)	360	1.22	FeAl alum 1:61 (polycrystal).
$Q_{disp}$		330		340		360		370	350	290	234	172	2.009	
$Q_{abs}$		250		330		320		320	310	263	234	174		
$Q_{disp}$		251		269		310		295	277	191	164	118	2.661	
$Q_{abs}$		186		191					219	148	132	93		
$Q_{disp}$		148		170		184		170	153	124	100	68	3.975	
$Q_{abs}$		132		166		178		174	151	135	79	56		

\*) Overgenomen uit: Comm. No. 306a, Physica 23 (1957) 361.





+ verdunning 1:61, polykristal, dispersie  
 x verdunning 1:61, polykristal, absorptie  
 \* verdunning 1:61, poeder, dispersie en absorptie  
 v verdunning 1:18, poeder, dispersie,  $T < 2.2^\circ \text{K}$   
 > verdunning 1:18, poeder, dispersie,  $T > 2.2^\circ \text{K}$   
 Δ verdunning 1:18, poeder, absorptie,  $T < 2.2^\circ \text{K}$   
 ◁ verdunning 1:18, poeder, absorptie,  $T > 2.2^\circ \text{K}$   
 □ verdunning 1:3, poeder, dispersie  
 ◇ verdunning 1:3, poeder, absorptie  
 ○  $\text{FeNH}_4$  aluin, geperst zout; absorptiewaarden, gemeten bij  $T = 2,880^\circ \text{K}$  en herleid naar  $3^\circ \text{K}$   
 ●  $\text{FeNH}_4$  aluin, verpoederd geperst zout; absorptiewaarden, gemeten bij  $T = 2,846^\circ \text{K}$  en herleid naar  $3^\circ \text{K}$   
 ⊙  $f(T)$  van het gewone poeder  
 De punten in de figuren rechts geven de temperaturen aan, waar experimenten verricht zijn.  
 De b/c waarden, gegeven bij de streeplijnen links, moeten met  $10^6$  vermenigvuldigd worden.

$\rho/f(T)$  als functie van het uitwendige veld  $H_0$  (links) en  $f(T)$  als functie van  $T$  (rechts)

FIG. 20

hierop neer, dat iedere  $\rho$  naar één temperatuur  $T_k$  is herleid; voor  $T_k$  is bij alle metingen, vrij willekeurig,  $3^\circ$  K gekozen.

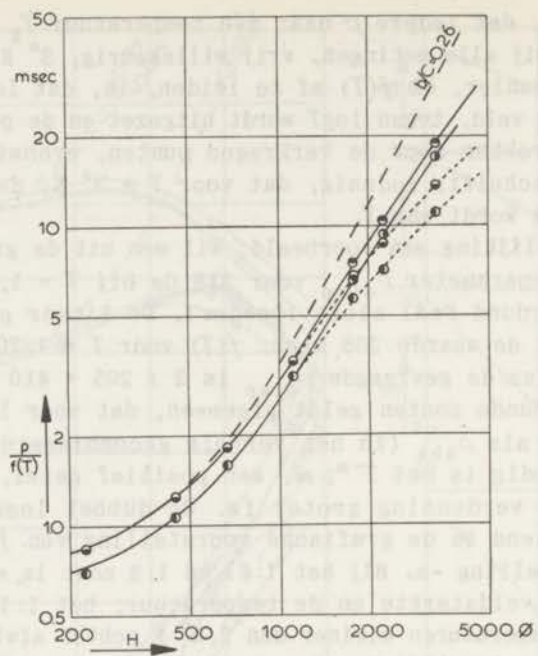
Een andere manier, om  $f(T)$  af te leiden, is, dat  $\log \rho$ , bepaald bij een laag veld, tegen  $\log T$  wordt uitgezet en de punten van de kromme, getrokken door de verkregen punten, evenwijdig met de ordinaat opschuift, zodanig, dat voor  $T = 3^\circ$  K, de waarde van  $\log \rho$  gelijk wordt aan 1.

Ter verduidelijking een voorbeeld: wil men uit de grafiek weten de relaxatieparameter  $\rho_{\text{disp}}$  voor 338 Oe bij  $T = 1,701^\circ$  K voor het 1:61 verdund FeAl aluïn (poeder). De linker grafiek voor  $\rho/f(T)$  geeft de waarde 205 msec;  $f(T)$  voor  $T = 1,701^\circ$  K is omstreeks 2, dus de gevraagde  $\rho_{\text{disp}}$  is  $2 \times 205 = 410$  msec.

Voor de verdunde zouten geldt algemeen, dat voor lage velden, zowel  $\rho_{\text{disp}}$  als  $\rho_{\text{abs}}$  (in het vervolg gecombineerd  $\rho$  genoemd) recht evenredig is met  $T^{-m}$ ;  $m$ , een positief getal, is kleiner naarmate de verdunning groter is. Op dubbel logaritmische schaal getekend is de grafische voorstelling van  $f(T)$  dus een rechte met helling  $-m$ . Bij het 1:61 en 1:3 zout is,  $m$  onafhankelijk van de veldsterkte en de temperatuur; het 1:18 zout vertoont bij temperaturen kleiner dan  $2,2^\circ$  K echter afwijkingen bij velden groter dan 1000 Oe. Dan is  $\rho/f(T)$  kleiner dan dezelfde grootte bij hogere temperaturen. In de figuur is dat aangegeven met behulp van een tweetal stippellijnen.

Om een volledig overzicht te hebben van de afhankelijkheid van de grootte van de relaxatieparameter van de concentratie van de magnetische ionen, is in dezelfde figuur  $\rho_{\text{abs}}/f(T)$  getekend voor een tweetal niet verdunde ijzeraluïnen; deze  $\rho_{\text{abs}}$  is gemeten bij een temperatuur welke ongeveer  $3^\circ$  K is. Volledig zijn de resultaten van de onverdunde aluïnen weergegeven in de figuren 21 en 22; de temperatuurfuncties staan in fig. 20. Hier blijkt wel, dat  $f(T)$  voor velden groter dan 1000 Oe een andere vorm heeft dan bij lagere velden. Dat toch de reductiefactor naar  $3^\circ$  K, toegepast bij lage velden, hier is aangehouden, vindt zijn oorzaak hierin, dat het anders nodig zou zijn voor ieder veld  $> 1000$  Oe afzonderlijk een temperatuurfunctie te geven. In tegenstelling tot de temperatuurfunctie van de verdunde zouten, vertoont die van de twee niet verdunde poedervormige preparaten bij, ongeveer  $2^\circ$  K een knik; beneden deze temperatuur is  $f(T)$  lineair afhankelijk van  $T^{-m}$ , waarbij  $m$  kleiner is dan bij hogere temperaturen. Voor de geperste pil kan dit niet gezegd worden, waarschijnlijk omdat te weinig gegevens voor temperaturen kleiner dan  $2^\circ$  K bekend zijn.

Uit het verloop van  $f(T)$  voor zowel de verdunde als de niet verdunde zouten, kan worden geconcludeerd, dat de afhankelijkheid



- dispersie,  $H_c > 1500$  Oe,  $T = 3.004^\circ$  K
- dispersie,  $H_c > 1500$  Oe,  $T = 2.217^\circ$  K
- $H_c < 1500$  Oe, gemiddelde waarde van alle onderzochte temperaturen
- absorptie,  $H_c > 1500$  Oe,  $T = 3.004^\circ$  K
- absorptie,  $H_c < 1500$  Oe, gemiddelde waarde van alle onderzochte temperaturen
- $H_c > 1500$  Oe,  $T = 2.217^\circ$  K

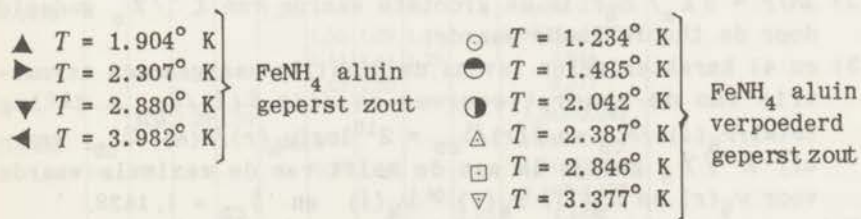
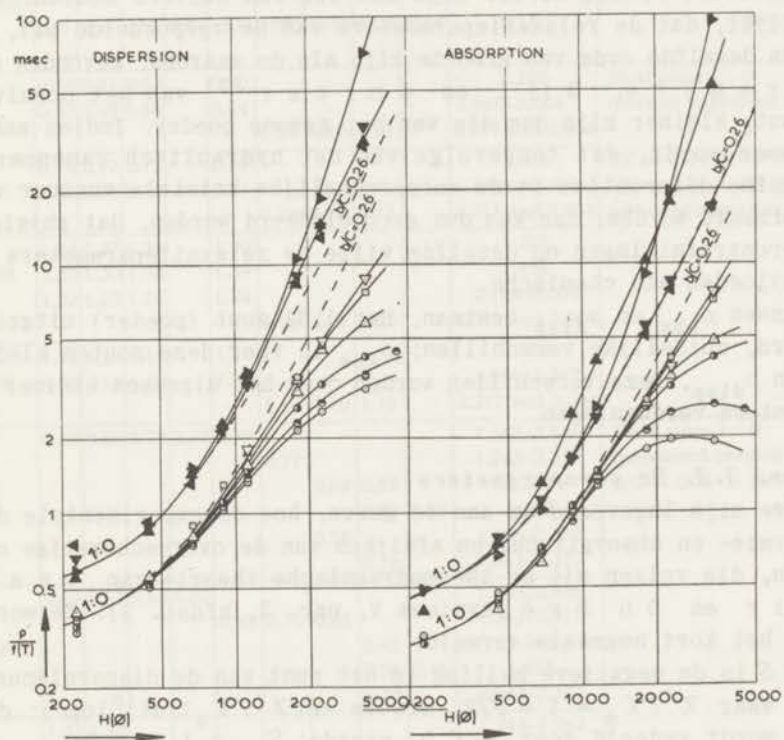
$\rho/f(T)$  als functie van het uitwendige veld  $H_c$ ;  
gewoon poeder  $\text{FeNH}_4$  aluin

FIG. 21

van  $\rho$  van de temperatuur kleiner wordt bij groter wordende  $\rho$ . Met de gestippelde lijnen in de figuren, aangegeven door een  $b/C$  waarde, wordt aangetoond, hoe  $b + CH_c^2$  als functie van  $H_c$  verloopt; voor lage velden zijn ze aangepast aan de  $\rho/f(T)$  krommen. Het is opvallend, dat bij de niet verdunde zouten  $\rho$  evenredig is met  $b + CH_c^2$  voor een vrij groot veldgebied; bij de geperste pil treden voor hogere velden afwijkingen naar boven op, terwijl de poedervormige preparaten afwijkingen naar beneden vertonen. Over



het algemeen is bij deze zouten  $\frac{\partial \rho}{\partial H_c}$  positief; bij de verpoederde pil echter is voor velden groter dan ongeveer 2500 Oe en bij de laagst gemeten temperatuur  $\frac{\partial \rho_{abs}}{\partial H_c}$  negatief. De veldwaarde, waar bij het maximum in de  $\rho$ - $H$  kromme optreedt, schijnt hoger te zijn voor hogere temperaturen.



$\rho/f(T)$  als functie van het uitwendige veld  $H_c$

FIG. 22

Bij de niet verdunde zouten, met uitzondering van het 1:3 zout, vertonen de  $\rho-H_c$  curves eveneens maxima; de plaats van het maximum is vrijwel onafhankelijk van de temperatuur, doch hangt duidelijk af van de concentratie der magnetische ionen. Uit fig. 20 blijkt wel, dat bij grotere verdunning de plaats van het maximum bij kleinere velden optreedt. De relaxatieparameter schijnt voor velden voorbij het maximum evenredig te worden met  $H_c^{-1}$ .

In de onderzoeken van K r a m e r s, B i j l en G o r t e r <sup>15)</sup> is gevonden, dat de relaxatietijden van chemisch onzuivere zouten korter zijn dan die van zuivere zouten. Hier blijkt, dat de relaxatieparameters van de verpoederde pil, die van dezelfde orde van grootte zijn als de waarden, gevonden door K r a m e r s, B i j l en G o r t e r <sup>15)</sup> van het onzuivere zout, kleiner zijn dan die van het gewone poeder. Indien aangenomen wordt, dat tengevolge van het hydraulisch samenpersen kleine deformaties in de oorspronkelijke kristalstructuur veroorzaakt worden, dan kan dus geconcludeerd worden, dat fysische verontreinigingen op dezelfde wijze de relaxatieparameters beïnvloeden als chemische.

Tussen  $\rho_{\text{abs}}$  en  $\rho_{\text{disp}}$  bestaan, het 1:61 zout (poeder) uitgezonderd, duidelijke verschillen;  $\rho_{\text{abs}}$  is voor deze zouten kleiner dan  $\rho_{\text{disp}}$ . Deze verschillen worden over het algemeen kleiner bij grotere verdunningen.

### Par. 3.3. De vormparameters

Deze zijn ingevoerd om aan te geven, hoe de experimentele dispersie- en absorptiecurven afwijken van de overeenkomstige curven, die volgen uit de thermodynamische theorie van C a s i m i r en D u P r é (systeem V, par. 2, hfdst. 2). Ze worden in het kort nogmaals vermeld:

- 1)  $S$  is de negatieve helling in het punt van de dispersiecurve, waar  $\chi'/\chi_0 = 1 - F/2$ , dit is  $-d(\chi'/\chi_0)/d(10 \log \nu)$ ; deze wordt gedeeld door de C.D. waarde:  $S_{\text{CD}} = 1,1513 F$ .
- 2)  $2h/F = 2\chi_m/\chi_0 F$  is de grootste waarde van  $\chi''/\chi_0$  gedeeld door de theoretische waarde;
- 3) en 4) karakteriseren tevens de dikwijls waargenomen asymmetrie van de absorptiecurven en zijn  $\delta(l)/\delta_{\text{CD}} = 2^{10} \log(\nu(m)/\nu_{1/2}(l))/\delta_{\text{CD}}$  en  $\delta(r)/\delta_{\text{CD}} = 2^{10} \log(\nu_{1/2}(r)/\nu(m))/\delta_{\text{CD}}$ , waarbij  $\chi''/\chi_0$  gelijk is aan de helft van de maximale waarde voor  $\nu_{1/2}(r)$  en  $\nu_{1/2}(l)$ ,  $\nu_{1/2}(r) > \nu_{1/2}(l)$  en  $\delta_{\text{CD}} = 1,1438$ .

Het was niet steeds mogelijk alle vormparameters te bepalen of nauwkeurig te bepalen. Bij het 1:61 zout b.v. zijn de relaxatieparameters zo groot, dat de toppen van enkele absorptiecurven gemeten worden bij de laagst beschikbare frequentie;  $\delta(l)$  kon

dus niet bepaald worden. En een kleine spreiding in de meetpunten van de dispersiecurve heeft tengevolge, dat  $S$  met een te grote onnauwkeurigheid opgegeven zou moeten worden. Dit is b.v.

TABEL VI 1)

The shape parameters as functions of $H_c$ and $T$											
$H_c$ (Oe)	225	450	675	900	1125	1800	2250	3375	4500	$T$ (°K)	sample
$2h/F$	0.83	0.81	0.82		0.80					1.288 1.986-3.004 2.217 and 3.004	FeAl alum 1 : 0 (normal unpressed sample)
	0.93	0.89	0.86		0.84	0.82	0.78				
$S/1.1513F$	0.74	0.72	0.73		0.69					1.288 1.986-3.004 2.217 and 3.004	$b/C = 0.24 \times 10^6 \text{ Oe}^2$ ( $T = 1.288^\circ\text{K}$ ) $b/C = 0.26 \times 10^6 \text{ Oe}^2$ (other temperatures)
	0.84	0.78	0.76		0.75	0.78	0.73				
$\delta(l)/1.1438$	1.34	1.37	1.36		1.40					1.288 1.986 2.144-3.004 2.217 and 3.004	
	1.30	1.30	1.30		1.29						
	1.22	1.23	1.24		1.24	1.26	1.28	1.22			
$\delta(r)/1.1438$	1.14	1.16	1.14		1.19					1.288 1.986-2.217 2.217 and 3.004	
	1.06	1.11	1.12		1.13	1.10	1.10	1.13			
$2h/F$	0.82	0.80	0.78	0.77	0.77	0.77				1.243-2.846 1.243-3.377 1.243 1.485 1.485-3.377 2.042-3.377	FeAl alum 1 : 0 (powdered pressed sample) $b/C = 0.26 \times 10^6 \text{ Oe}$
							0.69	0.58			
								0.72	0.62		
							0.78				
								0.78			
$S/1.1513F$	0.69	0.67	0.68	0.67	0.68	0.70	0.68			1.243-2.846 1.243-3.377 1.243 1.485 2.042-3.377	
								0.43	0.46		
								0.56			
								0.70			
$\delta(l)/1.1438$	1.37	1.43		1.39	1.37					1.243-2.042 2.042-2.846 1.485-2.846 2.042 and 2.387 2.846 3.377	
					1.35						
						1.35	1.29	1.19			
						1.44	1.41	1.25			
						1.63	1.50				
$\delta(r)/1.1438$		1.31	1.29	1.29	1.26					1.243-2.042 1.243-2.387 1.243-2.846 1.248-3.377 1.485	
						1.17	1.16				
								1.16			
									1.12		

1) Overgenomen uit: Comm. No. 306a, Physica 23 (1957) 361.



TABEL VI (vervolg) 1)

$H_c$ (Oe)	225	450	675	900	1125	1800	2250	3375	$T$ (°K)	sample
$2h/F$	0.71	0.67	0.64	0.63	0.61	0.63	0.63	0.67	1.904-3.982	FeAl alum 1 : 0 (pressed sample) $b/C = 0.26 \times 10^6 \text{ Oe}^2$
						0.50	0.46	0.40	1.904	
						0.57	0.53	0.42	2.307	
						0.62	0.58	0.61	2.880 3.982	
$S/1.1513F$	0.59	0.54	0.52	0.49	0.46	0.49	0.51	0.53	1.904-2.880 1.904-3.982	
						0.38	0.33	0.27	1.904	
						0.41	0.38	0.25	2.307	
						0.46	0.44	0.35	2.880 3.982	
$\delta(l)/1.1438$	1.79	1.70	1.76	1.70	1.53	1.34			1.904-3.982	
				2.04	2.12	1.97			1.904	
				1.70	1.74	2.01	2.08	(2.8)	2.307	
				(1.5)	(1.6)	1.87	2.06	2.19	2.880 3.982	
$\delta(r)/1.1438$	1.36	1.62 (1.6)	1.73 1.38	1.82 1.50	1.86 1.64	1.78 2.04	1.80 2.19	(1.8)	1.904 2.307	
						1.47	1.64	1.82 (1.8)	2.880 3.982	
$2h/F$	0.78	0.81	0.82	0.81	0.79				1.353-1.955	FeAl alum 1 : 3 $b/C = 0.53 \times 10^6 \text{ Oe}^2$
						0.76	0.76	0.76	1.353-2.329	
									1.353-2.910	
									1.353-1.955	
$S/1.1513F$	0.68	0.74							1.353-1.955	
			0.75	0.76	0.72	0.73	0.74	0.76	1.353-2.910	
$\delta(l)/1.1438$	1.70	1.73	1.63	1.53		1.51	1.33	1.26	1.353-1.955	
									1.353-2.910	
$\delta(r)/1.1438$				1.12	1.15	1.17			1.353-1.955	
							1.14	1.09	1.353-2.910	
$2h/F$	0.86	0.84	0.84			0.86	0.88	0.88	1.314-3.977	FeAl alum 1 : 18 $b/C = 0.28 \times 10^6 \text{ Oe}^2$
$\delta(r)/1.1438$	1.01	1.03	1.09			1.02	1.01	1.0	1.314-3.977	

het geval met het 1:18 verdunde FeAl aluin. In tabel VI, waar alle vormparameters, voorzover ze met redelijke nauwkeurigheid bepaald konden worden, gegeven zijn, zijn ze daarom niet vermeld. In vele gevallen zijn de vormparameters geheel onafhankelijk van de temperatuur of onafhankelijk daarvan in een bepaald temperatuurinterval. In de tabel is dit tot uiting gebracht door deze temperatuurintervallen te vermelden.

Over de veldafhankelijkheid kunnen geen algemene regels gegeven worden. Bij enkele zouten bestaat deze vrijwel niet en in enkele

1) Overgenomen uit: Comm. No. 306a, Physica 23 (1957) 361.

TABEL VI (vervolg) 1)

$H_c$ (Oe)	225	338	450	563	675	788	900	1125	1800	2250	3375	$T$ (°K)	sample
$2h/F$	0.98		0.96		0.96		0.96	0.95	0.91	0.92	(1)	1.276-3.934 1.701-2.331	FeAl alum 1 : 61 (powder) $b_1C = 0.23 \times 10^6 \text{Oe}^2$
$S/1.1513F$	1.01	0.93	0.96	0.95	0.95	0.92	0.99	0.98	1.0	1.0	1.0	1.276-3.934 1.701-2.331	
$\delta(r)/1.1438$	1.01		1.02		1.05		1.03	1.04	1.07	1.02	1.01	1.276-3.934 1.701-2.331	
$2h/F$	0.70		0.73		0.73		0.72	0.80	0.78	0.80	0.87	2.009-3.975	FeAl alum 1 : 61 (polycrystal) $b_1C = 0.19 \times 10^6 \text{Oe}^2$
$\delta(r)/1.1438$	1.04		1.08		1.07		1.07	1.04	1.12	1.08	1.08	2.009-3.975	

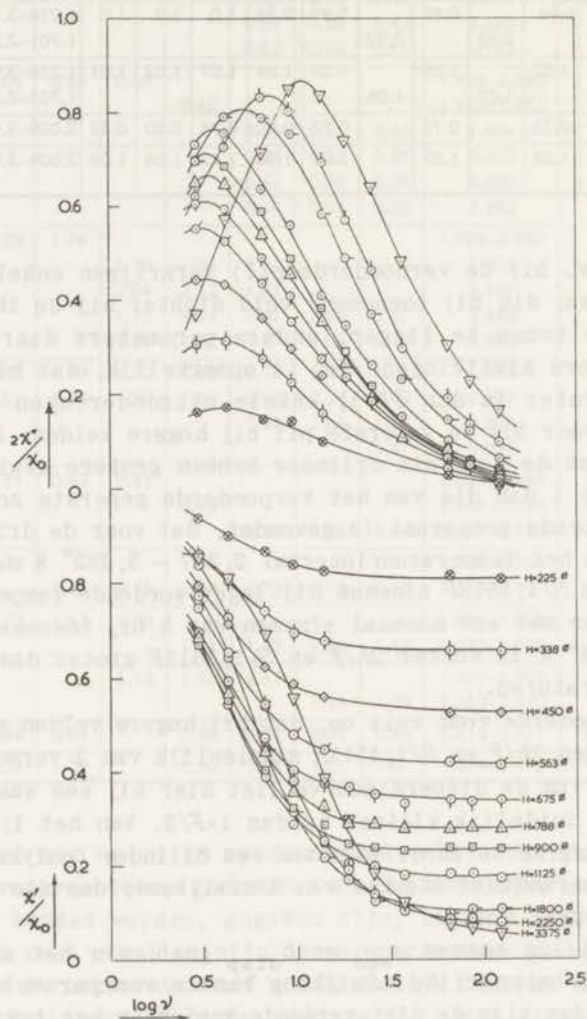
gevallen (b.v. bij de verpoederde pil) verkrijgen enkele parameters waarden, die bij toenemend veld dichter bij de theoretische waarden komen te liggen; andere parameters daarentegen krijgen grotere afwijkingen. Het is opmerkelijk, dat bijna altijd  $\delta(l)$  groter is dan  $\delta(r)$ ; enkele uitzonderingen op deze regel komen voor bij de geperste pil bij hogere velden. De vormparameters van de geperste cylinder hebben grotere afwijkingen van de waarde 1 dan die van het verpoederde geperste zout. Van het eerstgenoemde preparaat is gevonden, dat voor de drie hoogste velden in het temperatuurinterval 2,307 - 3,982° K de grootheden  $2h/F$  en  $S/1,1513F$  afnemen bij lager wordende temperatuur. Dit gaat samen met een anomaal afnemen van  $h$  bij toenemende  $H_c$ . Bij  $T = 1,904^\circ \text{K}$  is echter  $2h/F$  en  $S/1,1513F$  groter dan bij de hogere temperaturen.

Bij het verpoederde zout valt op, dat bij hogere velden en lagere temperaturen  $2h/F$  en  $S/1,1513F$  aanzienlijk van 1 verschillen. Het buigpunt van de dispersiecurve ligt hier bij een waarde van  $\chi'/\chi_0$ , die duidelijk kleiner is dan  $1-F/2$ . Van het 1:61 verdund zout, onderzocht in de vorm van een cylinder (polykristal), zijn de vormparameters sterker van 1 afwijkend, dan die van het 1:61 poedervormig zout.

Grote verschillen tussen  $\rho_{\text{abs}}$  en  $\rho_{\text{disp}}$  gaan over het algemeen samen met een belangrijke afwijking van de vormparameters van één. Voorbeelden zijn de niet verdunde zouten en het 1:3 verdund aluin. Bij deze laatste zijn de deeltjes van het poeder niet doorschijnend, in tegenstelling tot die van de andere preparaten, zodat waarschijnlijk fysische verontreinigingen hier

1) Overgenomen uit: Comm. No. 306a, Physica 23 (1957) 361.

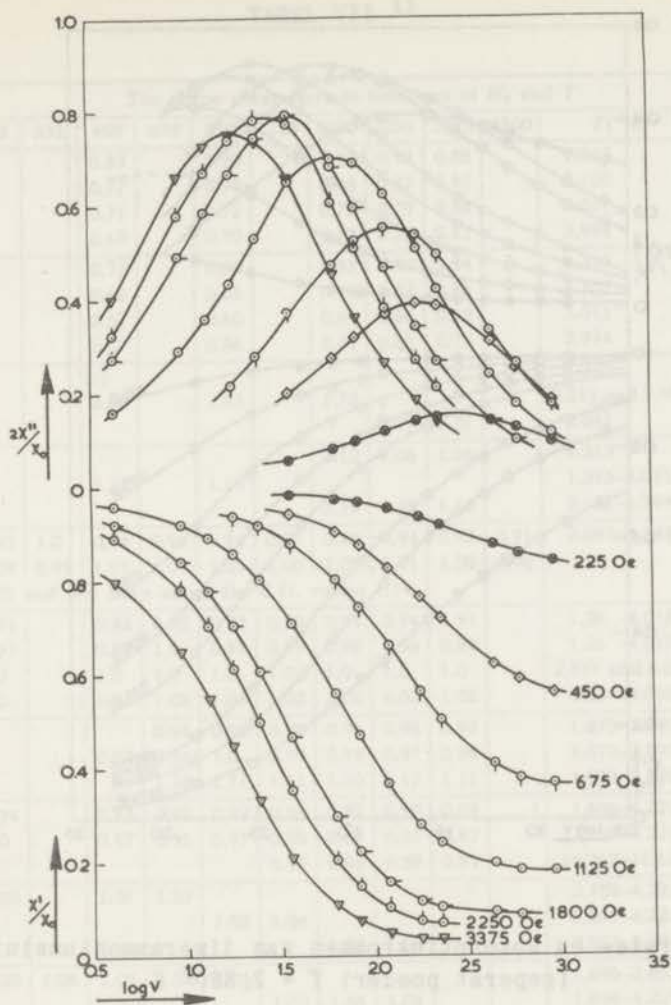
verantwoordelijk zijn voor de waargenomen grote afwijkingen. In de figuren 23, 24 en 25 zijn dispersie- en absorptiecurven gegeven van resp. het 1:61 verdund ijzeraluin (poeder), het 1:0 zout (gewoon poeder) en het geperste preparaat. Duidelijk is te zien, dat de afwijkingen van de theoretische krommen (fig. 3, hfdst. I) groter worden in de opeenvolgende figuren.



Dispersie- en absorptiekrommen van verdund ijzeraluminium-ammoniumaluin 1:61 (poeder);  $T = 2,331^{\circ}$  K.

FIG. 23



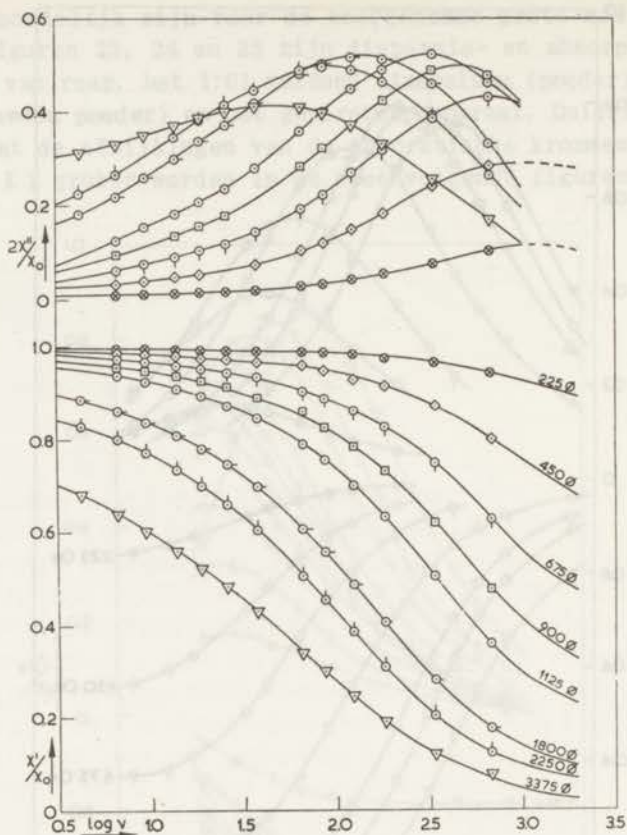


Dispersie- en absorptiekrommen van ijzerammoniumaluin  
(gewoon poeder);  $T = 2,217^\circ \text{ K}$ .

FIG. 24

#### Par. 4. De mangaan-, chroom- en koperzouten

Ook bij deze zouten is er naar gestreefd, de dispersie- en absorptiecurven zo volledig mogelijk op te meten. Evenals bij de groep van ijzeraluninen worden de afwijkingen van de C.D. krommen



Dispersie- en absorptiekrommen van ijzerammoniumaluin  
(geperst poeder)  $T = 2,880^{\circ} \text{K}$ .

FIG. 25

met de in par. 3 genoemde vormparameters beschreven. Ze zijn gegeven in tabel VII, terwijl in tabel VIII de relaxatieparameters (ook gedefinieerd in par. 3) vermeld staan. Gereduceerd op  $3^{\circ} \text{K}$  worden deze voorgesteld in de linkergedeelten van de figuren 26, 27, 28 en 29; in de rechtergedeelten staan de temperatuurfuncties weergegeven. Deze zijn ook afgeleid door de reductiefactoren van de lage veldwaarden van  $\rho_{\text{abs}}$  en  $\rho_{\text{disp}}$  te middelen. Aan de hand van de tabellen en figuren wordt in het nu volgende elke groep van zouten afzonderlijk besproken.

TABEL VII 1)

The shape parameters as functions of $H_e$ and $T$												
$H_e$ (Oe)	225	338	450	675	900	1125	1800	2250	3375	4500	$T$ (°K)	sample
$2h/F$			0.89		0.90		0.93	0.93	0.88		1.313	diluted CrK alum 1 : 1.15
			0.77		0.78		0.84	0.87	0.90		2.107	
			0.71		0.72		0.76	0.79	0.84		3.011	
			0.67		0.70		0.73	0.76	0.81		3.994	
$S/1.1513F$			0.73		0.82		0.93	0.90	0.94		1.313	diluted CrK alum 1 : 2
			0.66		0.68		0.70	0.82	0.86		2.107	
			0.57		0.60		0.64	0.65	0.75		3.011	
			0.57		0.56		0.61	0.63	0.72		3.994	
$\delta(l)/1.1438$			(1)		1.93		1.75				1.313	diluted CrK alum 1 : 2
			2.05				(1.7)	(1.3)			3.011 and 3.994 3.011	
$\delta(r)/1.1438$			1.17		1.16		1.12	1.06	1.06		1.313	diluted CrK alum 1 : 2
							1.19	1.19	1.16		1.313-3.011 2.107-3.994	
$2h/F$	0.93	1.0	0.94	0.96	0.94	0.97	0.92	0.94	0.93	0.91	2.097-4.348	diluted CrK alum 1 : 2
$S/1.1513F$	1.09	0.99	1.01	1.01	1.01	1.00	1.02	1.01	1.00	0.96		
$\delta(l)$ and $\delta(r)$ have about the C.D. values 1.14												
$2h/F$	0.94		0.92	0.95	0.93	0.93	0.94	0.94	0.91		1.26 -4.015	diluted CrK alum 1 : 12
$S/1.1513F$	0.97		0.97	1.0	0.97	0.99	0.95	0.96	0.89		1.26 -4.015	
$\delta(l)/1.1438$	1.0		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		2.871 and 4.015	
$\delta(r)/1.1438$	1.0		1.04	1.05	1.06	1.02	1.01	1.02	1.02		1.26 -4.015	
$2h/F$				0.94	0.96	0.96	0.96	0.94	0.93		1.873-2.890	diluted CrK alum 1 : 20
$S/1.1513F$			0.87	0.84	1.0	0.99	0.94	0.97	0.94		1.873-2.890	
$\delta(r)/1.1438$				1.16	1.11	1.11	1.10	1.12	1.11		1.873-2.890	
$2h/F$	0.94		0.93	0.92	0.92	0.93	0.92	0.90	0.89		1.696-4.221	MnNH <sub>4</sub> tutton salt 1 : 0
$S/1.1513F$	1.0		0.97	0.95	0.97	0.95	0.87	0.87	0.87		1.696-4.221	
						0.95	0.88	0.89	0.91		14.267-16.624	
$\delta(l)/1.1438$	1.05		1.07	1.07							2.109-4.221	MnNH <sub>4</sub> tutton salt 1 : 0
					1.07	1.04					2.517-4.221	
							1.08	1.08			2.853-4.221	
$\delta(r)/1.1438$	1.03	1.06	1.05	1.04	1.05						1.696-2.853	MnNH <sub>4</sub> tutton salt 1 : 0
						1.02	1.05	1.04			1.696-4.221	
$2h/F$			(0.84)	(0.80)		(0.79)	(0.83)	(0.85)	(0.88)		3.134-4.459	diluted MnNH <sub>4</sub> tutton salt 1 : 18
$S/1.1513F$			0.87	0.77		0.79	0.83	0.88	0.92		3.134-4.459	
$\delta(r)/1.1438$				(1.24)		(1.14)	(1.08)	(1.02)	(1.01)		3.134-4.459	
$S/1.1513F$						0.9	0.9	0.9	1.0		14.131-19.693	
$2h/F$	0.65		0.66	0.65	0.65	0.67	0.73	0.75	0.81		2.868-4.143	diluted MnNH <sub>4</sub> tutton salt 1 : 23
$S/1.1513F$	0.54		0.53	0.53	0.54	0.54	0.62	0.67	0.74	0.81	3.102 and 3.688	
										0.80	2.868-4.143	
$\delta(r)/1.1438$	1.27		1.42	1.43	1.44	1.41	1.36	1.34	1.24	1.21	3.102 and 3.688	

At hydrogen temperatures the shape parameters have the C.D. values

1) Overgenomen uit Comm. No. 310a, Physica 24 (1957)



TABEL VII (vervolg) <sup>1)</sup>

$H_c(\text{Oe})$	113	225	450	675	900	1125	1800	2250	3375	$T(^{\circ}\text{K})$	Sample
$2h/F$	0.85	0.81	0.81	0.77	0.78	0.78				2.308-3.803	CuK tutton salt 1 : 0
$S/1.1513F$	0.85	0.70	0.74	0.72	0.70		0.78	0.78	0.79	2.877 and 3.803	
$\delta(r)/1.1438$	1.32	1.46	1.44	1.56	1.71	1.70				2.308-3.803	
	1.19	1.29	1.31	1.36	1.47	1.47	1.42	1.42	1.42	2.877 and 3.803	
$2h/F$	0.72	0.69	0.71	0.70	0.70	(0.85)				1.243	CuK tutton salt 1 : 0 (deteriorated sample)
	0.73	0.66	0.67	0.66	0.64	0.66				1.810	
$S/1.1513F$	0.81	0.76	0.75	0.73	0.70	0.70	0.70	0.71	0.72	2.597 and 3.341	
	(0.72)	0.58	0.56	0.56	0.58	0.61				1.243 and 1.810	
	0.75	0.71	0.69	0.64	0.63	0.62	0.64	0.66	0.69	2.597 and 3.341	
$\delta(r)/1.1438$	1.93	1.93	(1.77)	(1.74)	(1.63)	(1.56)				1.243	
	1.38	1.60	1.71	1.60	1.57	1.53				1.810	
	1.33	1.39	1.43	1.49	1.51	1.49	1.53	1.50	1.42	2.597 and 3.341	

### Par. 5. De mangaan ammoniumtuttonzouten

Met de groep van de ijzeraluinen hebben deze zouten enkele bijzonderheden gemeen. In de eerste plaats neemt met groter wordende verdunning de relaxatieparameter over het algemeen toe en verder hebben de  $\rho-H_c$  krommen van de verdunde zouten een maximum. De grootte van de veldsterkte, waar dit maximum optreedt, schijnt echter onafhankelijk van de concentratie van de magnetische ionen te zijn; dit is dus niet in overeenstemming met hetgeen gevonden is bij de ijzeraluingroup. Voor de laagst gemeten temperatuur treedt eveneens een maximum op bij het niet verdunde zout; enige onzekerheid bestaat hierover echter wel, omdat hier de relaxatieparameters door extrapolatie van de dispersiecurven verkregen zijn.

De poederdeeltjes van het 1:23 verdunde mangaanzout zijn, evenals die van het 1:3 verdunde ijzeraluin, niet doorschijnend. Ook hier is gevonden, dat de vormparameters grote afwijkingen met de theoretische waarden vertonen. Dat inderdaad fysische onzuiverheden hiervan de oorzaak zijn, blijkt wel hieruit, dat deze afwijkingen van het 1:18 zout aanzienlijk kleiner zijn. Met opzet is een zout gekozen, waarvan de verdunning ongeveer dezelfde is en waarvan de deeltjes wel doorschijnend zijn. De onzuiverheid schijnt ook een verkorting van de relaxatieparameters te veroorzaken. Immers, de op  $3^{\circ}$  K gereduceerde relaxatieparameters van de 1:0, 1:18 en 1:88 zouten nemen toe voor toenemende verdunning;

1) Overgenomen uit Comm. No. 310a, Physica 24 (1957).

TABEL VIII 1)

The relaxation parameters  $\rho_{\text{abs}}$  and  $\rho_{\text{disp}}$  as functions of  $H_e$  and  $T$

$H_e(\text{Oe})$ $\rho(\text{msec})$	225	338	450	675	900	1125	1800	2250	3375	4500	$T(^{\circ}\text{K})$	Sample
$\rho_{\text{disp}}$			265		310		340	340	335		1.313	diluted CrK alum 1 : 1.15 $b/C = 0.84 \times 10^6 \text{ Oe}^2$
$\rho_{\text{abs}}$			260		280		330	310	300		2.107	
$\rho_{\text{disp}}$			54.3		64.6		86.1	88.1	90.8		3.011	
$\rho_{\text{abs}}$			44.7		53.7		83.2	89.1	91.2		3.994	
$\rho_{\text{disp}}$			14.8		17.0		25.5	29.5	35.7			
$\rho_{\text{abs}}$			10.0		12.2		21.4	26.3	33.9			
$\rho_{\text{disp}}$			5.8		6.8		10.2	12.2	15.7			
$\rho_{\text{abs}}$			4.5		5.0		7.6	10.0	13.8			
$\rho_{\text{disp}}$	340		340	340	320	310	280	260	210	180	2.097	diluted CrK alum 1 : 2 $b/C = 0.84 \times 10^6 \text{ Oe}^2$
$\rho_{\text{abs}}$	290		300	300	300	300	280	230	200	160	3.021	
$\rho_{\text{disp}}$	170		160	150	150	140	140	130	110	100	3.509	
$\rho_{\text{abs}}$	150		120	120	120	110	110	110	100	90	4.011	
$\rho_{\text{disp}}$	83.2	83.2	83.2	84.1	85.2	84.1	85.3	79.5	69.1	58.9	4.348	
$\rho_{\text{abs}}$	83.2	84.1	83.2	83.2	80.4	79.4	75.9	75.0	69.2	60.2		
$\rho_{\text{disp}}$	100		69.8	66.1	66.8	65.3	70.0	70.8	61.7	53.7		
$\rho_{\text{abs}}$			59.6	59.6	60.3	62.4	63.8	63.5	57.9	51.5		
$\rho_{\text{disp}}$	44.7	41.2	39.4	40.5	41.9	43.4	45.7	45.2	40.7	35.5		
$\rho_{\text{abs}}$	44.6	39.9	38.1	41.7	42.2	43.5	44.7	43.7	37.3	30.9		
$\rho_{\text{disp}}$	300		390	380	360	330	270	230	155		1.26	diluted CrK alum 1 : 12 $b/C = 0.92 \times 10^6 \text{ Oe}^2$
$\rho_{\text{abs}}$			360	360	340	270	210	132			1.824	
$\rho_{\text{disp}}$	300		330	300	290	250	200	172	125		2.203	
$\rho_{\text{abs}}$	200		230	250	240	240	190	151	112		2.507	
$\rho_{\text{disp}}$	166		204	188	177	164	129	111	74.5		2.871	
$\rho_{\text{abs}}$	145		191	184	170	156	118	100	75.9		4.015	
$\rho_{\text{disp}}$	178		200	186	174	148	125	106	72.6			
$\rho_{\text{abs}}$	159		191	188	178	159	126	107	72.4			
$\rho_{\text{disp}}$	126		133	132	127	123	97.7	85.1	56.9			
$\rho_{\text{abs}}$	91.2		112	126	120	112	91.2	81.3	56.2			
$\rho_{\text{disp}}$	70.8		72.4	76.7	67.6	63.1	53.2	51.1	39.4			
$\rho_{\text{abs}}$	50.1		52.5	56.2	63.1	64.6	53.7	51.3	38.9			
$\rho_{\text{disp}}$	280		(560)	(760)	(630)	(500)	(400)	(370)	290		1.305	diluted CrK alum 1 : 20 $b/C = 0.91 \times 10^6 \text{ Oe}^2$
$\rho_{\text{abs}}$	230		320	330	300	260	220	190	140		1.873	
$\rho_{\text{disp}}$	240		250	260	210	200	168	143	107		2.186	
$\rho_{\text{abs}}$	112		162	148	138	124	112	99	79		2.890	
$\rho_{\text{disp}}$	(630)		(650)	(720)	(790)	(870)	(1120)	(1250)	(1200)		1.266	MnNH <sub>4</sub> tutton salt 1 : 0 $b/C = 0.54 \times 10^6 \text{ Oe}^2$
$\rho_{\text{abs}}$	126		141	159	178	200	300	370	(500)		1.696	
$\rho_{\text{disp}}$	126		142	155	168	200	290	380	(500)		2.109	
$\rho_{\text{abs}}$	42.1		49.5	56.6	66.4	72.3	110	135	191		2.517	
$\rho_{\text{disp}}$	42.7		49.0	56.2	63.1	70.8	102	123	172		2.853	
$\rho_{\text{abs}}$	14.8		18.2	22.1	26.0	30.5	45.2	56.2	90.2		3.825	
$\rho_{\text{disp}}$	16.2		19.1	22.6	25.1	29.9	41.7	55.6	79.4		4.221	
$\rho_{\text{abs}}$	9.4		11.4	13.7	16.0	18.6	27.5	35.1	56.2		14.267	
$\rho_{\text{disp}}$	11.7		12.6	14.5	17.0	20.4	27.5	33.9	51.3		16.624	
$\rho_{\text{abs}}$	4.0		4.4	5.1	5.8	6.7	9.8	12.3	20.0		19.379	
$\rho_{\text{disp}}$	4.0		4.5	5.0	5.8	6.9	9.8	12.5	19.1			
$\rho_{\text{abs}}$	2.4		3.0	3.6	4.3	5.0	7.3	9.0	14.3			
$\rho_{\text{disp}}$	2.8		3.0	3.7	4.3	5.1	7.1	8.5	12.9			
$\rho_{\text{abs}}$	(0.6)		(0.8)	(1.0)	(1.3)	(1.4)	1.7	1.9	2.3			
$\rho_{\text{disp}}$	(0.6)		(0.7)	(0.9)	(1.1)	(1.3)	1.5	1.7	2.0			
$\rho_{\text{abs}}$	(0.5)		(0.6)	(0.7)	(1.0)	(1.1)	(1.2)	(1.4)	1.5			

1) Overgenomen uit Comm. No. 310a, Physica 24 (1957)

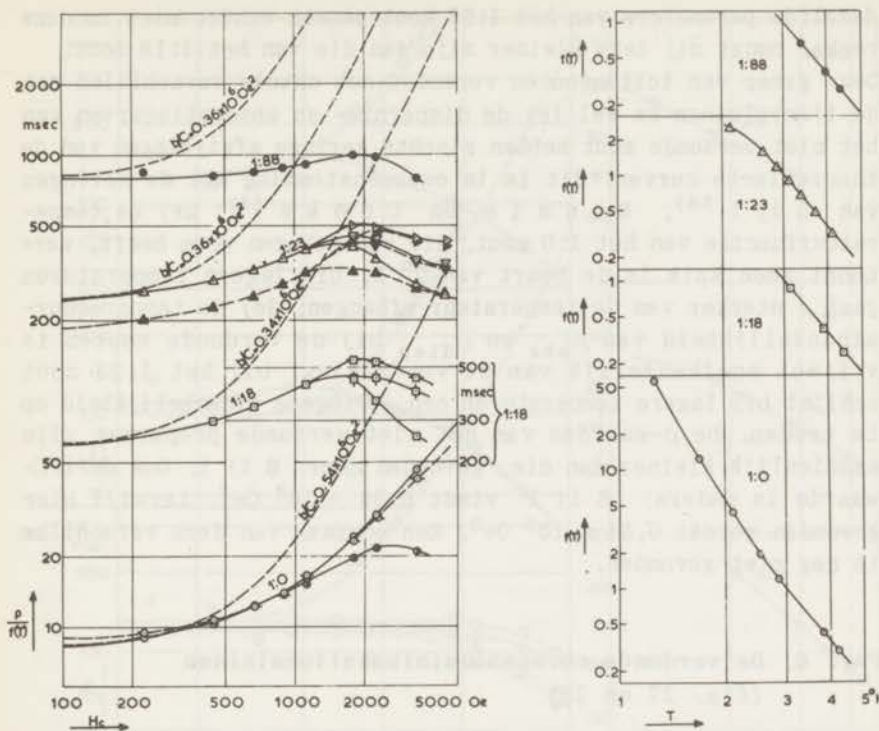


TABEL VIII (vervolg) 1)

$H_e(\text{Oe})$ $\varrho(\text{msec})$	113	225	338	450	675	900	1125	1800	2250	3375	4500	$T(^{\circ}\text{K})$	Sample
$\varrho_{\text{disp}}$				270	300		380	380	310	220		3.134	diluted $\text{MnNH}_4$ tutton salt 1 : 18 $b/C = 0.34 \times$ $\times 10^6 \text{ Oe}^2$
$\varrho_{\text{abs}}$				108	132		153	175	180	155		3.916	
$\varrho_{\text{disp}}$				76.7	85.1		111	135	132	113		4.459	
$\varrho_{\text{abs}}$				5.1			7.9	9.3	10.0	10.8		14.131	
$\varrho_{\text{disp}}$				2.3			3.7	4.5	4.9	5.3		17.693	
$\varrho_{\text{abs}}$							2.3		3.2	3.6		19.693	
$\varrho_{\text{disp}}$		(530)		(710)	(760)	(870)	(910)	(1000)	(890)	(660)	(630)	2.113	diluted $\text{MnNH}_4$ tutton salt 1 : 23 (deteriorated sample) $b/C = 0.36 \times$ $\times 10^6 \text{ Oe}^2$
$\varrho_{\text{abs}}$		(530)		(600)	(710)	(760)	(780)	(790)	(780)	(670)	(650)	2.617	
$\varrho_{\text{disp}}$		(460)		(490)	(560)	(600)	(660)	(680)	(590)	(450)	(420)	2.868	
$\varrho_{\text{abs}}$		(320)		(380)	(430)	(470)	(500)	(560)	(540)	(450)	(420)	3.102	
$\varrho_{\text{disp}}$		(340)		(360)	(390)	(420)	(450)	(480)	(430)	(360)		3.362	
$\varrho_{\text{abs}}$		220		250	260	280	320	(360)	(360)	310		3.688	
$\varrho_{\text{disp}}$		250		280	300	330	(380)	(400)	(390)	320	310	4.143	
$\varrho_{\text{abs}}$		191		200	220	250	290	(360)	(370)	310	290	14.281	
$\varrho_{\text{disp}}$		173		192	210	240	260	300	290	240		15.287	
$\varrho_{\text{abs}}$		110		135	158	195	220	280	280	240	9.8	17.138	
$\varrho_{\text{disp}}$		112		135	159	182	197	250	230	200	210	18.528	
$\varrho_{\text{abs}}$		112		123	135	155	178	230	240	210	200		
$\varrho_{\text{disp}}$		89.3		90.9	101	114	124	157	162	152			
$\varrho_{\text{abs}}$		70.8		74.1	79.4	89.1	100	135	148	141			
$\varrho$							6.5		9.1	10.1			
$\varrho$		4.0		4.3	4.6	5.3	5.9	7.3	8.3	9.4	7.0		
$\varrho$		2.8		2.9	3.2	3.7	4.1	5.2	5.8	6.8			
$\varrho$							2.9		4.3	5.0			
$\varrho_{\text{disp}}$			480	540	630	600	590	550	480	420		3.375	diluted $\text{MnNH}_4$ tutton salt 1 : 88 $b/C = 0.36 \times$ $\times 10^6 \text{ Oe}^2$
$\varrho_{\text{abs}}$			460	360	340	390	400	450	460	330		3.973	
$\varrho_{\text{disp}}$			200	190	200	210	230	280	290	250		4.365	
$\varrho_{\text{abs}}$							12	14	15	17		14.146	
$\varrho_{\text{disp}}$	105	117		189	260	330	(410)	(550)	(620)	(730)		2.308	CuK tutton salt 1 : 0 $b/C = 0.099 \times$ $\times 10^6 \text{ Oe}^2$
$\varrho_{\text{abs}}$	91	115		186	320	(490)	(590)					2.877	
$\varrho_{\text{disp}}$	63.1	78.4		128	176	220	270	(380)	(430)	(530)		3.803	
$\varrho_{\text{abs}}$	63.1	79.4		120	174	240	330	(460)	(540)	(590)			
$\varrho_{\text{disp}}$	37.5	48.4		78.4	109	139	167	240	280	360			
$\varrho_{\text{abs}}$	38.9	47.9		84.1	111	150	180	270	320	(410)			
$\varrho_{\text{disp}}$	210	290		(420)	(570)	(700)	(830)					1.243	CuK tutton salt 1 : 0 (deteriorated sample) $b/C = 0.099 \times$ $\times 10^6 \text{ Oe}^2$
$\varrho_{\text{abs}}$	330	(400)		(560)	(760)	(830)	(1000)					1.810	
$\varrho_{\text{disp}}$	126	145		220	290	360	(400)					2.597	
$\varrho_{\text{abs}}$	100	138		240	310	330	(390)					3.341	
$\varrho_{\text{disp}}$	60.3	70.0		114	153	187	220	300	(350)	(420)			
$\varrho_{\text{abs}}$	56.2	69.2		110	151	178	210	310	340	(420)			
$\varrho_{\text{disp}}$	36.6	47.5		73.3	102	128	149	198	220	270			
$\varrho_{\text{abs}}$	36.3	46.8		75.0	110	123	148	220	250	270			
$\varrho_{\text{disp}}$					3.1		3.5	3.8	3.9	4.0		14.205	
$\varrho_{\text{abs}}$					1.7		1.9	2.0	2.1	2.2		15.500	
$\varrho_{\text{disp}}$			1.2				1.1	1.1	1.2	1.2		17.095	
$\varrho_{\text{abs}}$			0.7		0.9								
$\varrho_{\text{disp}}$	(430)	(660)	(890)	(1100)	(1600)		(2000)		300	320		1.267	diluted CuK tutton salt 1 : 15 $b/C = 0.025 \times$ $\times 10^6 \text{ Oe}^2$
$\varrho_{\text{abs}}$	110	160	170	200	270		280		69	70		1.932	
$\varrho_{\text{disp}}$	38	42	43	50	56		59		30	30		2.882	
$\varrho_{\text{abs}}$	16	20	23	27	30	30	30	30	30	30		4.095	

1) Overgenomen uit Comm. No. 310a, Physica 24 (1957)





- dispersie; verdund  $\text{MnZnNH}_4$  tuttonzout 1:88
  - △  $H_c < 1125$  Oe  $T = 2,113 - 4,143^\circ \text{K}$
  - $H_c \geq 1800$  Oe  $T = 2,113 - 2,868^\circ \text{K}$
  - $H_c = 4500$  Oe  $T = 2,113$  en  $2,617^\circ \text{K}$
  - ▽  $H_c \geq 1800$  Oe  $T = 3,102$  en  $3,362^\circ \text{K}$
  - $H_c = 4500$  Oe  $T = 3,102^\circ \text{K}$
  - ▷  $H_c \geq 1800$  Oe  $T = 3,688$  en  $4,143^\circ \text{K}$
  - $H_c = 4500$  Oe  $T = 3,688^\circ \text{K}$
  - ▲  $H_c < 1125$  Oe  $T = 2,113 - 4,143^\circ \text{K}$
  - $H_c \geq 1800$  Oe  $T = 2,113 - 2,868^\circ \text{K}$
  - $H_c = 4500$  Oe  $T = 2,412^\circ \text{K}$
  - ▼  $H_c \geq 1800$  Oe  $T = 3,102$  en  $3,362^\circ \text{K}$
  - $H_c = 4500$  Oe  $T = 3,102^\circ \text{K}$
  - ▶  $H_c \geq 1800$  Oe  $T = 3,688$  en  $4,143^\circ \text{K}$
  - $H_c = 4500$  Oe  $T = 3,688^\circ \text{K}$
  - $H_c < 1125$  Oe  $T = 3,134 - 4,459^\circ \text{K}$
  - $H_c \geq 1800$  Oe  $T = 3,134^\circ \text{K}$
  - ◻  $H_c \geq 1800$  Oe  $T = 3,916^\circ \text{K}$
  - ◻  $H_c \geq 1800$  Oe  $T = 4,459^\circ \text{K}$
  - $H_c < 900$  Oe  $T = 1,266 - 4,221^\circ \text{K}$
  - $H_c \geq 1125$  Oe  $T = 1,696 - 4,221^\circ \text{K}$
  - ⊙  $H_c \geq 1125$  Oe  $T = 1,266^\circ \text{K}$
  - ⊙  $H_c \geq 1125$  Oe  $T = 1,696 - 4,221^\circ \text{K}$
- } dispersie } verdund  $\text{MnZnNH}_4$  tuttonzout 1:23  
 } absorptie }  
 } dispersie; verdund  $\text{MnZnNH}_4$  tuttonzout 1:18  
 } dispersie } niet verdund  $\text{MnNH}_4$  tuttonzout  
 } absorptie }

Tussen 3 en  $4^\circ \text{K}$  is voor alle zouten  $f(T) \sim T^{-5,1}$

$\rho/f(T)$  als functie van het uitwendige veld  $H_c$  (links)  
en  $f(T)$  als functie van  $T$  (rechts)

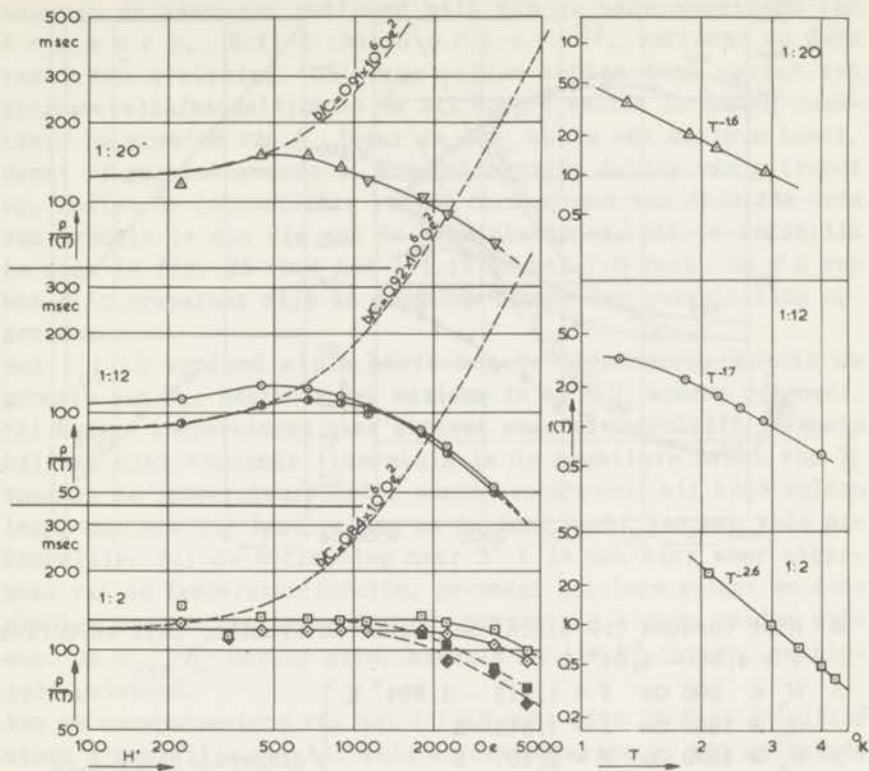
FIG. 26

dezelfde parameters van het 1:23 zout passen echter niet in deze reeks, omdat zij iets kleiner zijn dan die van het 1:18 zout. Deze groep van tuttonzouten vertoont ook enkele verschillen met de ijzeraluinen en wel 1e) de dispersie- en absorptiecurven van het niet verdunde zout hebben slechts geringe afwijkingen van de theoretische curven; dit is in overeenstemming met de metingen van Bijl<sup>56)</sup>, Benzie en Cooke<sup>55)</sup>; 2e) de temperatuurfunctie van het 1:0 zout, die een gebogen vorm heeft, vertoont geen knik in de buurt van 2° K; bij lagere temperaturen gaat  $\rho$  sterker van de temperatuur afhangen; 3e) de temperatuurafhankelijkheid van  $\rho_{\text{abs}}$  en  $\rho_{\text{disp}}$  bij de verdunde zouten is vrijwel onafhankelijk van de verdunning; bij het 1:23 zout schijnt bij lagere temperaturen een geringere afhankelijkheid op te treden. De  $\rho$ -waarden van het niet verdunde preparaat zijn aanzienlijk kleiner dan die, gevonden door Bijl. Ook de  $b/C$ -waarde is anders; Bijl vindt  $0,64 \times 10^6 \text{ Oe}^2$ , terwijl hier gevonden wordt:  $0,54 \times 10^6 \text{ Oe}^2$ . Een oorzaak van deze verschillen is nog niet gevonden.

**Par. 6. De verdunde chromaluminiumkaliumaluinen**  
(fig. 27 en 28)

Van het niet verdunde zout is in Leiden een aantal preparaten onderzocht door Kramers, Bijl en Gorter<sup>15)</sup> en te Oxford door Benzie en Cooke<sup>55)</sup>. Uit de Leidse metingen is gebleken, dat minder zuivere zouten afwijkingen vertonen van de thermodynamische formules van Casimir en Dupré en dat de relaxatieparameters veel kleiner zijn dan die van het zuivere zout. De veld- en temperatuurafhankelijkheid blijft echter dezelfde en ook de  $b/C$ -waarde wordt niet door de verontreinigingen beïnvloed. Gezien deze onderzoeken en de metingen op het Fe-aluin, waarvan de resultaten wat betreft de relaxatieparameters geen verschillen opgeleverd hebben met die van Kramers, Bijl en Gorter<sup>15)</sup>, zijn hier geen metingen verricht aan het niet verdunde CrK aluin.

Het 1:13 verdund CrAlK aluin is door Bijl<sup>21)</sup> onderzocht en voor de eerste maal is hier gevonden, dat  $\partial\rho/\partial H_c$  negatief wordt bij hogere velden; bij temperaturen lager dan 3° K zijn de relaxatieparameters echter verkregen door extrapolatie en waarschijnlijk is dat mede één van de redenen, dat de relaxatieparameters van het 1:12 zout wat afwijkingen vertonen met de waarden, door Bijl gevonden. De grootte van deze parameter is weinig afhankelijk van de verdunningsgraad  $n$  voor de gevallen

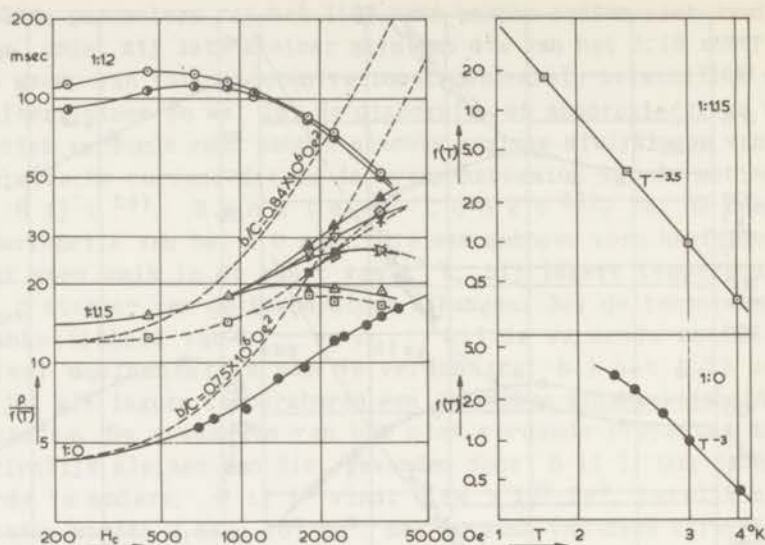


- |   |                            |                             |                            |                    |
|---|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------|
| □ | $H_c \leq 1125$ Oe         | $T = 2,097 - 4,348^\circ$ K | } dispersie                | } verdund          |
| ■ | $H_c \geq 1800$ Oe         | $T = 3,021 - 4,348^\circ$ K |                            |                    |
| ● | $H_c \geq 1800$ Oe         | $T = 2,097^\circ$ K         | } absorptie                | } aluin            |
| ◇ | $H_c \leq 1800$ Oe         | $T = 2,097 - 4,348^\circ$ K |                            |                    |
| ◆ | $H_c \geq 2250$ Oe         | $T = 3,021 - 4,348^\circ$ K | } absorptie                | } 1:2              |
| ◇ | $H_c \geq 2250$ Oe         | $T = 2,097^\circ$ K         |                            |                    |
| ○ | $T = 1,26 - 4,015^\circ$ K |                             | } verdund CrAlK aluin 1:12 |                    |
| ● | dispersie                  |                             |                            |                    |
| ○ | $T = 1,26 - 4,015^\circ$ K |                             | } verdund CrAlK aluin 1:12 |                    |
| ● | absorptie                  |                             |                            |                    |
| △ | $H_c \leq 900$ Oe          | $T = 1,873 - 2,890^\circ$ K | } dispersie; verdund       | } CrAlK aluin 1:20 |
| ▽ | $H_c \geq 1125$ Oe         | $T = 1,305 - 2,890^\circ$ K |                            |                    |

$\rho/f(T)$  als functie van het uitwendige veld  $H_c$  (links)  
en  $f(T)$  als functie van  $T$  (rechts)

FIG. 27





- Niet verdund CrAlk aluin; metingen van Kramers, Bijl en Gorter;  $T = 1,95 - 4,04^\circ \text{K}$
  - △  $H_c \leq 900 \text{ Oe}$   $T = 1,313 - 3,994^\circ \text{K}$
  - △  $H_c \geq 1800 \text{ Oe}$   $T = 1,313^\circ \text{K}$
  - ▷  $H_c \geq 1800 \text{ Oe}$   $T = 2,107^\circ \text{K}$
  - ▽  $H_c \geq 1800 \text{ Oe}$   $T = 3,011^\circ \text{K}$
  - ▲  $H_c \geq 1800 \text{ Oe}$   $T = 3,994^\circ \text{K}$
  - $H_c \leq 900 \text{ Oe}$   $T = 1,313 - 3,994^\circ \text{K}$
  - $H_c \geq 1800 \text{ Oe}$   $T = 1,313^\circ \text{K}$
  - $H_c = 1800 - 2250 \text{ Oe}$   $T = 2,107 - 3,994^\circ \text{K}$
  - ×  $H_c = 3375 \text{ Oe}$   $T = 2,107^\circ \text{K}$
  - +  $H_c = 3375 \text{ Oe}$   $T = 3,011^\circ \text{K}$
  - ◇  $H_c = 3375 \text{ Oe}$   $T = 3,994^\circ \text{K}$
  - $T = 1,26 - 4,015^\circ \text{K}$  dispersie } verdund CrAlK aluin 1:12
  - $T = 1,26 - 4,015^\circ \text{K}$  absorptie }
- } dispersie } verdund CrAlK aluin 1:1,15
- } absorptie }

$\rho/f(T)$  als functie van het uitwendige veld  $H_c$  (links)  
 en  $f(T)$  als functie van  $T$  (rechts)

FIG. 28

dat  $n = 2,12$  en  $20$ . Alleen de negatieve exponent van de temperatuur, met behulp waarvan de temperatuurfunctie wordt beschreven, neemt wat af bij grotere verdunningen. Het niet verdunde zout,

waarvan de gegevens ontleend zijn aan de onderzoeken van Kramer s, Bij l en G o r t e r <sup>15)</sup>, vertoont op deze regel een afwijking. Bij lage velden hebben deze zouten een geringe veldafhankelijkheid en bij hogere velden is  $\partial\rho/\partial H_c$  negatief. De grootte van  $H_c$ , waar de  $\rho-H_c$  curve een maximum heeft, neemt af met toenemende  $n$ . Een belangrijke daling van  $\rho$  treedt op, indien de concentratie van de chroomionen van dezelfde orde van grootte is als die van de aluminiumionen. Dit is duidelijk te zien in fig. 28 voor het 1:1,15 en het 1:0 zout; de  $\rho$ 's van het 1:12 preparaat zijn in dezelfde figuur ter vergelijking opgenomen.

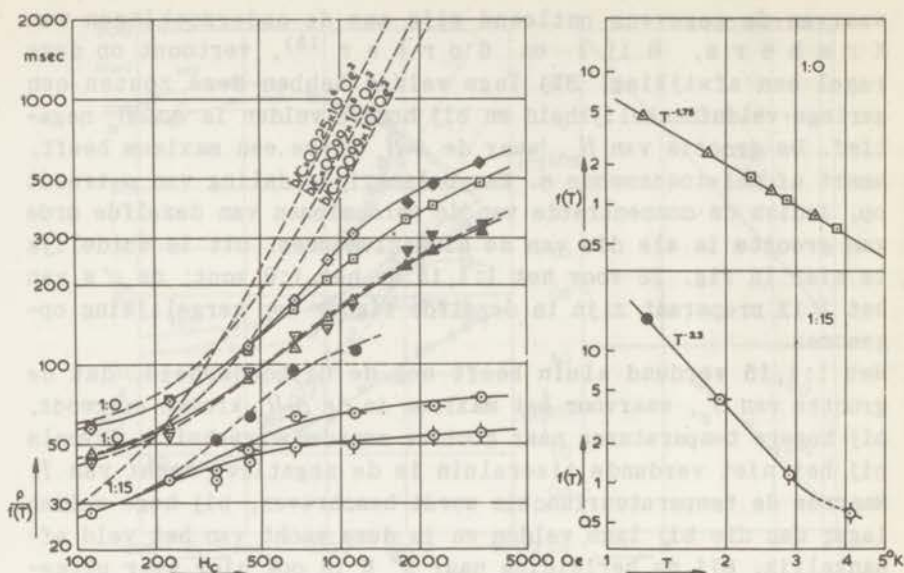
Het 1:1,15 verdund aluin heeft nog de bijzonderheid, dat de grootte van  $H_c$ , waarvoor het maximum in de  $\rho-H_c$  kromme optreedt, bij hogere temperaturen naar grotere waarden verschuift. Evenals bij het niet verdunde ijzeraluin is de negatieve macht van  $T$ , waarmee de temperatuurfunctie wordt beschreven, bij hoge velden lager dan die bij lage velden en is deze macht van het veld afhankelijk. Bij de herleiding naar  $3^\circ$  K is ook hier weer uitgegaan van de temperatuurfunctie, gevonden bij lage velden en tengevolge daarvan waaiëren de  $\rho-H_c$  curven bij hogere velden uiteen. De  $\rho_{\text{abs}}-H_c$  curves zijn, evenals de  $b + H_c^2$  curven, gestipeld getekend.

Van de vormparameters van het 1:1,15 zout zijn  $2h/F$  en  $S/1,1513F$  sterk afhankelijk van het veld en de temperatuur. Bij stijgende temperatuur verkrijgen  $h$  en  $S$  grotere afwijkingen van de C.D. waarden, terwijl bij hogere velden deze afwijkingen over het algemeen kleiner worden. Het linker gedeelte van de absorptiecurve is aanzienlijk breder dan het rechter gedeelte. De vormparameters van de andere verdunde zouten hebben afwijkingen van de C.D. waarden, die veel kleiner zijn en nagenoeg temperatuur- en veldonafhankelijk.

## Par. 7. De koperkalfumtuttonzouten

Twee series van experimenten zijn op hetzelfde niet verdunde zout verricht. Tussen beide series in lag een tijdsinterval van twee maanden; hierin zijn geen voorzorgen genomen om het zout voor verwerking te beschermen. In beide gevallen zijn de afwijkingen van de C.D. formules groot; bij de tweede meetserie zijn deze echter opvallend groter. Het is duidelijk, dat dit een gevolg is van de verwerking van het preparaat.

Zowel het gedrag van dit zout als dat van het 1:23 verdunde mangaanzout en het 1:3 verdunde ijzeraluin geven steun aan de ver-



□	$H_c \leq 1125$ Oe	$T = 2,308 - 3,803^\circ$ K	dispersie } niet verdund absorptie } CuK tuttonzout
◇	$H_c \geq 1800$ Oe	$T = 2,308 - 3,803^\circ$ K	
▲	$H_c \leq 1125$ Oe	$T = 1,243 - 3,341^\circ$ K	dispersie } niet verdund absorptie } CuK tuttonzout (verweerd zout)
▼	$H_c \geq 1800$ Oe	$T = 2,597$ en $3,341^\circ$ K	
○	$H_c \leq 225$ Oe	$T = 1,267 - 4,095^\circ$ K	dispersie; verdund CuZnK tuttonzout 1:15
●	$H_c \geq 338$ Oe	$T = 1,267^\circ$ K	
⊖	$H_c \geq 338$ Oe	$T = 1,932^\circ$ K	
⊕	$H_c \geq 338$ Oe	$T = 2,882$ en $4,095^\circ$ K	

$\rho/f(T)$  als functie van het uitwendige veld  $H_c$  (links)  
en  $f(T)$  als functie van  $T$  (rechts)

FIG. 29

onderstelling, dat fysische verontreinigingen oorzaak zijn van belangrijke afwijkingen van het gedrag, dat beschreven wordt met één relaxatietijd.

De vormparameters, gevonden bij de eerste meetserie, zijn, met uitzondering van  $\partial(r)/1,1438$ , van de temperatuur onafhankelijk, terwijl die van de tweede meetserie bij dalende temperatuur sterker van 1 gaat verschillen. Bij groter worden van het veld



wordt in beide gevallen over het algemeen grotere afwijkingen van het C.D. gedrag gevonden. Het is niet mogelijk gebleken  $\delta(l)$  nauwkeurig te bepalen; in de tabel is daarom  $\delta(l)$  niet vermeld. In de gevallen, dat een redelijke extrapolatie mogelijk was, blijkt, dat altijd  $\delta(l) < \delta(r)$ , terwijl bij alle andere onderzochte zouten nagenoeg steeds gevonden is, dat  $\delta(l) > \delta(r)$ . Een ander verschil, dat zeer waarschijnlijk met het zojuist genoemde verband houdt, is, dat bij hogere velden  $\rho_{\text{abs}} > \rho_{\text{disp}}$  is, terwijl bij de andere zouten het omgekeerde geldt.

Als gevolg van de grote verdunning van het 1:15 zout, zijn de veldeffecten, uitgedrukt in compensatiewindingen van de Harts-hornbrug, gering en bestaat er een spreiding in de gemeten punten van de dispersie- en absorptiecurven. Het is daarom niet mogelijk gebleken de vormparameters met redelijke nauwkeurigheid te bepalen en om verschillen tussen  $\rho_{\text{abs}}$  en  $\rho_{\text{disp}}$  waar te nemen. In tegenstelling tot de resultaten van de drie andere groepen van zouten wordt hier gevonden, dat de op 3° K gereduceerde relaxatieparameters kleiner zijn dan die van het niet verdunde zout, terwijl de absolute waarde van de exponent van de temperatuur, waarmede beide temperatuurfuncties beschreven worden, bij de verdunde zouten groter is. Met dit laatste wordt echter de reeds genoemde regel bevestigd, nl. dat, indien de relaxatieparameters groot zijn, de afhankelijkheid van de temperatuur geringer wordt. In strijd hiermede echter zijn de  $\rho$  waarden van het 1:15 zout bij hogere velden. Hier gaat  $\rho$  sterker van de temperatuur afhangen; ook dit is in tegenstelling met hetgeen gevonden is bij alle andere onderzochte preparaten.

## HOOFDSTUK IV

### BESPREKING VAN DE RESULTATEN

#### Par. 1. De dispersie- en absorptiekrommen

Allereerst zal hier nagegaan worden, of de vormen van de experimentele krommen aanwijzingen kunnen geven over de aard van de warmteoverdrachten, die verantwoordelijk zijn voor de waargenomen relaxatieverschijnselen.

Reeds is in hoofdstuk I (blz. 16) aangetoond, dat de vormparameters (zie ook hoofdstuk III, par. 3-3) van de systemen (4) en (5) geen verschillen vertonen; zij hebben alle de waarde 1. In deze paragraaf worden zij vergeleken met die van de waargenomen krommen; zijn er afwijkingen, dan kunnen deze weer vergeleken worden met de vormparameters van de systemen (1) t/m (3). Van systeem (4) kan nog het volgende worden beweerd. Op grond van reeds bekende onderzoeken (B e e n a k k e r et.al. <sup>57</sup>) over de warmteoverdracht van een vaste stof naar vloeibaar helium bij temperaturen beneden het  $\lambda$ -punt, moet aangenomen worden, dat de warmteoverdrachtscoëfficiënt  $\beta$  in het algemeen een zodanige waarde heeft, dat deze geen invloed kan uitoefenen op het relaxatieverschijnsel, dus op de vormen van de dispersie- en absorptiekrommen. Met een getallenvoorbeeld kan dit verduidelijkt worden. Veronderstellend, dat de warmtestroom per  $\text{cm}^2$  in de tijd  $dt$  van helium naar zout gelijk is aan  $dQ = \beta \Delta T dt$  ( $\Delta T$  is het temperatuurverschil), dan blijkt, dat, onafhankelijk van de aard van de stof, bij  $T = 1,25^\circ \text{K}$ :  $\beta = \frac{1}{5}$  Watt/graad  $\text{cm}^2$  en  $\beta = 1$

Watt/graad  $\text{cm}^2$  bij het  $\lambda$ -punt. Aannemende, dat de relaxatietijd  $\tau = \frac{C_H + C_L}{\beta O}$  ( $O$  is het oppervlak van het preparaat), volgt hier-

uit, voor een bolvormig preparaat met een straal van 1 cm en bij een temperatuur in de omgeving van het  $\lambda$ -punt, voor  $\rho = 2\pi\tau$  een waarde van omstreeks  $10^{-4}$  sec bij lage uitwendige velden; dit is zo kort, dat het in de waarnemingen nauwelijks merkbaar zou zijn.

Een tweede argument wordt gevonden in de waarde van  $\chi'/\chi_0$  bij hoge frequenties. Steeds blijkt, dat, bij niet te hoge velden, hier voldaan is aan de relatie:  $1/(\chi'/\chi_0) = 1 + \frac{C}{b} H_0^2$ ; indien dus  $1/(\chi'/\chi_0)$  uitgezet wordt tegen  $H_0^2$ , dan ontstaat een rech-

te, waarvan de helling  $C/b$  onafhankelijk is van de temperatuur; op deze wijze zijn de opgegeven  $b/C$  waarden bepaald. Volgens systeem (4) is echter  $\{1/(\chi'/\chi_0)\}_{\nu \rightarrow \infty} = 1 + \frac{C}{b + C_L T^2} H_c^2$  en is

de beschouwde helling afhankelijk van de temperatuur.

Voor een enkel zout, het geperste preparaat  $\text{FeNH}_4$ -aluin, schijnt een vergelijking met systeem (3) zin te hebben. Bij de laagste toegepaste frequenties is voor hogere velden  $\chi'/\chi_0$  nog zeer merkbaar van 1 verschillend en het ziet er niet naar uit, dat door extrapolatie van de dispersiekromme naar lagere frequenties,  $\chi'/\chi_0$  de waarde 1 zal krijgen (zie fig. 25). Hoewel niet

voldaan is aan de relatie  $\chi/\chi_0 = \frac{C_M + C_L}{C_H + C_L}$  ( $\chi$  is de naar fre-

quentie nul geëxtrapoleerde susceptibiliteit; voor  $C_L$ , de rooster soortelijke warmte volgt hieruit een te grote waarde), zijn er toch aanwijzingen, dat het warmtecontact met het bad niet volkomen is. Waarschijnlijk is het totale oppervlak relatief klein en verder is het misschien ook van betekenis, dat het preparaat bedekt was met een dun laagje vet. Nog niet gepubliceerde metingen op éénkristallen van cobaltsilicofluoride geven echter ongeveer hetzelfde verloop van de dispersiekrommen en aangezien hier niet zo'n laagje vet aanwezig was, zou hieruit volgen, dat dit geen grote invloed kan hebben.

In het geval van systeem (3) is het maximum  $h$  van de  $2\chi''/\chi_0$

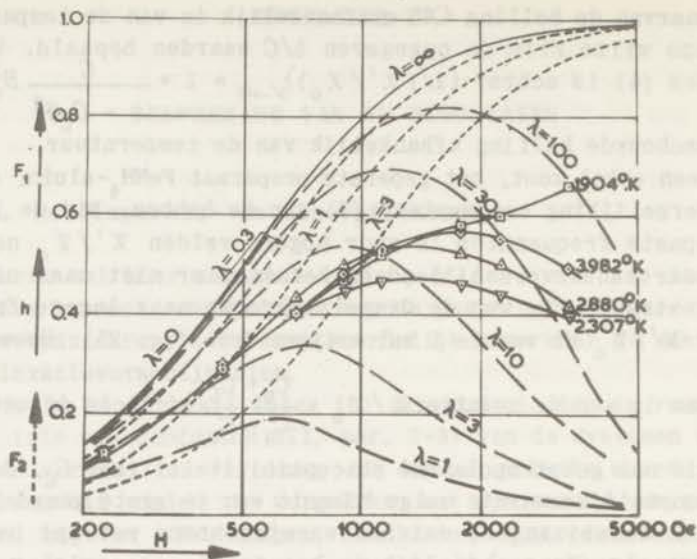
vs  $\log \nu$  kromme gelijk aan:  $F_1 = \frac{C_L}{C_H + C_L} F$ . In fig. 30 is  $F_1$  als

functie van  $H_c$  getekend voor verschillende waarden van  $C_L$ ; deze laatste is gelijk gesteld aan  $\lambda C_M$ . De krommen vertonen een maximum en dit is ook het geval voor een drietal eveneens getekende  $h$  vs  $H_c$  krommen. Dit verschijnsel geeft dus steun aan de veronderstelling, dat bij dit zout de warmteoverdracht naar het bad niet onmiddellijk plaats vindt. Als vergelijking is in dezelfde

figuur uitgezet  $F_2 = \frac{C_H - C_M}{C_H + C_L}$  vs  $H_c$  (systeem (4)); ook hierbij is

gesteld, dat  $C_L = \lambda C_M$ ; deze krommen hebben echter weinig met de experimentele krommen gemeen. Het is opvallend, dat bij een temperatuur beneden het  $\lambda$ -punt, nl. bij  $T = 1,904^\circ \text{K}$ , de  $h$  vs  $H_c$  kromme geen maximum vertoont. Dit wijst er op, dat nu de warmte-uitwisseling met het bad beter is geworden en dit is te begrijpen door aan te nemen, dat het superfluide helium door kanaaltjes en scheurtjes het preparaat binnengedrongen is. De grote





$F_1$ ,  $F_2$  en  $h$  (geperst  $\text{FeNH}_4$  aluin) als functie van  $H_c$

$$F_1 = \frac{C_L}{C_H + C_L} F; \quad F = \frac{C_H - C_M}{C_H}; \quad C_L = \lambda C_M$$

$$F_2 = \frac{C_H - C_M}{C_H + C_L}; \quad C_L = \lambda C_M$$

FIG. 30

afwijkingen van de vormparameters van dit zout met die van de systemen (3), (4) of (5) zouden er op kunnen wijzen, dat het temperatuurevenwicht binnen het zout slecht is; met een warmte-weerstand, zoals dat voorgesteld is door E i s e n s t e i n <sup>33</sup>) (zie verder deze paragraaf), kan dit echter niet verklaard worden.

Een vergelijking van de vormparameters van de systemen (1) en (2) met die van de experimentele resultaten, leidt tot de gevolgtrekking, dat ook deze systemen in het algemeen niet aan de experimenten beantwoorden. Weliswaar is het mogelijk, de waarden van de warmteoverdrachtscoëfficiënten zó te kiezen, dat de vormparameters grote afwijkingen vertonen met die van systeem (5); echter blijkt dan wel uit de figuren 4 en 5, dat de vorm van b.v. de absorptiekromme belangrijke afwijkingen vertoont met een experimentele kromme met dezelfde vormparameters. (B.v. vertoont de berekende kromme twee maxima.)

Resumerend kan gezegd worden, dat een groot deel van de experimentele resultaten met geen der systemen (1) t/m (5), besproken in hoofdstuk I, in overeenstemming is. Uitzonderingen op deze regel worden gevonden in de sterk verdunde, niet verweerde preparaten en in het niet verdunde  $\text{MnNH}_4$ -tuttonzout; hiervan hebben de vormparameters waarden, die redelijk goed overeenstemmen met die van de systemen (4) of (5).

De dispersie- en absorptiekrommen van de andere zouten zou men kunnen weergeven met behulp van een verdeling van relaxatietijden (formule (19), blz. 22); de moeilijkheid treedt echter op, op welke wijze deze verdeling bepaald moet worden. Voor een enkel geval (een absorptiekromme van het 1:23 verdunde Mn zout) is

$$\text{gesteld: } \left( \frac{\chi''/\chi_0}{F} \right)_{\text{exp.}} = \sum_{i=1}^{12} \frac{a_i \rho_i \nu}{1 + \rho_i^2 \nu^2}; \text{ de } \rho_i \text{'s zijn aangenomen}$$

en de  $a_i$ 's zijn bepaald. De resultaten worden weergegeven in fig. 31. Het op deze wijze bepalen van een verdelingsfunctie is tijdrovend en bovendien onbevredigend, omdat een aantal relaxatietijden van tevoren aangenomen is en het niet te verwachten is, dat hiermede een éénduidige oplossing gevonden is. Dat in elk geval  $f(\rho)$  niet zo'n eenvoudige functie van  $\rho$  is, als aangenomen is in de voorbeelden van hoofdstuk I, blijkt wel uit de vormen van de bijbehorende dispersie- en absorptiekrommen (zie fig. 6 en 7 en tabel I); de vormparameters hebben geringere afwijkingen van de waarde 1 dan die van de experimentele krommen. Verdere pogingen, om de verdelingsfunctie te bepalen, zijn hier achterwege gelaten.

De mogelijkheid, dat de thermische weerstand in het rooster, zoals dat aangenomen is door E i s e n s t e i n <sup>33)</sup>, van invloed zou kunnen zijn, blijkt op grond van de nu volgende berekening, geen afdoende verklaring te geven van de waargenomen afwijkingen. De dispersie- en absorptiekrommen van de figuren 8 en 9 zijn ge-

karakteriseerd door een parameter  $\rho = \sqrt{\frac{r_0^2}{\kappa \tau_1}}$ , waarin  $r_0$  de straal

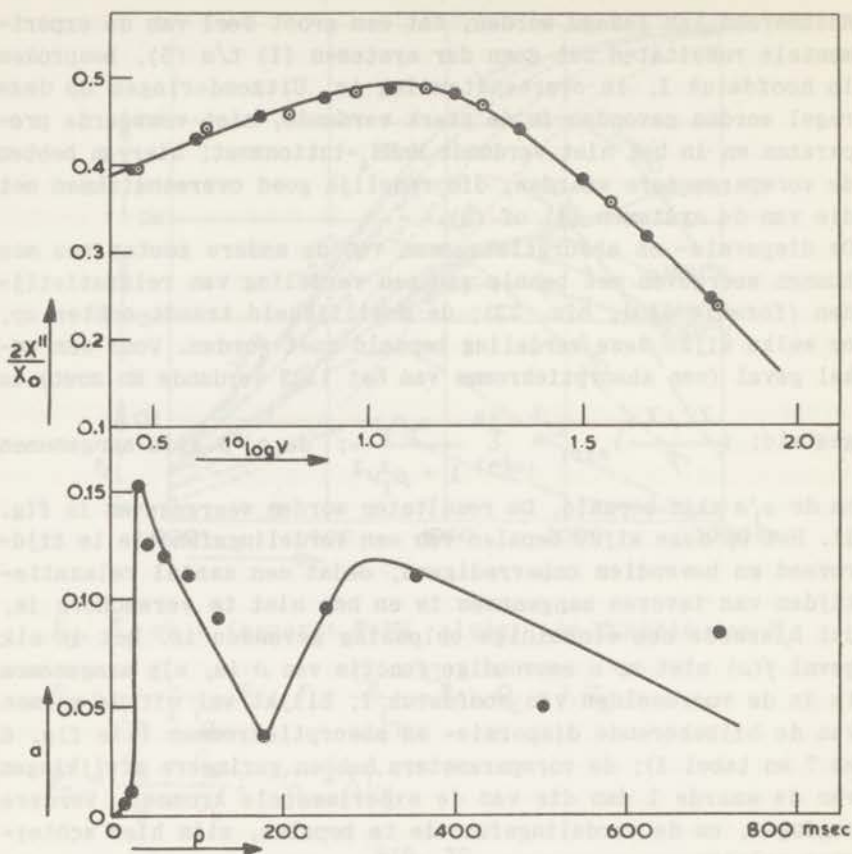
is van het bolvormig gedachte preparaat,  $\tau$  de spin-rooster re-

laxatietijd  $\tau_1 = \tau \frac{C_L}{C_H + C_L}$ ,  $\kappa = \frac{K}{\rho C_L}$ ,  $s$  de dichtheid van het

zout,  $C_L$  (en  $C_H$ ) de soortelijke warmte per  $\text{cm}^3$  en  $K$  de warmtegeleidingscoëfficiënt van het rooster. Deze is dus gelijk aan

$$K = \frac{1}{\rho^2 \tau} s r_0^2 (C_H + C_L).$$

Indien nu verondersteld wordt, dat:  $C_L = 4,11 \times 10^{-3}$  J/mol.



$a_i$  als functie van  $\rho$  (benedenfiguur)

Boven: ● absorptiekromme volgens  $\chi''/\chi_0 = \sum \frac{a_i \rho_i \nu}{1 + \rho_i^2 \nu^2}$

○ experimentele absorptiekromme, MnZn ammoniumtuttonzout 1:23

$T = 4,143^\circ \text{K}$ ;  $H_c = 900 \text{ Oe}$ .

FIG. 31

graad,  $C_H = C_L$ ,  $r_0 = \frac{1}{10} \text{ cm}$ ,  $s = 1,83 \text{ g/cm}^3$ ,  $\tau = 3 \text{ msec}$ ,  $T = 2^\circ \text{K}$ ,  $p = 3$  (voor deze waarde van  $p$  zijn de vormparameters nagenoeg 1) en het moleculairgewicht van het zout 500, dan volgt hieruit, dat  $K$  gelijk is aan  $9 \times 10^{-5} \text{ Watt/cm.graad}$ . Door B ij 1<sup>56)</sup> is gevonden, dat voor CrK-aluin  $K$  afhangt van de



wijze, waarop het zout voorgekoeld wordt. Voor een éénkristal vindt hij waarden, liggende tussen 0,03 en 0,12 Watt/cm. graad bij omstreeks  $2^{\circ}$  K. Uit bovenstaande berekening blijkt dus wel, dat deze waarde te groot is, om merkbare effecten te veroorzaken in de dispersie- en absorptiekrommen van éénkristallen. Hierbij komt nog, dat, wil men werkelijk afwijkingen krijgen, die met de experimentele waarden overeenkomen, de grootheid  $p$  groter genomen moet worden, zodat de berekende  $K$  nog kleiner zou zijn.

Een bezwaar, dat tegen de beschouwing van E i s e n s t e i n aangevoerd kan worden, is, dat hierin aangenomen wordt, dat het spinsysteem in warmtecontact staat met alle roosteroscillatoren; deze kwestie zal nog nader besproken worden.

In de nu volgende paragrafen wordt onderzocht, hoe de relaxatieparameters informatie kunnen geven omtrent het wezen van het waargenomen relaxatiemechanisme.

## Par. 2. Inleidende beschouwing over de relaxatietijd

In de inleiding (blz. 1 t/m 7) is een beknopt overzicht gegeven van de resultaten van verschillende theoretische beschouwingen over de spin-rooster relaxatietijd. In de eerste plaats wordt hierin berekend, hoe de warmteoverdrachtscoëfficiënt  $\alpha$  tussen spinsysteem en rooster, van de temperatuur afhangt. Bij de niet zeer lage temperaturen wordt deze bepaald door niet elastische verstrooiing van roostertrillingsquanta (fononen) t.g.v. overgangen tussen twee spinniveaux. Hiermede wordt bedoeld, dat het spinsysteem een fonon met energie  $h\nu$  kan opnemen, daaraan een gedeelte met energie  $h\nu'$  ontnemt en aan het rooster een quantum  $h(\nu - \nu')$  teruggeeft. Bij deze processen is de grootte van de frequentie van geen betekenis, dus zijn vrijwel alle roostertrillingsquanta in staat, energie met het spinsysteem uit te wisselen. Gevonden wordt, dat  $\alpha$  temperatuuronafhankelijk is bij temperaturen, die groot zijn t.o.v. de Debijetemperatuur (bij de gebruikte zouten is deze ongeveer  $80^{\circ}$  K) en  $\alpha \sim T^5$ , dus  $\tau = C_H/\alpha \sim T^{-7}$ , bij temperaturen, die klein zijn t.o.v.  $\theta$ . Volgens V a n V l e c k <sup>19)</sup> is  $\alpha$  nagenoeg veldonafhankelijk in velden, kleiner dan  $\sqrt{b/C}$  en in grote velden is  $\alpha \sim H_C^2$ . Bij kamertemperatuur en vloeibare luchttemperaturen zijn de experimentele resultaten in goede overeenstemming met deze theoretische beschouwingen.

Bij zeer lage temperaturen is de waarschijnlijkheid voor het optreden van dergelijke inelastische verstrooiingen zeer gering en wordt de waarde van de warmteoverdrachtscoëfficiënt  $\alpha$  bepaald

door directe emissie en absorptie van roostertrillingsquanta t.g.v. overgangen in het spinsysteem. Voor dit geval moet gelden, dat  $\tau \sim T^{-1}H_c^{-2}$  voor hogere velden, bij lagere velden is er geen afhankelijkheid van het veld en algemeen moet de concentratie van de magnetische ionen weinig invloed op de grootte van  $\tau$  hebben.

De resultaten van de bekende metingen, uitgevoerd bij laagfrequente wisselvelden, vertonen geen overeenstemming met deze beschouwingen in tegenstelling tot de resultaten, verkregen met behulp van verzadiging met paramagnetische resonantie; dit laatste, wat betreft de temperatuurafhankelijkheid van  $\tau$ .

In aansluiting met dit overzicht, wordt in par. 3 een korte samenvatting gegeven van de redenen, die Van Vleck ertoe hebben gebracht, om te onderzoeken of de relaxatie een gevolg zou kunnen zijn van warmteoverdracht van dat deel van de roosteroscillatoren, dat in direct contact staat met het spinsysteem (het laagfrequent fononensysteem of LF-systeem) met de \*omgeving\*; hieronder wordt verstaan òf de koelvloeistof òf (en) het overblijvende deel van roosteroscillatoren (kortweg het rooster genoemd).

Tevens wordt in par. 3 een overzicht gegeven van een berekening van Van Vleck over de te verwachten relaxatietijd, indien dit inderdaad het geval zou zijn.

### Par. 3. Overzicht van de berekening van Van Vleck over het thermisch evenwicht binnen het systeem van roosteroscillatoren

Uit de waarschijnlijkheid voor overgangen, die in het spinsysteem plaats kunnen vinden t.g.v. modulatie der magnetische wisselwerkingen door de roostergolven, worden relaxatietijden berekend, die veel groter zijn dan de experimentele waarden. Dit heeft Kroning<sup>17)</sup> en Van Vleck<sup>19)</sup>, onafhankelijk van elkaar, ertoe geleid, een schatting te maken van de invloed van de resten van de baanmomenten en van de spin-baankoppeling op de uitwisseling van energie tussen spins en de roostergolven. In aansluiting met hetgeen reeds in de voorgaande par. 2 is medegedeeld over de resultaten van Van Vleck, zij hier vermeld, dat de theoretisch geschatte relaxatietijden van chroomkaliumaluin van dezelfde orde van grootte zijn als de experimentele waarden. Voor titaancaesiumaluin worden echter tijden geschat, die veel groter zijn dan met de proeven in overeenstemming kan zijn. Omdat verder algemeen de temperatuur- en



veldafhankelijkheid van de berekende en waargenomen grootheden verschillend zijn, is dit voor Van Vleck<sup>24)</sup> aanleiding geweest om te twifelen aan één van de veronderstellingen van de oorspronkelijke theorie van Casimir en Dupré<sup>16)</sup>, n.l. dat de effectieve temperatuur der roosteroscillatoren steeds gelijk blijft aan de constante badtemperatuur. In een berekening, die in het nu volgende weergegeven wordt, wordt erop gewezen, dat slechts een geringe fractie van het spectrum van roostertrillingen, energie kan uitwisselen met het spinsysteem. Deze is geschat voor het geval, waarbij overgangen tussen twee niveaus van het paramagnetisch ion plaats vinden. Tengevolge van de magnetische wisselwerking tussen de ionen onderling, zijn de spinniveaus verbreed tot banden met breedte  $H_1 \mu_B / h$ ,  $\mu_B$  is het Bohrmagneton,  $h$  de constante van Planck en  $H_1$  de wortel uit het kwadratisch gemiddelde van het magnetisch spin-spin veld.

Het aantal roostertrillingen, waarvan de frequenties liggen tussen  $\nu$  en  $\nu + d\nu$ , is gelijk aan  $\frac{12\pi V}{v^3} \nu^2 d\nu = B \nu^2 d\nu$ , indien  $h\nu/k$

klein is t.o.v. de Debijetemperatuur  $\theta$ . Hierbij is  $V$  het volume van het kristal en  $v$  de voortplantingssnelheid van het geluid in het zout. Hier is dus  $d\nu = H_1 \mu_B / h$  en voor de frequentie  $\nu$  wordt het energieverval van de twee niveaus, gedeeld door  $h$ , genomen. Het totale aantal roostertrillingen is gelijk

$$\text{aan } \int_0^{\nu_{\max}} B \nu^2 d\nu = \frac{1}{3} B (k\theta/h)^3, \text{ waarbij gesteld is, dat } \nu_{\max} = k\theta/h. \text{ Genoemde fractie } x \text{ is dus } \frac{\mu_B H_1 h^2 \nu^2}{\frac{1}{3} k^3 \theta^3}$$

Voor CrK-aluin wordt aangenomen:  $H_1 = 290 \text{ Oe}$ ,  $k\theta/h = 230 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\mu_B H_1 \approx 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  en  $h\nu \approx 0,2 \text{ cm}^{-1}$ ; deze waarde is berekend uit de soortelijke warmte van het spinsysteem per mol die gekarakteriseerd wordt door de grootte  $b$  (zie par. 1). Voor b.v. chroomkaliumaluin kan theoretisch afgeleid worden, dat  $b/R = \frac{1}{4}(\delta/k)^2 + 2,40 \zeta^2$ ; de eerste term hangt samen met de elektrische splitsing en de tweede met de spin-spin wisselwerking. Voor  $x$  wordt hieruit gevonden:  $10^{-10}$ . Het aantal keren per sec, dat tussen het spinsysteem en elke oscillator, in warmtecontact hiermee, een fonon wordt uitgewisseld, stelt Van Vleck gelijk aan  $\nu_1 = 1/3 x \tau y$  waarbij  $\tau$  de experimenteel gevonden spin-rooster relaxatietijd is (voor  $\tau$  is genomen  $10^{-2} \text{ sec.}$ ) en  $y$  het aantal atomen per paramagnetisch atoom. Deze onderbrekingsfrequentie is van de orde van grootte van  $10^{10} \text{ sec}^{-1}$ , dus groter dan de frequentie van de roosteroscillator zelf. Dit zal een verbreding van de band van roosteroscillatoren (het LF-



systeem), dat in warmtecontact staat met het spinsysteem tengevolge hebben; deze verbreding wordt geschat op een factor 10 van de zojuist gegeven  $d\nu \approx 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ . Op analoge manier, als C a s i m i r <sup>58)</sup> met behulp van stralingstheorie de warmtegeleiding in kristallen heeft berekend, komt V a n V l e c k tot het resultaat, dat de warmtestroom van het LF-systeem naar het bad, gelijk is aan:  $dQ = a(T_{LF} - T_0)dt$ . ( $T_0$  is de badtemperatuur).

$$a = \frac{3\pi O c \nu^2 \Delta\nu}{v^2}$$

( $O$  is de oppervlakte van het kristal,  $\nu = 6 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$ ,  $\Delta\nu = 3 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$ ),  $c$  de soortelijke warmte van een oscillator, die gelijk gesteld kan worden aan de klassieke waarde  $k =$  constante van Boltzmann. Voor de relaxatietijd volgt hieruit:  $\tau = VC_H/a$  ( $V$  is het volume van het kristal en  $C_H$  de soortelijke warmte van het spinsysteem bij constant magnetisch veld per  $\text{cm}^3$ ). Voor een bolvormig preparaat met een straal van 1 resp. 0,1 cm is deze berekende relaxatietijd ongeveer 30 resp. 3 maal zo groot als de door C a s i m i r en D u P r é gevonden waarde en is recht evenredig met de lineaire afmetingen van het zout. Op grond hiervan concludeert V a n V l e c k dat dit mechanisme niet in staat is de energie snel genoeg te transporteren. Tot dezelfde gevolgtrekking komt hij voor een model, waarbij verondersteld wordt, dat het energietransport van het LF-systeem naar het bad plaats vindt tengevolge van wisselwerking van de LF-oscillatoren met de oscillatoren van hogere frequentie door anharmoniciteit van bindingen. De warmteoverdrachtscoëfficiënt  $e$ , gedefinieerd met behulp van  $dQ = e(T_L - T_0)dt$ , is evenredig met het volume van het kristal en met  $T^{-4}$ , dus is hier  $\tau = C_H/e$  evenredig met  $T^{-6}$ . Ook deze mogelijkheid is door V a n V l e c k verworpen, omdat hier

- 1)  $\tau$  nog groter is dan in het boven besproken model en
- 2) deze  $\tau$  sterker van de temperatuur afhangt dan die volgens de hem toen bekende resultaten.

Een bezwaar, die V a n V l e c k nog aanvoert tegen het eerste door hem beschouwde model, is, dat een verdeling van relaxatietijden verwacht moet worden omdat de warmte, die ontwikkeld wordt in de omgeving van het oppervlak van het kristal sneller afgevoerd zal worden, dan die, vanuit gebieden, verder van het oppervlak verwijderd. De latere experimentele gegevens van K r a m e r s, B i j l en G o r t e r <sup>15)</sup> en de in dit proefschrift besproken resultaten doen dit bezwaar echter vervallen.

De mogelijkheid, dat een grotere verbreding van de band van oscillatoren van het LF-systeem zou optreden tengevolge van gelijktijdige overgangen in het spinsysteem (T e m p e r - l e y <sup>20</sup>), wordt door V a n V l e c k verworpen wegens de zeer geringe waarschijnlijkheid voor het optreden van dergelijke processen. Hiermede verband houdend is de invloed van eventueel aanwezige fysische verontreinigingen, die b.v. een tien maal te grote Stark-splitsing bij een aantal ionen zouden veroorzaken. Een overgang in een dergelijk ion moet, wegens de wet van behoud van energie, samengaan met ongeveer tien gelijktijdige overgangen van ionen, die het normale splitsingspatroon hebben; dit laatste proces heeft dus een te kleine waarschijnlijkheid om plaats te vinden.

#### Par. 4. Kwalitatieve beschouwing over de warmteoverdracht van het LF-systeem naar rooster en bad

Om de volgende redenen wordt in de komende beschouwingen aangenomen dat men bij de hier besproken experimenten niet te doen heeft met spin-roosterrelaxatieverschijnselen.

- 1) De afhankelijkheid van de relaxatieparameters van de temperatuur, het uitwendige veld en de concentratie van de magnetische ionen  $c$ , is niet in overeenstemming met de theoretische verwachtingen.
- 2) De grootte van de relaxatietijd kan van zout tot zout van dezelfde chemische samenstelling sterk verschillen terwijl de magnetische soortelijke warmte niet verschillend is.
- 3) In veel gevallen is het niet mogelijk de experimenten weer te geven met behulp van één relaxatieparameter.

Op grond hiervan is daarom in een in 1955 verschenen artikel <sup>59</sup>) de gedachtegang van de in par. 3 besproken berekening voortgezet, waarbij de conclusie van V a n V l e c k, nl., dat de besproken mechanismen de waargenomen relaxatie niet kunnen verklaren, niet worden overgenomen. Het is wel van belang te vermelden, dat het nu volgende, hetgeen een résumé is van genoemd artikel, slechts een voorlopig en ruw model is.

Gesteld wordt, dat alle roosteroscillatoren tot een frequentie  $\nu_m$  (het LF-systeem), in warmtecontact staan met het spinsysteem. Omdat bij toenemende concentratie  $c$  meer fononen tussen het spinsysteem en het LF-systeem uitgewisseld worden, wordt aangenomen dat, in een laag uitwendig veld,  $\nu_m$  evenredig is met  $c$ . Indien  $\mu_B H$  ( $\mu_B$  is het Bohrmagneton) veel kleiner is dan  $h\nu_m$  zal  $H$  geen invloed hebben op de maximale frequentie; bij hogere



velden zal dit wel het geval zijn en we nemen aan, dat dan  $\nu_m \sim \mu_B H/h$ .

De relaxatieparameter  $\rho$  van het model, dat hier beschouwd wordt komt overeen met die van systeem (1) blz. 13, waarbij  $\alpha = \beta = \infty$  en is gelijk aan  $\frac{2\pi C_H}{\gamma + \delta} = \frac{2\pi C_H}{\eta}$ . Deze warmteoverdrachtscoëfficiënt kan evenredig gesteld worden met het aantal roosteroscil-

latoren van het LF-systeem, dus met  $\int_0^{\nu_m} B\nu^2 d\nu = \frac{1}{3} B\nu_m^3$   
 $(B = 12\pi V/\nu^3)$ . Dus zal gelden:  $\tau = \frac{\rho}{2\pi} \sim \frac{b + CH_c^2}{\nu_m^3 T^2 \phi(T)}$

Met de onbepaalde functie  $\phi(T)$  wordt de temperatuurafhankelijkheid van de warmteoverdrachtscoëfficiënt van het LF-systeem naar de omgeving aangegeven. Wordt mede in ogenschouw genomen, dat  $b$  en  $C$  recht evenredig zijn met  $c$ , dan krijgt men:

$\tau \sim (\frac{b}{c} + H_c^2) c^{-2} T^{-2} \psi(T)$  bij lage velden en  $\tau \sim H_c^{-1} c T^{-2} \psi(T)$  bij hoge velden. Hierbij is  $\psi(T) = \phi^{-1}(T)$ .

Naar aanleiding van de experimentele resultaten zullen enkele wijzigingen aan genoemde veronderstellingen toegevoegd worden (zie ook par. 7).

## Par. 5. Vergelijking met de resultaten

### Par. 5.1. De groep van ijzeraluinen

Bij de sterk verdunde zouten zijn de verschillen tussen  $\rho_{\text{abs}}$  en  $\rho_{\text{disp}}$  klein; dit blijkt samen te gaan met betrekkelijk geringe afwijkingen van de vormparameters van de waarde 1. Van het 1:61 verdund polykristal zijn de relaxatieparameters iets groter dan die van het poeder, echter niet zodanig, dat mag worden aangenomen, dat de laagfrequentoscillatoren hun overtollige energie direct naar het bad transporteren. Zouden ze anderzijds hun energie overdragen aan de hoogfrequentoscillatoren, dan moet, gezien de berekeningen van Van Vleck<sup>24)</sup> over dit proces, en, van meer recente datum, die van Herrington<sup>60)</sup>, verwacht worden, dat  $T$  evenredig is met een hoge macht van  $T^{-1}$  terwijl hier gevonden is, dat  $\rho \sim T^{-1.15}$ . Over schiet dus de mogelijkheid, dat de energie aan kristalbegrenzings, dislocaties of scheurtjes omgezet in warmte, die over alle oscillatoren verdeeld wordt.

De warmteoverdrachtscoëfficiënt, die bij dit proces hoort, zou dus ongeveer evenredig moeten zijn met  $1/T$ . De tengevolge van



dit proces optredende temperatuurinhomogeniteit zal gering zijn door de relatief grote soortelijke warmte van het rooster. Ook bij het 1:18 verdund zout schijnt dit proces van overwegend belang te zijn; in geringere mate echter bij het 1:3 verdunde aluin. Bij dit zout is het aantal overgangen tussen LF en spinsysteem per spin belangrijk groter dan dat van de zojuist besproken zouten. Wellicht zal dit tengevolge hebben dat, en de dichtheid van LF fononen en de temperatuur van het rooster, dus ook die van het spinsysteem, zal stijgen met de afstand tot de kristalbegrenzungen. Dit zou de oorzaak kunnen zijn van de afwijkingen van de vormparameters van de waarde één. Weliswaar zou men op grond van de berekening van E i s e n s t e i n <sup>33)</sup> moeten verwachten, dat de temperatuurinhomogeniteit geen grote invloed zal hebben op de vormparameters (zie par. 1 en tabel I), echter mag niet uit het oog verloren worden, dat deze berekening gebaseerd is op een geïdealiseerd model, waarin b.v. een radiaalsymmetrische temperatuurverdeling verondersteld is. Door de aanwezigheid van dislocaties, verontreinigingen enz. zou het best kunnen, dat de warmteweerstand een extra grote waarde heeft.

Bij de niet verdunde poeders en de geperste pil is de temperatuurafhankelijkheid van  $T$  zo groot, dat het lijkt alsof de wisselwerking met de hoogfrequentoscillatoren van overwegend belang is. Dit geldt althans voor  $T > 2^\circ \text{K}$  en bij velden  $\leq 1000 \text{ Oe}$ , waar  $\rho \sim T^{-m}$ ;  $m = 5,1$ . Bij toenemend veld wordt  $m$  kleiner, bij  $H_c = 3375 \text{ Oe}$  is  $\rho \sim T^{-3,8}$ .

Indien  $T \leq 2^\circ \text{K}$ , dan is de afneming van  $m$  vanaf 3 tot beneden de waarde 2. Bij deze lage temperaturen en hoge velden schijnt een andere warmteoverdracht, wellicht analoog aan wat men in de verdunde zouten vindt, de plaats in te gaan nemen van de zojuist genoemde.

Tussen de relaxatieparameters van de geperste pil en die van de verpoederde pil worden belangrijke verschillen gevonden; iets dergelijks is tevens door B e n z i e e n C o o k e <sup>55)</sup> gemeten. Reeds is in par. 1 gesuggereerd, dat bij het geperste preparaat de grootte van het oppervlak invloed heeft op de dispersie- en absorptiekrommen; de opvallend grote afwijkingen van de vormparameters van de waarde één wijzen erop, dat hier de warmte weerstand van het zout een lang niet te verwaarlozen invloed heeft.

Samenvattend kan dus gezegd worden, dat de energieuitwisseling met het bad tot stand kan komen tengevolge van:

- a) energietransport door de laagfrequentoscillatoren direct naar het bad;

- b) energietransport van de oscillatoren naar korrelbegrenzings-  
scheurtjes, dislocaties of chemische verontreinigingen;  
c) koppeling met oscillatoren van hogere frequenties.

Proces a) zal vermoedelijk bij alle onderzochte stoffen een geringe invloed uitoefenen en b) zoals reeds boven besproken is, zal bij de verdunde zouten het voornaamste mechanisme zijn, terwijl c) dit is bij de niet verdunde zouten.

Bij groter wordende verdunning is bij lagere velden  $\rho$  een sterk stijgende functie van de graad van verdunning  $n$ ; bij benadering is voldaan aan de in par. 4 genoemde relatie  $\rho \sim c^{-2} \sim (n+1)^2$ . Als  $n$  groot is geldt het in par. 4 gegeven model vermoedelijk niet, in zoverre, dat  $\Delta\nu$  niet meer  $> \nu$  is, en dus het LF-systeem niet meer met de ene parameter  $\nu_m$  te beschrijven is. Duidelijk blijkt verder uit fig. 20, dat bij de niet verdunde zouten en het 1:3 verdunde zout voor een vrij groot gebied van  $H_c$ :  $\rho \sim b + CH_c^2$ ; bij hogere velden treden zowel afwijkingen naar boven (het geperste preparaat) als naar beneden op (de andere zouten). Bij de laatsten is de afwijking naar beneden des te groter, naarmate  $n$  groter is en bij het 1:61 en het 1:18 zout treedt, nagenoeg onafhankelijk van de temperatuur, een maximum in de  $\rho$ - $H_c$  kromme op bij velden van ongeveer 700 resp. 1900 Oe. Dit wijst erop, dat daar  $h\nu_m$  en  $\mu_B H$  van dezelfde grootte-orde worden. Voor grotere velden is, in overeenstemming met de berekening van par. 4:  $\rho \sim H_c^{-1}$ .

Dit alles is niet in strijd met de hoofdgedachten van deze berekening, n.l., dat, bij groter worden concentratie  $c$  een verbreding optreedt van de band van LF oscillatoren en dat bij stijgende  $H_c$  deze band zich tot hogere frequenties uitstrekt.

#### Par. 5.2. De $MnNH_4$ en $CuK$ -tuttonzouten en $CrK$ -aluinen

De twee groepen van zouten: 1e)  $M_nNH_4$  tuttonzout 1:0; 1:18; (1:23); 1:88 en 2e)  $CrK$ -aluin 1:0; 1:1,15; 1:1,95 hebben met de ijzeraluinen gemeen, dat de relaxatieparameters met afnemende concentratie van de magnetische ionen toenemen en dat de  $\rho$ - $H_c$  krommen van de verdunde zouten maxima vertonen; de overeenstemming met de resultaten van de berekening, gegeven in par. 4, is dus niet onbevredigend. Er zijn echter ook enkele verschillen met de ijzeraluinen. Bij de mangaanzouten is namelijk de waarde van het veld ( $\approx 2000$  Oe), waar  $\rho$  als functie van  $H$  een maximum heeft, weinig afhankelijk van de verdunningsgraad  $n$  en verder is voor alle onderzochte  $M_n$ -zouten  $\rho \sim T^{-5}$ . Dit laatste wijst erop, dat hetzelfde warmteoverdrachtsmechanisme (proces c, zie boven) het relaxatieproces in zowel het niet verdunde als in de verdunde zouten beheerst en dat de processen a) en b) van onderge-



schikt belang zijn. Omdat de dispersie- en absorptiekrommen geringe afwijkingen van de C.D.-krommen hebben (met uitzondering van 1:23 verweerde zout), schijnt zowel de warmte weerstand van het rooster als de inhomogeniteit in de verdeling van LF fononen, geringer te zijn dan bij de niet verdunde ijzeraluinen.

Is, bij de CrK-aluinen,  $n$  groter dan 1,95, dan is de relaxatieparameter niet meer afhankelijk van  $n$ . Hieruit kan worden geconcludeerd, dat de vernauwing van de band van roosteroscillatoren, die in warmtecontact staat met het spinsysteem, ophoudt, zodra de energie t.g.v. de dipool-dipool wisselwerking, te verwaarlozen is ten opzichte van de elektrische splitsingsenergie zodat de gevolgtrekking, dat  $\rho$  evenredig is met  $c^{-2} \sim (n+1)^2$  slechts van toepassing is op de grootste concentraties.

Het gedrag van de koperkaliumtuttonzouten is geheel verschillend van dat van de andere drie groepen; het verdunde zout heeft hier kleinere relaxatieparameters dan het niet verdunde. Bij dit laatste zout is echter bekend, dat, tengevolge van de sterke exchangewisselwerking, een vernauwing van de energieniveaux optreedt <sup>61)</sup> dus wellicht ook een afname van de breedte van de band van LF oscillatoren. In het verdunde zout is deze wisselwerking veel geringer hetgeen tot uiting komt in de soortelijke warmte van het spinsysteem per mol; deze is een factor 60 i.p.v. een factor 15 kleiner. Op grond van deze argumenten is in te zien, dat voor het niet verdunde zout de relaxatieparameter, die evenredig moet zijn met  $\frac{(b/c) + H_c^2}{\nu_m^3 T^2 \phi(T)}$  groter is dan in het verdunde preparaat.

## Par. 6. De $b/C$ -waarden

In par. 1 van dit hoofdstuk en in par. 4.2. van hoofdstuk II (blz. 47) is reeds aangegeven, op welke wijze de magnetische soortelijke warmte van het spinsysteem, die gekarakteriseerd wordt door een  $b/C$ -waarde, bepaald wordt. Onafhankelijk en ter controle van deze methode, is  $b/C$  ook bepaald op de volgende manier.

Indien  $\rho\nu \gg 1$ , dan is  $\chi'/\chi_0 = 1 - F = \frac{b}{b + CH_c^2} = \frac{w_H - w_0}{w_{H=0} - w_0}$

$w_H$ ,  $w_{H=0}$  en  $w_0$  zijn de in de hartshornbrug geschakelde windingen indien resp. een constant veld  $H_c$  aanwezig is, dit veld nul is en indien de spoel geen zout bevat. Hieruit volgt direct:  $w_H - w_0 = \frac{(w_{H=0} - w_H)}{H^2} b/C$ , dus als  $w_H$  tegen  $\frac{w_{H=0} - w_H}{H^2}$  uitge-



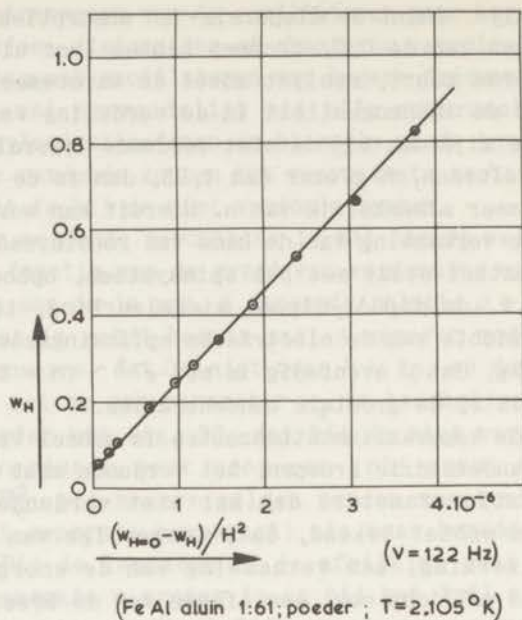


FIG. 32

zet wordt, ontstaat een rechte met helling  $b/C$ . In fig. 32 is een voorbeeld gegeven.

De  $b/C$ -waarden zijn opgegeven in de  $\rho-H_c$  krommen en in de tabellen van  $\rho$  of van de vormparameters.

Bij de groep van ijzeraluinen is  $b/C$  van het 1:3 verdunde zout ongeveer twee maal zo groot als die van de niet verdunde zouten. Mogelijk houdt dit verband met de uiteraard niet homogene verdeling van de ijzerionen over het kristal en kristalvervormingen t.g.v. het verschil in ionenstralen van de aluminium- en ijzerionen. Dit zal samen moeten gaan met een groter wordende asymmetrie van het elektrische kristalveld, dat veroorzaakt wordt door de octaëders van watermoleculen, die het magnetisch ion omringen; een extra grote energiesplitsing zal hiervan het gevolg zijn. Iets dergelijks treedt op bij het 1:18 zout, zij het in geringere mate. Is de verdunning zeer groot, dan is  $b/C$  kleiner dan bij het niet verdunde zout; de oorzaak hiervan moet gezocht worden in het wegvallen van de dipool-dipool wisselwerking.

Bij de chroomkaliumaluinen wordt ongeveer hetzelfde waargenomen, alleen met dit verschil, dat bij het sterkst verdunde zout de

$b/C$ -waarde nog niet beneden die van het niet verdunde zout gekomen is.

Voor de laagste temperatuur is blijkbaar  $b/C$  bij het normale onverdunde poeder kleiner dan bij de andere temperaturen. Dit kan wellicht verband houden met de waarneming van Van Dijk en Keesom<sup>62)</sup>, dat bij de hogere temperaturen in het heliumgebied, de magnetische soortelijke warmte van een Fe-aluïn preparaat groter was dan verwacht moest worden en dan later door Kapadnis<sup>51)</sup> is gevonden. Dit zou moeten leiden tot een schijnbare variatie van  $b/C$  van het waargenomen type.

De magnetische soortelijke warmte van het niet verdunde mangaanzout is aanzienlijk groter dan die van de andere mangaanzouten; de dipool-dipool wisselwerking kan hiervoor verantwoordelijk gesteld worden (Benzie, Cooke en Whitley<sup>63)</sup>). De sterke daling van de  $b/C$ -waarde van het CuK zout bij verdunning is een gevolg van de exchange wisselwerking. Reeds eerder is dit opgemerkt door de Vrijer<sup>64)</sup> en door Garrett<sup>65)</sup>.

#### Par. 7. Enige slotopmerkingen

Dat de in par. 4 gegeven beweringen niet meer dan suggesties zijn, is wel in de eerste plaats te wijten aan het feit, dat nog te weinig experimentele gegevens zijn. Doch ook de theoretische beschrijving van de LF oscillatoren, die zo sterk met de spins gekoppeld zijn, is weinig bevredigend en het beeld van warmtegolven, die ongestoord hun weg vervolgen, is wel zeer ruw. Giordmaine et.al.<sup>66)</sup> hebben gesuggereerd, dat een golfpakket van fononen op den duur verdwijnt tengevolge van de wisselwerking met het spinsysteem; de relaxatietijd die behoort bij dit diffusieproces, zou dan evenredig worden met  $T^{-1}$ .

De dispersie- en absorptiekrommen, die waargenomen zijn bij vloeibare waterstoftemperaturen, zijn in goede overeenstemming met de C.D. krommen, b.v. van het CuK-tuttonzout, welks krommen bij heliumtemperaturen grote afwijkingen vertonen. Waarschijnlijk zullen bij de hogere temperaturen de niet elastische verstrooiingen met het rooster, het zgn. quasi Raman-effect (zie par. 2) van belang zijn.

Metingen aan bolvormige éénkristallen zouden al meer informatie kunnen geven over de oorzaken van de verbreding van de absorptiekrommen, gekoppeld met een vlakker verloop van de dispersiekrommen; anisotrope eigenschappen zouden hierbij b.v. een rol kunnen spelen. Het zou, verder van belang zijn, experimenten te

verrichten aan bolvormige éénkristallen, maar met verschillende stralen, terwijl de mogelijkheid aanwezig moet zijn het warmtecontact met het bad te verbreken.

Een belangwekkend recent onderzoek op het gebied van paramagnetische resonantie is verricht door G i o r d m a i n e , A l s o p , N a s h e n T o w n e s <sup>66)</sup> op o.a. verdund  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Zeer in het kort wordt iets van hun meetmethode weergegeven en enkele resultaten behandeld. In de eenheidscel zijn twee koperionen, die in het algemeen, tengevolge van de hyperfijnsplitsing, elk vier resonantielijnen veroorzaken zodat het resonantiebeeld twee gescheiden groepen van vier lijnen vertonen, resp. aangegeven met de getallen 1 t/m 4 en 5 t/m 8. Bij een temperatuur van ongeveer  $1,3^\circ \text{K}$  wordt een relaxatietijd van de orde van grootte van 20 sec waargenomen. De meettechniek is als volgt: de frequentie van een klystron  $K_1$ , dat op verzadiging ingesteld is, neemt als functie van de tijd toe, bv.

$\frac{d\nu}{dt} = 10.000 \text{ MHz/sec}$ . Van een tweede klystron, dat geen verzadiging kan veroorzaken, is de frequentie op hetzelfde tijdstip bv. 100 MHz kleiner, doch deze neemt op dezelfde wijze met de tijd toe. Zal op een bepaald moment de frequentie van  $K_1$  een zodanige waarde hebben, dat tussen twee energieniveaux overgangen plaats vinden, dan zal  $K_2$  na 10 msec in staat zijn energie af te geven aan het spinsysteem; dit laatste gebeurt alleen, indien de twee niveaux geen gelijke bezetting meer hebben. Uit de hoeveelheid energie, die van  $K_2$  geabsorbeerd wordt, kan de relaxatietijd bepaald worden; daarbij heeft men nog de verschilfrequentie in de hand. Omdat van dit zout de relaxatietijd zo groot is, is het mogelijk om, na verzadiging door  $K_1$  van bv. lijn 1, het veld zodanig te veranderen, dat  $K_2$  overgangen kan bewerkstelligen in lijn 4. Gebleken is, dat dit niet gebeurt, dus ook deze lijn is verzadigd. Dit kan alleen verklaard worden, door aan te nemen, dat de LF oscillatoren, die in warmtecontact staan met lijn 1, zodanig verbreed zijn, dat lijn 4 in staat is energie uit deze band van oscillatoren op te nemen en verzadigd geraakt. Lijn 6 bleek weinig beïnvloed te zijn. Bij grotere verdunning blijkt de verbreding geringer te zijn.

De gevolgtrekkingen, die G i o r d m a i n e et.al. maken uit hun resultaten zijn tamelijk analoog met de conclusies, die op grond van de in dit proefschrift beschreven experimenten gegeven zijn (par. 4 en 5 van dit hoofdstuk). De belangrijkste conclusies van G i o r d m a i n e et.al. zijn wel:

- a) Het voornaamste relaxatiemechanisme wordt veroorzaakt door vertraagde rooster-bad warmteuitwisseling.



- b) De breedte van de band van roosteroscillatoren, in warmte-contact met het spin-systeem, is groter, dan Van Vleck in zijn berekening aanneemt.
- c) Met toenemende concentratie van magnetische ionen neemt de breedte van deze band toe.

## SUMMARY

In this thesis the behaviour of paramagnetic salts which have been placed in a magnetic field consisting of a constant part  $H_0$  and an alternating one  $he^{i\omega t}$ , is considered.

The results of these investigations are primarily presented as a set of dispersion ( $\chi' / \chi_0$  vs  $10 \log \nu$ ) curves and absorption ( $\chi'' / \chi_0$  vs  $10 \log \nu$ ) curves, where the complex differential susceptibility equals  $\chi = \chi' - i\chi''$  and  $\chi_0$  is the static susceptibility in zero field. From these curves the spin lattice relaxation time is easily determined in case they may be described by the formulae of C a s i m i r and D u P r é (C.D.). (page 13, form. (14)).

In the introduction a survey of the theories dealing with the spin lattice relaxation time is given. The experimental results obtained at liquid helium temperatures in Leyden and Oxford were not in agreement with the theoretical expectations; this is one of the reasons why research in the field of paramagnetic relaxation has been continued.

In chapter I an extension of the original thermodynamical theory of C a s i m i r and D u P r é has been developed. The basic supposition is that the salt may be looked upon as composed of different thermodynamical systems, viz.:

- 1) the system of magnetic spins (the spin system),
- 2) that part of lattice oscillators which is in immediate heat contact with the spin system (the LF system) and
- 3) the remaining part of lattice oscillators (the lattice).

These three systems may exchange energy with each other; those mentioned under 2) and 3) with the surrounding cooling liquid (the bath) as well. It is further supposed that each system is in thermodynamic equilibrium characterised by an effective temperature and that energy exchange between two of them is proportional to the difference of temperature.

For some simplified cases the dispersion and absorption curves have been calculated (fig. 2-5). When there are two heat transfers in series, these curves may formally be described as a sum of two single relaxation time C.D. curves. By means of a number of so-called 'shape parameters' (defined in section 3), a comparison has been made with the curves of the original C.D. theory. They are presented in section 5 table I. In this table also the same parameters of curves which are determined by a distribution of relaxation times (section 4), are collected. Some dispersion and absorption curves, which have been calculated

from a consideration of E i s e n s t e i n (section 5), in which a finite heat resistance of the lattice was introduced, are given in fig. 8 and 9. The shape parameters of a number of such curves are presented in the same table.

In some cases, the relaxation parameter, derived from the dispersion curve  $\rho_{disp}$  (the reciprocal value of that frequency, at which  $\chi'/\chi_0 = 1 - \frac{1}{2}F$ ), is somewhat different from the value, derived from the absorption curve  $\rho_{abs}$  (the reciprocal of the frequency, at which the absorption has its maximum) (see also table I). The latter parameters have the dimension of a time and in case there is only one heat transfer between two systems, they equal  $2\pi\tau$ ,  $\tau$  being the relaxation time belonging to this process.

The way in which the dispersion and absorption are determined (section 1) and the experimental arrangement are described in chapter II.

The principal part is the Hartshorn bridge, introduced by D e H a a s and D u P r é in this type of investigations and improved by D e K l e r k (section 2). As the relaxation parameters of the diluted salts are sometimes very large at very low temperatures, a new amplifier device has been constructed, which makes it possible to do accurate measurements in alternating magnetic fields down to 3 Hz (section 3). A separate number of experiments has been carried out with the help of a ballistic galvanometer; instead of an alternating field a sudden variation of the external field has been applied. In these investigations the salt was isolated from the cooling liquid (section 5).

In chapter III a survey of the experimental results has been given. The values of  $\chi'/\chi_0$  found ballistically (section 1) agree fairly well with the values calculated from the thermodynamical theory (system 3, page 13) by taking zero for the frequency in the dispersion formula. They offer the possibility of calculating the specific heat of the lattice of the salt, the heat of vaporization of helium and the specific heat of a non magnetic salt (section 1).

Relaxation measurements have been done on four groups of salts, viz.:

- 1) a number of ferric ammonium alums with some of their dilutions,
- 2) some diluted chromium potassium alums,
- 3) manganese ammonium tutton salts with some diluted samples,
- 4) copper potassium tutton salt with one dilution.

A survey of these materials is given on page 61.

The shape parameters indicate the extent to which the experimental dispersion and absorption curves deviate from C a -



s i m i r and D u P r é 's formulae with one relaxation time (tables VI and VII). Considerable deviations have been found for the salts, which have a poor heat contact with the surrounding liquid helium and to a lesser extent for the non-diluted salts (with the exception of the undiluted  $MnNH_4$  tutton salt) and for the samples which contain physical impurities.

The relaxation parameters (tables V and VIII) generally depend upon the concentration of the magnetic ions and upon the heat contact with the bath.

For the groups of iron alums (section 3) and manganese tutton salts (section 5),  $\rho_{disp}$  and  $\rho_{abs}$  are increasing with increasing dilution  $n$ . The same has been found for the chromium alum group (section 6) for a limited range of the degree of dilution. At higher  $n$ , however, there is no further dependence upon the concentration of magnetic ions. The diluted copper tutton salt, however, has smaller relaxation parameters than the undiluted samples (section 7).

In those cases where the shape parameters are clearly different from 1, a difference between  $\rho_{disp}$  and  $\rho_{abs}$  is observed (section 3-3).

An examination of the experimental shape parameters (chapter IV, section 1) shows that in general the experiments cannot be described with one of the systems, given in chapter I. With the purpose of finding out the mechanism responsible for the observed relaxation, more attention has been paid to relaxation parameters (section 2). For the following reasons it is assumed that this mechanism is the heat transfer from the LF system to the other oscillators and to the bath.

- 1) The dependence on temperature, field and concentration of magnetic ions is not in accordance with the theoretical expectations for the transfer between the spins and the lattice vibrations.
- 2) Evaluations by V a n V l e c k (section 3) yield that the LF system should have the same temperature as the spin system.
- 3) In section 4 it is assumed that all oscillators up to a maximum frequency  $\nu_m$  may exchange energy with the spin system. Some suppositions about the dependence of  $\nu_m$  on the degree of dilution and the external field have been introduced. For some groups of salts the dependence on field and concentration of magnetic ions is in fair agreement with estimates on the basis of this assumption.

It should be noted, however, that from a theoretical point of view some suppositions are contestable.

In consequence of the experimental results, suggestions have been made about the way energy may be carried off from the LF system e.g.

- a) immediately to the cooling liquid,
- b) to impurities, dislocations or crystal boundaries and
- c) to the other lattice oscillators by anharmonicity of bindings in homogeneous crystal regions (section 5).

A review of the  $b/C$  values which are connected with the specific heat of the spin system, has been given in section 6. In the tables of  $\rho$  or of the shape parameters,  $b/C$  has been given.

In fig. 20-22 and 26-29,  $b/C$  and  $\rho$  (reduced on  $3^\circ$  K) has been plotted as a function of  $H_c$ .

## LITERATUUR

- 1) Lenz, W., Phys.Z., 21 (1920) 613
- 2) Ehrenfest, P., Communications Physical Laboratory, Leiden, Suppl. No. 44b
- 3) Breit, G., and Kamerlingh Onnes, H. Commun. Leiden 168b
- 4) Belz, M.H., Phil.Mag. 44 (1922) 479
- 5) Fälfkenberg, G., Z. Physik 5 (1921) 70
- 6) Debije, P., Ann. d. Phys. 81 (1926) 1154
- 7) Giauque, W.F., J. Am. chem. Soc. 49 (1927) 1864, 1870
- 8) Giauque, W.F. and MacDougall, D.P., Phys. Rev. 43 (1933) 768
- 9) Giauque, W.F. and MacDougall, D.P., J. Am. chem. Soc. 57 (1935) 1175
- 10) Waller, I., Z.Phys. 79 (1932) 370
- 11) Heitler, W. and Teller, E., Proc. roy. Soc. A, 155 (1936) 629
- 12) Kürti, N., Rollin, B.V. and Simon, F., Physica 3 (1936) 266
- 13) Gorter, C.J., Communications Kamerlingh Onnes Laboratory, Leiden, No. 241e; Physica 3 (1936) 503
- 14) De Haas, W.J. and Du Pré, F.K., Commun. No. 253a; Physica 5 (1938) 501
- 15) Kramers, H.C., Bijl, D. and Gorter, C.J., Commun. Leiden No. 280a; Physica 16 (1950) 65
- 16) Casimir, H.B.G. and Du Pré, F.K., Commun. Suppl. No. 85a; Physica 5 (1938) 507
- 17) Kronig, R. de L., Physica 6 (1939) 33
- 18) Fierz, M., Physica 5 (1938) 433
- 19) Van Vleck, J.H., Phys. Rev. 57 (1940) 426
- 20) Temperley, N.H.V., Proc. Cambr. phil. Soc. 35 (1939) 156 en 43 (1946) 118
- 21) Bijl, D., Commun. Leiden, No. 262c, Physica 8 (1941) 497
- 22) Van Vleck, J.H., Le Magnétisme, Strassbourg, 1939
- 23) Eschenfelder, A.H. and Weidner, R.T., Phys. Rev. 92 (1953) 869
- 24) Van Vleck, J.H., Phys. Rev. 59 (1941) 724 and 730
- 25) Bijl, D., Proefschrift Leiden 1950
- 26) Broer, L.S.F., Proefschrift Amsterdam 1945
- 27) Casimir, H.B.G., Commun. Suppl. No. 85c; Physica 6 (1939) 156



- 28) Gorter, C.J., Paramagnetic relaxation (Elsevier, Amsterdam 1947)
- 29) Casimir, H.B.G., Bijl, D. and Du Pré, F.K., Commun. No. 262a; Physica 8 (1941) 449
- 30) Debije, P., Polare Molekeln (S. Hirzel, Leipzig 1929)
- 31) Cole, K.S. and Cole, R.H., J. chem. Phys. 9 (1941) 341
- 32) Fuoss, R. and Kirkwood, S.G., Journ. Am.chem. Soc., 63 (1941) 385
- 33) Eisenstein, J., Phys. Rev. 84 (1951) 548
- 34) De Klerk, D. and Hudson, R.P., J. Res. Nat. Bur. Stand. 53 (1954) 173
- 35) Lorentz, H.A., Theory of electrons, p. 138, 306, (Teubner Leipzig 1909)
- 36) Onsager, L., Journ. Am. chem. Soc., 58 (1936) 1486
- 37) Van Vleck, J.H., J. chem. Phys. 5 (1937) 320
- 38) Breit, G., Commun. Suppl. 46; Proc. kon. Akad., Amsterdam 25 (1922) 293
- 39) Van Dijk, H., Commun. Suppl. No. 122e
- 40) De Klerk, D., Proefschrift, Leiden 1949  
Handbuch der Physik, Vol. XV p. 56; (Springer Verlag, Berlin)
- 41) De Klerk, D., Commun. No. 270c; Physica 12 (1946) 513
- 42) Garrett, C.G.B., Proc. roy. Soc. Lond. Ser. A 203 (1950) 375
- 43) Benzie, R.J. and Cooke, A.H., Proc. phys. Soc. Lond. A 63 (1950) 213
- 44) Erickson, R.A. and Roberts, L.D., Phys. Rev. 93 (1954) 957
- 45) Shoenberg, D. and Van Dijk, H., Nature 164 (1949) 151
- 46) Van Dijk, H. and Durieux, M., Commun. Suppl. No. 113c; Physica 23 (1957) 378
- 47) Ambler, E. and Hudson, R.P., Nat. Bur. Stand., Wash. 56 (1956) 99
- 48) Steenland, M.J., Proefschrift, Leiden 1952
- 49) Beun, J.A., Proefschrift, Leiden 1957  
Beun, J.A., Steenland, M.J., De Klerk, D. and Gorter, C.J., Commun. No. 300a; Physica 21 (1955) 651
- 50) Keesom, W.H., Helium (Elsevier, Amsterdam, 1942)
- 51) Kapadnis, D.G., Commun. No. 303a; Physica 22 (1956) 159
- 52) Keesom, W.H. and Clark, C.W., Commun. No. 238c; Physica 2 (1935) 608
- 53) Reekie, J., Proc. roy. Soc. Lond. Ser. A 173 (1939) 367
- 54) Bleaney, K.D., Bowers, K.D. and Ingram, D.J.E., Proc. phys. Soc. Lond. A 64 (1951) 758

- 55) Benzie, R.J. and Cooke, A.H., Proc. phys. Soc., London 63 (1950) 201
- 56) Bijl, D., Commun. No. 280b; Physica 16 (1950) 269
- 57) Beenakker, J.J.M., Taconis, K.W., Lynton, E.A., Dokoupil, Z. and Soest, G. van; Comm. No. 289a; Physica 18 (1953) 433
- 58) Casimir, H.B.G., Commun. Suppl. No. 85b; Physica 5 (1938) 495
- 59) Gorter, C.J., Van der Marel, L.C. and Bölgger, B., Commun. Suppl. No. 109c; Physica 21 (1955) 103
- 60) Conyers Herring, Phys. Rev. 95 (1954) 954
- 61) Gorter, C.J. and Van Vleck, J.H., Commun. Suppl. No. 97a; Phys. Rev. 72 (1947) 1128
- 62) Van Dijk, H. and Keesom, W.H., Commun. No. 260b; Physica 7 (1940) 970
- 63) Benzie, R.J., Cooke, A.N. and Whitley, S.; Proc. roy. Soc. 232 (1955) 277
- 64) De Vrijer, F.W., Commun. No. 287c; Physica 18 (1952) 194
- 65) Garrett, C.G.B., Nature 163 (1949) 956
- 66) Giordmaine, J.A., Alsop, L.E., Nash, F.R. and Townes, C.H., Columbia University, Co. (niet gepubliceerd)

# STELLINGEN

BEHORENDE BIJ HET PROEFSCHRIFT

## PARAMAGNETISCHE RELAXATIE BIJ LAGE TEMPERATUREN EN LAGE FREQUENTIES

L. C. VAN DER MAREL



## I

In de door *Eisenstein* berekende diagrammen voor magnetische dispersie en absorptie in het geval, dat de thermische weerstand niet te verwaarlozen is, is ten onrechte geen aandacht besteed aan het convergentie criterium van de ontwikkelingsreeks van de cotangens hyperbolicus.

*Eisenstein*, J., Phys. Rev. 84 (1951) 548  
Hoofdstuk I, par. 5, dit proefschrift.

## II

Bij de bepaling van impedanties bij audiofrequenties, waarbij zowel gebruik gemaakt kan worden van de Andersonbrug als van de Harts-hornbrug, heeft de laatstgenoemde voordelen boven de eerste.

## III

Uit de Leidse dampspanningsmetingen, verricht in het vloeibare waterstofgebied, kan een temperatuurschaal opgesteld worden, die de voorkeur heeft boven de nu in Leiden gebruikelijke schaal.

*Keesom*, W. H., *Bijl*, A. and *van der Horst*, miss H.  
Comm. Kamerlingh Onnes Laboratory, No. 217a.

## IV

Het onderzoek van paramagnetische relaxatie in uitwendige velden bij temperaturen, verkregen door adiabatische ontmagnetisatie, is van wetenschappelijk belang.

*Steenland*, M. J., Proefschrift Leiden 1952, blz. 81.

## V

Tegen de benaming: Cole-Cole diagrammen voor de  $\epsilon'$  vs.  $\epsilon''$  krommen, die veelal gebruikt worden bij onderzoekingen naar diëlectrische relaxatieverschijnselen, kunnen bezwaren ingebracht worden.

## VI

De verklaring, die *Andrew* geeft van het door *Poullis* en *Hardeman* gevonden verschijnsel, dat in koperchloridehydraat de resonantiesignalen van de spins van de protonen, in de antiferromagnetische toestand zwakker zijn dan in de paramagnetische toestand is onjuist.

*Poullis*, N. J. and *Hardeman*, G. E. G., Physica 18 (1952) 201 & 215; Comm. No. 287a en 288b.  
*Andrew*, E. R., Nuclear Magnetic Resonance, blz. 188.  
(The University Press, Glasgow).

## VII

In de door *Debrunner* en *Kündig* gebruikte polarisatiegraad van electronspins in gemagnetiseerd Armco ijzer, is ten onrechte geen rekening gehouden met de bijdrage van de baanbeweging der d-electronen tot de magnetisatie.

*Debrunner*, P. en *Kündig* W., Helv. Phys. Acta, 30 (261) 1957.

### VIII

De wijze, waarop *Kemp c.s.* de roostergeleiding van zilverlegeringen bepalen, is aan bedenkingen onderhevig.

Kemp, W. R. G., Klemens P. G., Sreedhar, A. K. and White, G. K. Proc. roy Soc. A 233 (1956) 480.

### IX

De veronderstelling van *Brinkman c.s.* betreffende de identificatie van de trappen, waarin roosterdefecten zich bij temperatuurstijging herstellen, is aanvechtbaar.

Brinkman, J. A., Dixon, C. E. and Meehan, C. J., Acta Met. 2 (1954) 38.

### X

Voor nauwkeurige fotometrische bepaling van de molecuulbanden in het licht van een komeet, is het noodzakelijk, de intensiteit van het continuüm bij verscheidene golflengten te meten.

Schmidt, M. and van Woerden, H., Mémoires Soc. R. Sc. Liège, 4e série, tome XVIII, blz. 102.

### XI

Ter identificatie wordt in de mineralogie o.m. gebruik gemaakt van een aantal fysische eigenschappen van mineralen. Het verdient aanbeveling te onderzoeken, of meerdere eigenschappen zouden kunnen worden ingevoerd.

### XII

Aan de definitie van het begrip atoom evenals aan de discussie van de druk, die veroorzaakt wordt door een isotherme gaskolom, wordt in de gebruikelijke leerboeken voor natuurkunde bij het V.H.M.O. te weinig aandacht besteed.

### XIII

In de hieronder genoemde publicaties, handelend over:

- 1) de onkerkelijkheid in het Westland,
- 2) een statistische opgave van het aantal ziektegevallen betreffende spontane subarachnoïdale bloedingen, is niet voldoende rekening gehouden met de bevolkingstoename respectievelijk met de bevolkingspyramide.

<sup>1)</sup> Verbraeck, Dr A. A. A., Het Westland (J. B. Wolters, Groningen, 1933).

<sup>2)</sup> Walton, J. N., Subarachnoid Haemorrhage, blz. 10 (E. & S. Livingstone, Ltd. Edinburgh and London 1956).





