

MAGNETISCHE SPIN - SPIN -
RELAXATIE IN ENIGE KOPER -
EN CHROOMZOUTEN

K. VAN DER MOLEN

BIJENSTEEK
KONINKLIJK LABORATORIUM DER R.U.

Wazzenoordweg 79

LEIDEN

MAGNETISCHE SPIN - SPIN - RELAXATIE IN ENIGE KOPER- EN CHROOMZOUTEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN
DE WISKUNDE EN NATUURWETENSCHAPPEN AAN DE
RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DE
RECTOR MAGNIFICUS DR. J. GOSLINGS, HOOGLE-
RAAR IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE, TEN
OVERSTAAN VAN EEN COMMISSIE UIT DE SENAAT
TE VERDEDIGEN OP
WOENSDAG 29 OKTOBER 1969 TE KLOKKE 16.15 UUR

door

KLAAS VAN DER MOLEN

Geboren in 1941 te Rotterdam

1969

TYPEWERK EN DRUK: TH TWENTE

MAGNETISCHE SPIN-SPIN
KOUPLING IN ENIGE KOPER-
EN CHROOMZOLFFEN

PROMOTOR: PROF. DR C.J. GORTER
DIT PROEFSCHRIFT IS BEWERKT ONDER
TOEZICHT VAN DR J.C. VERSTELLE

DE WERKING VAN DE GRAAD VAN DOXON IN
DE WERKING VAN DE GRAAD VAN DOXON IN
DE WERKING VAN DE GRAAD VAN DOXON IN
DE WERKING VAN DE GRAAD VAN DOXON IN
DE WERKING VAN DE GRAAD VAN DOXON IN
DE WERKING VAN DE GRAAD VAN DOXON IN
DE WERKING VAN DE GRAAD VAN DOXON IN
DE WERKING VAN DE GRAAD VAN DOXON IN
DE WERKING VAN DE GRAAD VAN DOXON IN
DE WERKING VAN DE GRAAD VAN DOXON IN

KLAS VAN DE WERKING IN
DE WERKING VAN DE GRAAD VAN DOXON IN

DE WERKING VAN DE GRAAD VAN DOXON IN

Tijdens de laatste een half eeuw van de faculteit der Wetenschappen te Nijmegen werd het vak van fysica van mijn vaderlandse studie.

Het halve eeuw van het vak fysica van mijn vaderlandse studie werd het vak van fysica van mijn vaderlandse studie. Het halve eeuw van het vak fysica van mijn vaderlandse studie werd het vak van fysica van mijn vaderlandse studie. Het halve eeuw van het vak fysica van mijn vaderlandse studie werd het vak van fysica van mijn vaderlandse studie.

Deze afsluitende verslagen en vooral vooral 1966 de bevestiging van wetenschappelijk onderzoek maken mij in 1967 het vak van fysica van mijn vaderlandse studie. Het halve eeuw van het vak fysica van mijn vaderlandse studie werd het vak van fysica van mijn vaderlandse studie.

Geen vermeld ik hier dat tijdens het onderzoek van fysica van mijn vaderlandse studie werd het vak van fysica van mijn vaderlandse studie. Het halve eeuw van het vak fysica van mijn vaderlandse studie werd het vak van fysica van mijn vaderlandse studie.

De afsluiting van dit proefschrift kwam mede tot
Tegelijkertijd de de takeningen maakte en door de Centrale
de Reproductie van de TH Twente.

Aan mijn ouders

Aan Greetje

PROMOTOR: PROF. DR. C.J. GORTER
DIT PROEFSCHRIFT IS BEGRIPPT ONDER
TOEZICHT VAN DR. H.L. VANSTELLE

Aan mijn
Aan Gorter

Teneinde te voldoen aan het verzoek van de faculteit der Wiskunde en Natuurwetenschappen volgt hier een overzicht van mijn academische studie.

Na het behalen van het eindexamen H.B.S.-B aan het Johannes Calvijn Lyceum te Rotterdam in 1958, begon ik in hetzelfde jaar de studie aan de Rijksuniversiteit te Leiden. Het kandidaatsexamen met de hoofdvakken natuurkunde en wiskunde en het bijvak sterrenkunde werd in 1961 afgelegd; het doctoraal-examen met hoofdvak experimentele natuurkunde en bijvak mechanica volgde in 1964. Voor dit laatste examen werden tentamens afgelegd over de colleges van prof. dr. J.A.M. Cox, prof. dr. S.R. de Groot, prof. dr. P. Mazur en ir. J. Snijder en werd experimenteel werk verricht op het Kamerlingh Onnes Laboratorium bij de werkgroep spin-spin-relaxatie, die onder supervisie van prof. dr. C.J. Gorter staat en waarvan de dagelijkse leiding bij dr. J.C. Verstelle berust. Drs. E.A. ten Hove leerde mij werken met de aanwezige apparatuur. Vanaf de cursus 1963-'64 heb ik tevens geassisteerd op het natuurkundig practicum.

Een doctoraal-assistentschap en vanaf januari 1966 de benoeming tot wetenschappelijk medewerker stelden mij in staat het voor het doctoraal-examen begonnen onderzoek voort te zetten. Hiervoor zijn de experimenten in de loop van 1967 voltooid. Sedert september 1967 ben ik verbonden aan de TH Twente, die mij de gelegenheid bood dit proefschrift te bewerken naast het assisteren bij het practicum en college natuurkunde in het Algemeen Propaedeutisch jaar.

Gaarne vermeld ik hier dat tijdens het onderzoek veel leerzame discussies zijn gevoerd met mijn promotor, prof. dr. C.J. Gorter, en bijna dagelijks met dr. J.C. Verstelle en drs. P.W. Verbeek. Deze bleken vooral in de 'Twentse periode' een grote stimulans. De kritische opmerkingen van prof. dr. W.J. Caspers bij het tot stand komen van het manuscript zijn voor mij van veel nut geweest. Bij de experimenten heb ik samengewerkt met drs. H. Liefvering, drs. J.G.A. Hillaert, drs. J.J. Eggermont en de heer W.M. de Jong. Deze experimenten werden tevens mogelijk gemaakt door de loyale medewerking van de technische, administratieve en huishoudelijke staf van het Kamerlingh Onnes Laboratorium; in het bijzonder die van de heren D. de Jong en C. le Pair, die het cryogene gedeelte verzorgden en de heren A.R.B. Gerritse en C.J. van Klink, die het glasblazerswerk verrichtten. Mevr. J.C. Burger-Bronkhorst kweekte het merendeel van de gebruikte kristallen en de heer J. Hoogwerf verzorgde het instrumentmakerswerk.

De uitvoering van dit proefschrift kwam mede tot stand door de heer W.F. Teegelaar, die de tekeningen maakte en door de Centrale Correspondentiekamer en de Reproductiedienst van de TH Twente.

I N H O U D

HOOFDSTUK I	ENKELE BEGRIPPEN UIT DE THEORIE VAN DE PARAMAGNETISCHE RELAXATIE	9
	Het verschijnsel	9
	§1 FENOMENOLOGISCHE BESCHRIJVING	10
	A. <i>De complexe susceptibiliteit</i>	10
	B. <i>Thermodynamische grootheden</i>	14
	§2 MICROSCOPISCHE BESCHRIJVING VAN DE SPIN-SPIN- RELAXATIE	17
	A. <i>Quantum-statistische beschrijving van het spin-systeem</i>	17
	B. <i>Theoretische resultaten in het geval $\mathcal{H}_{el} = 0$</i>	21
	C. <i>Enkele opmerkingen over systemen met $\mathcal{H}_{el} \neq 0$</i>	26
	D. <i>Het verband met de resonantielijnbreedte</i>	28
HOOFDSTUK II	MEETMETHODES EN OPSTELLING	30
	Inleiding	30
	§1 NADERE BESCHRIJVING VAN DE ONDERDELEN VAN DE OPSTELLING	31
	A. <i>De pompopstelling</i>	31
	B. <i>De cryogene apparatuur</i>	32
	C. <i>Het constante magneetveld</i>	32
	D. <i>De hoogfrequentzender</i>	33
	E. <i>Het gebruik van de gasthermometer</i>	39
	§2 MEETMETHODE MET HET VERDAMPEN VAN VLOEISTOF	42
	A. <i>Metingen met behulp van het verdampen van waterstof</i>	43
	B. <i>Mogelijkheden van de verdampingsmethode met vloeibaar helium</i>	46

HOOFDSTUK III METINGEN AAN ENKELE Cu^{2+} -ZOUTEN MET 48
STERKE EXCHANGEWISSELWERKING

Inleiding		48
§1 <i>CuSO₄.5H₂O en CuSeO₄.5H₂O</i>		50
A. <i>Enkele gegevens betreffende deze zouten</i>		50
B. <i>De meetresultaten</i>		55
C. <i>Discussie</i>		56
§2 <i>Cu(NH₃)₄SO₄.H₂O</i>		64
A. <i>Enkele gegevens betreffende dit zout</i>		64
B. <i>De meetresultaten</i>		65
C. <i>Discussie</i>		68
§3 <i>CuK₂Cl₄.2H₂O, Cu(NH₄)₂Cl₄.2H₂O EN Cu(NH₄)₂Br₄.2H₂O</i>		72
A. <i>Enkele gegevens betreffende deze zouten</i>		72
B. <i>De meetresultaten</i>		73
C. <i>Discussie</i>		76
§4 <i>VERGELIJKING MET DE PARAMAGNETISCHE-RESONANTIE</i>		80
<i>LIJNBREEDTE EN SAMENVATTING</i>		

HOOFDSTUK IV METINGEN AAN ENKELE CHROOMALUINEN 83

Inleiding		83
§1 <i>ENKELE GEGEVENS BETREFFENDE DE Cr-ALUINEN</i>		86
§2 <i>DE MEETRESULTATEN</i>		88
§3 <i>DISCUSSIE</i>		95
<i>Algemeen</i>		95
A. <i>H = 0</i>		98
B. <i>H < D/(gμ_B)</i>		101
C. <i>H > D/(gμ_B)</i>		104

LITTERATUURVERWIJZINGEN 113

SUMMARY 116

HOOFDSTUK I

ENKELE BEGRIPPEN UIT DE THEORIE VAN DE PARAMAGNETISCHE RELAXATIE

Het verschijnsel

Aan een paramagnetisch kristal dat zich in een uitwendig magneetveld bevindt, kan een magnetisch moment worden toegekend. Deze magnetisatie zal veelal een spronggewijze verandering van het uitwendig magneetveld niet onmiddellijk, maar met een eindige insteltijd volgen. Het relaxatieproces, waarbij niet a priori aan een exponentieel van de tijd afhankelijk proces hoeft te worden gedacht, verloopt bij voldoende lage temperatuur in verschillende fasen met sterk uiteenlopende tijdconstanten. Een mogelijk verloop van de verandering der magnetisatie met de tijd is in fig. I-1 geschetst ($\Delta M(t) \propto \phi(t)$).

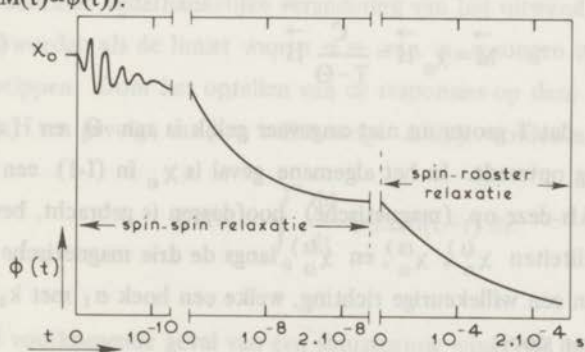


Fig. I-1

Voorbeeld van een verloop van $\phi(t)$ na een spronggewijze verandering van het uitwendig veld.

De daarin met spin-spinrelaxatie aangeduide processen herstellen het evenwicht binnen het spin-systeem, dat daarbij geïsoleerd van het kristalrooster kan worden gedacht. Het contact tussen spin-systeem en rooster leidt daarna opnieuw tot wijziging van de magnetisatie: dit proces noemt men spin-roosterrelaxatie. Eventueel kan het instellen van het evenwicht binnen het rooster (fononen-relaxatie) of van het temperatuurevenwicht tussen rooster en bad nog aanleiding geven tot relaxatie.

In dit proefschrift zullen enkele metingen over de spin-spinrelaxatie worden beschreven. Daartoe zullen in de volgende paragrafen enkele theoretische beschouwingen omtrent dit verschijnsel geresumeerd worden, waarbij dus wordt verondersteld, dat er geen contact is tussen spin-systeem en rooster.

Veel van de in het vervolg ter sprake komende begrippen worden ook behandeld in boeken over paramagnetische resonantie als bijvoorbeeld die van *Pake*¹⁾ en *Slichter*²⁾.

§1 FENOMENOLOGISCHE BESCHRIJVING

A De complexe susceptibiliteit

In het statische geval, bij temperatuurevenwicht in het paramagnetische kristal, wordt de magnetisatie in het algemeen beschreven met de wet van Curie-Weiss:

$$\vec{M} = \chi_o \vec{H} = \frac{C}{T - \Theta} \vec{H}. \quad (I-1)$$

Daarbij is aangenomen dat T groter en niet ongeveer gelijk is aan Θ en H niet zo groot is dat verzadiging optreedt. In het algemene geval is χ_o in (I-1) een tensor van de tweede orde. Als deze op (magnetische) hoofdasen is gebracht, bevat de diagonaal de susceptibiliteiten $\chi_o^{(1)}$, $\chi_o^{(2)}$, en $\chi_o^{(3)}$ langs de drie magnetische hoofdasen, k_1 , k_2 en k_3 . In een willekeurige richting, welke een hoek a_1 met k_1 , etc. maakt, wordt χ_o gegeven door:

$$\chi_o = \chi_o^{(1)} \cos^2 a_1 + \chi_o^{(2)} \cos^2 a_2 + \chi_o^{(3)} \cos^2 a_3. \quad (I-2)$$

\vec{M} in (I-1) stelt dan de component van de magnetisatie in de richting van \vec{H} voor.

Voor $T \gg \Theta$ spreekt men van normaal paramagnetisme. De (isotherme) susceptibiliteit kan dan geschreven worden als:

$$\chi_o(T) = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \frac{C}{T} \quad (I-3)$$

χ_o (en dus C) zijn hierin scalaire grootheden, die van de richting van \vec{H} in het kristal afhangen en uit (I-2) bepaald kunnen worden. In het vervolg van dit hoofdstuk zal worden aangenomen dat de wet van Curie (I-3) geldt en het kristal isotroop is, daar in de te resumeren theoretische beschouwingen deze veronderstellingen steeds gemaakt zijn.

Bij een sprongsgewijze verandering van het uitwendig veld H met ΔH op tijdstip $t = 0$, zal het verschil in magnetisatie tussen de beide evenwichtstoestanden voor $t = 0$ en $t \rightarrow \infty$ $\Delta M = \chi_o \cdot \Delta H$ zijn. In de lineaire benadering ($\Delta M(t)$ evenredig met ΔH) wordt het verloop in de tijd van de magnetisatie gegeven door de relaxatiefunctie $\phi(t)$ (fig. I-1), gedefinieerd door:

$$\Delta M(t) = M(t) - \chi_o H \equiv \phi(t) \cdot \Delta H, \quad (I-4)$$

met $\phi(0) = \chi_o$ en $\phi(\infty) = 0$. (In het algemeen is ook $\phi(t)$ een tensor. Voor het geval men alleen de component van \vec{M} in de richting van \vec{H} beschouwt, kan voor $\phi(t)$ bij isotrope kristallen een scalaire functie genomen worden.)

Een continue tijdafhankelijke verandering van het uitwendig veld, $\Delta H(t)$, kan geschreven worden als de limiet voor $n \rightarrow \infty$ van n sprongen in H op opeenvolgende tijdstippen. Door het optellen van de responsies op deze n sprongen, kan voor $\Delta M(t)$ ten gevolge van een willekeurige $\Delta H(t)$ worden afgeleid ^{2) 3)}:

$$\Delta M(t) = - \int_0^{\infty} \frac{d\phi}{dt}(\tau) \cdot \Delta H(t-\tau) d\tau. \quad (I-5)$$

In het veel voorkomende geval van een sinusvormig wisselveld met hoekfrequentie ω , $\Delta H(t) = \Delta H \cdot e^{i\omega t}$, vindt men door partiële integratie uit (I-5):

$$\Delta M(t) = \Delta H(t) \left\{ \chi_o - i\omega\pi \phi(\omega) \right\} \quad (I-6)$$

met

$$\phi(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \phi(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (I-7)$$

Daarbij is verondersteld, dat aan de eisen voor het toepassen van Fouriertransformatie van $\phi(t)$ is voldaan. Uit (I-6) blijkt dat $\Delta M(t)$ ook sinusvormig van de tijd afhankelijk is met dezelfde frequentie. Het ligt derhalve voor de hand, het complexe getal $\{\chi_0 - i\pi\omega\phi(\omega)\}$ als de susceptibiliteit bij frequentie ω te definiëren:

$$\chi(\omega) \equiv \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) = \chi_0 - i\pi\omega\phi(\omega). \quad (I-8)$$

Met behulp van (I-6) en (I-7) volgt hieruit, dat

$$\frac{\chi''(\omega)}{\pi\omega} = \text{Re} \left\{ \phi(\omega) \right\} = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \phi(t) \cos\omega t dt \quad (I-9)$$

en $\chi''(\omega)/\omega$ dus het (Fourier) spectrum van de relaxatiefunctie geeft. Evenzo geldt voor de dispersie $\chi'(\omega)$:

$$\chi'(\omega) = \chi_0 - \omega \int_0^{\infty} \phi(t) \sin\omega t dt. \quad (I-10)$$

Dit proefschrift handelt in hoofdzaak over het deel van $\phi(t)$ dat exponentieel met de tijd verloopt. Wanneer bij dat proces het deel $\Delta\chi$ uit de totale susceptibiliteit is betrokken, kan uit (I-8) voor $\chi'(\omega)$ en $\chi''(\omega)$ worden afgeleid:

$$\chi'(\omega) = \Delta\chi \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} + \chi_{\infty}, \quad (I-11)$$

$$\chi''(\omega) = \Delta\chi \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (I-12)$$

Hierin is τ de relaxatietijd van het proces en χ_∞ de waarde van de susceptibiliteit voor $\omega \gg \tau^{-1}$.

(I-9) en (I-10) geven een verband tussen $\chi''(\omega)$ en $\chi'(\omega)$. Dit blijkt nog duidelijker uit de volgende relaties, welke uit (I-8) kunnen worden afgeleid²⁾:

$$\chi'(\omega') - \chi_\infty = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\chi''(\omega)}{\omega - \omega'} d\omega \quad (I-13)$$

$$\chi''(\omega') = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\chi'(\omega) - \chi'(\infty)}{\omega - \omega'} d\omega \quad (I-14)$$

In deze vorm worden de betrekkingen tussen χ' en χ'' meestal de Kramers-Kronig-relaties genoemd. P geeft aan, dat van de integralen de hoofdwaarde genomen moet worden.

Het belang van (I-13) en (I-14) komt voort uit het feit dat deze ook toegepast kunnen worden op gedeelten van het spectrum als de tijdconstanten van de afzonderlijke processen voldoende verschillen. Dit kan geïllustreerd worden aan de hand van het spectrum van de door fig. I-1 gegeven relaxatiefunctie. Als we veronderstellen dat de daarin voorkomende gedempte trillingen de frequenties ω_H en $2\omega_H$ hebben en de rest van de spin-spinrelaxatie en de spin-roosterrelaxatie door twee exponentiële processen met tijdconstanten τ_s en τ_r worden beschreven, zien het spectrum (χ''/ω) en de dispersie (χ') eruit als in fig. I-2 is geschetst (zie pag.14). Volgens betrekking (I-13) kan dus uit het oppervlak onder de kromme van $\chi''(\omega)/\omega$ het bij dat proces betrokken deel van χ' worden afgeleid. Dit deel van χ' hangt nauw samen met de warmtecapaciteiten van de bij het proces betrokken deelsystemen, hetgeen in de volgende paragraaf nader zal worden toegelicht.

Tenslotte moet hier de samenhang worden genoemd tussen de energieabsorptie van het preparaat uit het wisselveld en χ'' , daar hierop het principe van de in dit proefschrift beschreven metingen berust. Met behulp van (I-5) kan voor deze energieabsorptie per seconde worden afgeleid:

$$E = \nu \int_0^T -M(t) \frac{dH}{dt} dt = \pi \nu \chi'' \Delta H^2 = \frac{1}{2} \omega \chi'' \Delta H^2 \quad (I-15)$$

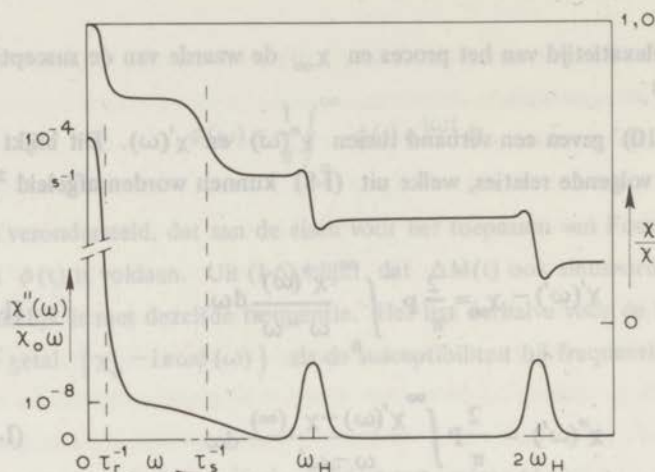


Fig. I-2

Het spectrum en de daarbijbehorende dispersie van de in fig. I-1 gegeven relaxatiefunctie.

waarin ω de hoekfrequentie en ΔH de amplitude van het wisselveld is.

B Thermodynamische grootheden

De energie van het spin-systeem van een paramagnetisch kristal kan men samengesteld denken uit verschillende bijdragen. Ten eerste is er de energie van het magnetisch moment in het uitwendige constante veld H , de Zeeman-energie:

$$E_Z = -\vec{M} \cdot \vec{H} = -M_z H = -\frac{CH^2}{T} \quad (\text{I-16})$$

Voor de laatste uitdrukking is verondersteld dat de wet van Curie geldt. Deze wisselwerkingsenergie van het spin-systeem met het uitwendig veld noemt men wel die van het Zeeman-systeem. Daarnaast bestaat er nog de wisselwerkingsenergie tussen de spins onderling, met de elektrische kristalvelden, met de kern-spin etc., die voor hoge temperaturen als volgt geschreven kunnen worden:

$$E_i = -\frac{b_i}{T} \quad (\text{I-17})$$

In §2-A en §2-B is aangegeven, hoe de energie van deze wisselwerkingen in de benadering van hoge temperatuur ($kT \gg$ wisselwerkingsenergie tussen twee afzon-

derlijke spins) uit de Hamiltoniaan kan worden afgeleid, waarbij uitdrukkingen voor C en b_i gegeven worden.

Uitgaande van een evenwichtstoestand bij T_0 en veld $H + \Delta H$ zal na een sprong van het veld naar de waarde H op $t = 0$, voordat enig relaxatieproces heeft plaatsgevonden, de Zeeman-energie toenemen met:

$$M_z(0) \Delta H = \frac{C(H + \Delta H)}{T_0} \Delta H \approx \frac{CH \Delta H}{T_0}. \quad (I-18)$$

Het is gebruikelijk te zeggen, dat het Zeeman-systeem een (lagere) temperatuur T' heeft gekregen, welke bepaald wordt door (I-16):

$$-\frac{CH^2}{T'} = -\frac{C(H + \Delta H)^2}{T_0} + \frac{CH \Delta H}{T_0} \approx -\frac{CH^2 + CH \Delta H}{T_0}. \quad (I-19)$$

Het spin-spinrelaxatieproces kan nu gezien worden als het herstel van het temperatuur-evenwicht tussen het Zeeman-systeem en de verschillende energiereservoirs, waarvan de energieën in (I-17) zijn aangegeven. Indien er geen evenwicht is, kan men de verschillende bijdragen E_i schrijven als

$$E_i = -\frac{b_i}{T_i},$$

waarbij T_i afhangt van het beschouwde reservoir i . Zijn de karakteristieke tijden $\tau_1 < \tau_2 < \dots$ voor het instellen van het evenwicht tussen de verschillende deelsystemen voldoende verschillend in grootte, dan kan uit het feit dat er voor t_1 ($\tau_1 \ll t_1 \ll \tau_2$) temperatuur-evenwicht tussen het Zeeman-systeem en deelsysteem 1 bestaat, voor de temperatuur T_1 en de susceptibiliteit χ_1 worden afgeleid:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{CH^2 + CH \Delta H + b_1}{CH^2 + b_1} \cdot \frac{1}{T_0} \quad (I-20)$$

$$\chi'_1 = \frac{M_z(0) - M_z(t_1)}{\Delta H} = \chi_0 \frac{b_1}{b_1 + CH^2} \quad (I-21)$$

De dispersiekromme ($\chi'(\omega)$) zal dus voor ω ($\tau_2^{-1} \ll \omega \ll \tau_1^{-1}$) de waarden uit (I-21) hebben. Voor t_2 ($\tau_2 \ll t_2 \ll \tau_3$) zal er evenwicht zijn ontstaan met deelsysteem 2. Op dezelfde wijze kan hiervoor T_2 en

$$\chi'_2 = \frac{M_z(0) - M_z(t_2)}{\Delta H} = \chi_0 \frac{b_1 + b_2}{b_1 + b_2 + CH^2} \quad (I-22)$$

worden bepaald, hetgeen ook weer de waarde van χ' is voor ω ($\tau_3^{-1} \ll \omega \ll \tau_2^{-1}$). Tenslotte zal voor die waarden van ω , waarvoor ω^{-1} groter is dan de langste relaxatietijd in het spin-systeem, de waarde

$$\chi_{ad} = \frac{b}{b + CH^2} \chi_0 \quad (I-23)$$

worden bereikt. Voor $H \neq 0$ is dus $\chi_{ad} \neq \chi_0$, omdat volgens bovenstaande de temperatuur van het spin-systeem niet gelijk aan T_0 is. Deze laatste stap, waarbij χ' van χ_{ad} tot χ_0 toeneemt, wordt door de spin-roosterwisselwerking tot stand gebracht als de warmtecapaciteit van het rooster oneindig groot gedacht mag worden.

In plaats van de grootte b worden vaak de soortelijke warmten van het spin-systeem bij constante magnetisatie (C_M) en bij constant veld (C_H) gebruikt. Uit (I-16) en (I-17) kan direct worden afgeleid dat daarvoor moet gelden:

$$C_M = \frac{b}{T^2} \quad \text{en} \quad C_H = \frac{CH^2 + b}{T^2} \quad (I-24)$$

Men vindt daarmee:

$$\chi_{ad} = \frac{C_M}{C_H} \chi_0 = (1 - F) \chi_0 \quad (I-25)$$

als

$$F \equiv \frac{C_H - C_M}{C_H} = \frac{CH^2}{b + CH^2}$$

§2 MICROSCOPISCHE BESCHRIJVING VAN DE SPIN-SPINRELAXATIE

A Quantum-statistische beschrijving van het spin-systeem

Met behulp van voorgaande beschouwingen kan uit de meetresultaten van $\chi'(\omega)$ of $\chi''(\omega)$ aantal en grootte van de relaxatietijden bepaald worden. Ook de soortelijke warmte van de betrokken delen van het spin-systeem en het verloop van de relaxatiefunctie voor één bepaald proces kunnen eruit worden afgeleid. In §1-B is al opgemerkt, dat al deze grootheden door de magnetische momenten van de ionen en hun onderlinge wisselwerkingen worden bepaald. Over deze wisselwerking kan men dus gegevens verkrijgen wanneer het theoretisch verband met bijvoorbeeld de spin-spinrelaxatietijd of de vorm van de relaxatiefunctie bekend is. Daarvoor zelfs het kleinste paramagnetische kristal het spin-systeem een zeer groot aantal spins bevat, moet hierop het formalisme van de quantum-statistische mechanica worden toegepast. De evenwichtstoestand van het spin-systeem kan daarin beschreven worden met een kanoniek ensemble waarvoor de dichtheidsmatrix ρ gegeven wordt door:

$$\rho = \frac{\exp\{-\mathcal{H}/kT\}}{\text{Tr} \exp\{-\mathcal{H}/kT\}} \quad (I-26)$$

Hierin is \mathcal{H} de Hamiltoniaan van het spin-systeem. Voor deze Hamiltoniaan kiest men de spin-Hamiltoniaan, waarin het impulsmoment van de ionen enkel door een spinmoment wordt weergegeven. In de meeste praktische gevallen van paramagnetische resonantie en relaxatie in verbindingen met ionen uit de ijzergroep is ten gevolge van het relatief sterke elektrische kristalveld (splitsing van de orde van 10^4 K) de verwachtingswaarde van het baanimpulsmoment in de grondtoestand gelijk aan nul. Bij de door ons gebruikte temperaturen is alleen de grondtoestand bezet. Het magnetische moment van de spin is dan het enige instelbare magnetische moment. De invloed van de spin-baankoppeling wordt in rekening gebracht door een g -waarde die niet, zoals in het 'spin-only' geval, de waarde 2,0023 heeft, maar daarvan afwijkt. Op deze wijze wordt aan ieder magnetisch ion een magnetisch moment $g\mu_B S$ toegekend. De Hamiltoniaan van het spin-systeem kan nu als volgt geschreven worden:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{dd} + \mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_{hfs}. \quad (1-27)$$

Hierin geeft

$$\mathcal{H}_Z = \sum_i -g_i \mu_B \vec{S}_i \cdot \vec{H} \quad (1-28)$$

de energie van de spins in het uitwendig magneetveld (Zeeman-energie) en \mathcal{H}_{el} die van de spins in het elektrische kristalveld. De vorm van \mathcal{H}_{el} hangt af van de symmetrie van dit veld. In dit proefschrift komt alleen de trigonale symmetrie ter sprake (Cr-aluinen) en daarvoor kan \mathcal{H}_{el} als volgt geschreven worden:

$$\mathcal{H}_{el} = \sum_i D_i \{ (S_y^i)^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \}, \quad (1-29)$$

indien S_y^i de spincomponent in de richting van de trigonale as voor het i -de ion is. \mathcal{H}_{dd} geeft de magnetische dipool-dipoolwisselwerking. Het is nuttig gebleken in de theorie van de spin-spinwisselwerking \mathcal{H}_{dd} te splitsen in vijf termen, \mathcal{H}_M met $M = 0, \pm 1, \pm 2$, welke voldoen aan de commutatieregels:

$$\left[\sum_i S_z^i \mathcal{H}_M \right] = M \mathcal{H}_M. \quad (1-30)$$

Deze \mathcal{H}_M 's zijn functies van de parameters van het kristalrooster en van de spinoperatoren:

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2} \sum_{ij \neq} - (g_i g_j \mu_B^2) r_{ij}^{-3} (3 \zeta_{ij}^2 - 1) \{ S_z^i S_z^j - \frac{1}{4} (S_+^i S_-^j + S_-^i S_+^j) \},$$

$$\mathcal{H}_{\pm 1} = \frac{1}{2} \sum_{ij \neq} - \frac{3}{2} (g_i g_j \mu_B^2) r_{ij}^{-3} \zeta_{ij} (\xi_{ij} \pm i \eta_{ij}) \{ S_{\pm}^i S_z^j + S_z^i S_{\pm}^j \},$$

$$\mathcal{H}_{\pm 2} = \frac{1}{2} \sum_{ij \neq} - \frac{3}{4} (g_i g_j \mu_B^2) r_{ij}^{-3} (\xi_{ij} \pm i \eta_{ij})^2 \{ S_{\pm}^i S_{\pm}^j \}. \quad (1-31)$$

In deze formule is r_{ij} de lengte van de vector \vec{r}_{ij} , die de spins op de roosterplaat-
sen i en j verbindt (richtingscosinussen ξ_{ij} , η_{ij} en ζ_{ij}) en $S_{\pm}^j = S_x^j \pm i S_y^j$.

De exchange-wisselwerking wordt gegeven door :

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = \frac{1}{2} \sum_{ij \neq} -2J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = \frac{1}{2} \sum_{ij \neq} -2J_{ij} \left\{ S_z^i S_z^j + \frac{1}{2} (S_+^i S_-^j + S_-^i S_+^j) \right\}. \quad (I-32)$$

De hier gegeven vorm wordt wel de isotrope (Heisenberg) exchange genoemd. Men spreekt van anisotrope exchange-wisselwerking als de drie termen uit $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ niet alle door dezelfde coëfficiënten J_{ij} worden voorafgegaan:

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = \frac{1}{2} \sum_{ij \neq} -2 \left\{ J_{ij}^{xx} S_x^i S_x^j + J_{ij}^{yy} S_y^i S_y^j + J_{ij}^{zz} S_z^i S_z^j \right\}. \quad (I-33)$$

De richtingen x , y , z corresponderen hierin met de hoofdasen van de exchange-tensor.

De vorm van \mathcal{H}_{hfs} , die de wisselwerking met de eventueel aanwezige kernspins geeft, is hier van weinig belang en zal dan ook niet gegeven worden.

Bij het opstellen van de verschillende termen in de Hamiltoniaan is de vorm zo gekozen dat geldt:

$$\text{Tr} \mathcal{H}_Z = \text{Tr} \mathcal{H}_{\text{el}} = \text{Tr} \mathcal{H}_{\text{dd}} = \text{Tr} \mathcal{H}_{\text{ex}} = 0. \quad (I-34)$$

Dit houdt in, dat bij gelijke bezetting van alle energieniveaus de energie dus nul is. Met behulp van uitdrukkingen voor het spoor van produkten van spinoperatoren ⁴⁾ kunnen ook de volgende nuttige betrekkingen worden afgeleid:

$$\text{Tr} \mathcal{H}_Z \mathcal{H}_{\text{el}} = \text{Tr} \mathcal{H}_Z \mathcal{H}_{\text{dd}} = \text{Tr} \mathcal{H}_{\text{dd}} \mathcal{H}_{\text{ex}} = \dots = 0. \quad (I-35)$$

\mathcal{H}_{ex} is hier de isotrope vorm. De waarden van $\text{Tr} \mathcal{H}_Z^2$, $\text{Tr} \mathcal{H}_{\text{ex}}^2$, etc. kunnen ook op deze wijze worden bepaald.

De verwachtingswaarde van een grootheid wordt in de quantum-statistische mechanica gegeven door :

$$\bar{A} \equiv \text{Tr} \{ \rho A \}, \quad (I-36)$$

waarin A de operator van de grootheid is. Voor de magnetisatie in de richting van

een uitwendig veld langs de z-as wordt op deze wijze in de benadering van hoge temperatuur ($\exp \{-\mathcal{H}/kT\} \approx 1 - \mathcal{H}/kT$) met behulp van (I-34) en (I-35) gevonden:

$$\begin{aligned} \bar{M}_z &= \frac{\text{Tr} [M_z \exp \{-\mathcal{H}/kT\}]}{\text{Tr} \exp \{-\mathcal{H}/kT\}} \approx \frac{1}{H \text{Tr} 1} [-\text{Tr} \mathcal{H}_z + \text{Tr} \left\{ \frac{\mathcal{H}_z^2}{kT} \right\} + \dots] \approx \\ &\approx \frac{(g\mu_B)^2 H}{kT} \cdot \frac{\text{Tr} \left\{ \sum_i (S_z^i)^2 \right\}}{\text{Tr} 1} = \frac{N (g\mu_B)^2 S(S+1) H}{3kT}, \end{aligned} \quad (\text{I-37})$$

waarmee de waarde van de Curie-constante C uit (I-1) voor normaal paramagnetisme is bepaald.

In 1954 hebben *Kubo en Tomita*⁵⁾ op deze wijze een uitdrukking opgesteld voor de relaxatiefunctie in de benadering voor hoge temperatuur. Voor het geval dat de component van de magnetisatie in de veldrichting (z-as) wordt beschouwd (*Kubo en Tomita* beschouwden de algemene relaxatietensor), is alleen het in (I-4) gedefinieerde diagonaalelement $\phi_{zz}(t)$ van belang. Daarvoor geldt^{6) 7) 8)}:

$$\phi(t) = \phi_{zz}(t) = \frac{\text{Tr} \{M_z M_z(t)\}}{kT \text{Tr} 1} = \frac{1}{kT} \ll M_z M_z(t) \gg, \quad t \geq 0. \quad (\text{I-38})$$

Hierin is:

$$M_z(t) = \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t \right\} M_z \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t \right\} \quad (\text{I-39})$$

en \mathcal{H} de Hamiltoniaan van het spin-systeem in het uitwendig veld H voor $t \geq 0$.

De laatste jaren is deze relaxatiefunctie (I-38) door verschillende theoretici aan een onderzoek onderworpen (ref. 6 t/m 10). Wat de spin-spinrelaxatie betreft, gaat het er daarbij om, in hoeveel stappen vanuit $t = 0$ en met welke karakteristieke tijden $\phi(t)$ de waarde $(\chi_0 - \chi_{ad})$ bereikt, waarbij het spin-systeem in intern evenwicht is. Vrijwel alle theoretische verhandelingen over dit onderwerp nemen aan dat $\mathcal{H}_{e1} = 0$ en zijn in de meeste praktische gevallen alleen toepasbaar op zouten met $S = \frac{1}{2}$, waarin volgens de regel van Kramers het elektrische kristalveld de ontaarding van het grond-doublet niet kan opheffen. De uitkomsten van

deze beschouwingen zullen in § 2-B worden weergegeven. In § 2-C zal hetgeen bekend is omtrent de spin-spinrelaxatie voor systemen met $\mathcal{H}_{el} \neq 0$ worden geresumeerd.

B Theoretische resultaten in het geval $\mathcal{H}_{el} = 0$

Enkele van de meest recente theoretische onderzoeken op het gebied van de spin-spinrelaxatie voor $\mathcal{H}_{el} = 0$ zijn die van Caspers (1960), Tjon (1964), Mazur en Terwiel (1966, 1967) en Sauermann (1966) (ref. 6 t/m 10). Daarbij gaat het erom de vorm van $\phi(t)$ (of de Fourier-getransformeerde ervan, $\phi(\omega)$) te bepalen. Centraal staat daarbij steeds de bewegingsvergelijking, die de tijdafhankelijkheid van een operator (hier dus M_z) bepaalt:

$$M_z(t) = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, M_z(t)]. \quad (I-40)$$

Daar $[\mathcal{H}_Z, M_z] = 0$ en $[\mathcal{H}_{ex}, M_z] = 0$, is de tijdafhankelijkheid van M_z een gevolg van de aanwezigheid van \mathcal{H}_{dd} . \mathcal{H}_{dd} wordt gesplitst in een seculair deel \mathcal{H}_0 , dat commuteert met M_z (of \mathcal{H}_Z) en een niet-seculair deel \mathcal{H}_{II} , waarvan de commutator met \mathcal{H}_Z ongelijk nul is. Er geldt:

$$\mathcal{H}_I = \mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_0$$

$$\mathcal{H}_{II} = \sum_{M = \pm 1, \pm 2} \mathcal{H}_M = \mathcal{H}_{dd} - \mathcal{H}_0. \quad (I-41)$$

\mathcal{H}_M ($M = 0, \pm 1, \pm 2$) is in (I-29) gedefinieerd.

\mathcal{H}_{II} wordt nu als storing opgevat van een veel grotere ongestoorde Hamiltoniaan. Mazur en Terwiel⁹⁾ onderscheiden daarbij twee gevallen:

a): $\mathcal{H}_{ex} \gg \mathcal{H}_{dd}$, 'weak coupling',

b): $\mathcal{H}_Z \gg \mathcal{H}_{ex} \approx \mathcal{H}_{dd}$, 'strong coupling and strong field'.

(Met $\mathcal{H}_{ex} > \mathcal{H}_{dd}$ wordt hier bedoeld, dat $\ll \mathcal{H}_{ex}^2 \gg > \ll \mathcal{H}_{dd}^2 \gg$.)

Ad a)

In⁸⁾ wordt aangetoond, dat na een sprong in het uitwendig veld ($H + \Delta H \rightarrow H$), $\phi(t)$ in één, exponentieel verlopend relaxatieproces de waarde $\phi(\infty) =$

$(\chi_0 - \chi_{ad})$ bereikt, waarvoor de relaxatietijd gegeven wordt door:

$$\tau_s^{-1} = \frac{H^2 + \frac{1}{2}H_{i,sec}^2}{\frac{1}{2}H_{i,sec}^2} \int_0^\infty \frac{\ll [S_z, \mathcal{H}_\Pi(t)] [\mathcal{H}_\Pi, S_z] \gg}{\hbar^2 \ll S_z^2 \gg} dt, \quad (1-42)$$

waarin $S_z = \sum_i S_z^i$,

$$\mathcal{H}_\Pi(t) = \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_I)t \right\} \mathcal{H}_\Pi \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} (\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_I)t \right\}$$

$$\text{en } \frac{1}{2}H_{i,sec}^2 = \frac{\ll \mathcal{H}_I^2 \gg}{\ll M_z^2 \gg} = \frac{\ll \mathcal{H}_I^2 \gg}{\frac{1}{3}N(g\mu_B)^2 S(S+1)}.$$

Dit resultaat voor τ_s^{-1} is gelijk aan dat van *Tjon* ⁷⁾ en *Sauermann* ¹⁰⁾, maar verschilt een factor $(H^2 + \frac{1}{2}H_{i,sec}^2) / \frac{1}{2}H_{i,sec}^2$ van dat van *Caspers* ⁶⁾. Deze factor is een gevolg van het feit, dat de temperatuur van het seculaire deel van de wisselwerking, gedefinieerd volgens (1-17), niet constant is. Volgens het in § 1-B beschreven model, waarin het relaxatieproces het evenwicht herstelt tussen de energiereservoirs van de verschillende soorten wisselwerking, zou deze factor moeten zijn:

$$(H^2 + \frac{1}{2}H_{i,sec}^2) / \frac{1}{2}H_{i,sec}^2, \quad H_i^2 = H_{i,sec}^2 + H_{i,n-sec}^2. \quad (1-43)$$

Voor $\mathcal{H}_{ex} \gg \mathcal{H}_{dd}$ is deze dus vrijwel gelijk aan de door *Tjon* en *Terwiel en Mazur* gebruikte factor. In ref. 8 en 11 wordt uitvoeriger ingegaan op de oorzaak waarom *Caspers* deze factor niet gevonden heeft.

Met behulp van (1-30) kan voor $\mathcal{H}_{ex} \gg \mathcal{H}_{dd}$, τ_s^{-1} geschreven worden als:

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{H^2 + \frac{1}{2}H_{i,sec}^2}{\frac{1}{2}H_{i,sec}^2} \left(\frac{1}{\tau_{s1}} + \frac{4}{\tau_{s2}} \right), \quad (1-44)$$

waarin

$$\frac{1}{\tau_{sM}} (M\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iM\omega t} \frac{\ll \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_{ex} t \right\} \mathcal{H}_M \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_{ex} t \right\} \mathcal{H}_{-M} \gg}{\hbar^2 \ll S_z^2 \gg} dt.$$

en $\omega = g\mu_B H / \hbar = \gamma H$ de Larmor-frequentie is.

$\tau_{sM}^{-1}(M\omega)$ ($M = 1, 2$) is dus een functie van H en kan worden opgevat als de Fourier-getransformeerde van:

$$F_M(t) = \frac{\ll \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_{ex} t \right\} \mathcal{H}_M \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_{ex} t \right\} \mathcal{H}_{-M} \gg}{\hbar^2 \ll S_z^2 \gg}. \quad (1-45)$$

De vorm van $\tau_{sM}^{-1}(M\omega)$ kan in principe bepaald worden uit de momenten, gedefi-

nieerd volgens :

$$\langle \omega^n \rangle_M = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tau_{sM}^{-1} (M\omega) (M\omega)^n d(M\omega), \quad (I-46)$$

zodat

$$\langle \omega^0 \rangle_M = F_M(0) = \frac{\langle \mathcal{H}_M \mathcal{H}_{-M} \rangle}{\hbar^2 \langle S_z^2 \rangle},$$

$$\langle \omega^2 \rangle_M = -\frac{d^2 F_M}{dt^2}(0) = \frac{\langle [\mathcal{H}_M, \mathcal{H}_{ex}] [\mathcal{H}_{ex}, \mathcal{H}_{-M}] \rangle}{\hbar^4 \langle S_z^2 \rangle} \text{ etc.}$$

In het algemeen geldt dat $\langle \omega^n \rangle_M = 0$ voor n is oneven. Met behulp van (I-31) en (I-32) kunnen deze momenten in de rooster- en exchangeconstanten worden uitgedrukt. We geven hier de resultaten voor het 0-de en 2-de moment:

$$\hbar^2 \langle \omega^0 \rangle_1 = \sum_{j \neq i} \frac{9}{8} (g_i g_j \mu_B^2)^2 r_{ij}^{-6} (1 - \xi_{ij}^2) \xi_{ij}^2 \quad (I-47)$$

$$\hbar^2 \langle \omega^0 \rangle_2 = \sum_{j \neq i} \frac{9}{32} (g_i g_j \mu_B^2)^2 r_{ij}^{-6} (1 - \xi_{ij}^2)^2 \quad (I-48)$$

$$\begin{aligned} \hbar^4 \langle \omega^2 \rangle_1 = & \sum_{j \neq i} \left\{ \frac{27}{5} [S(S+1) - \frac{3}{4}] (g_i g_j \mu_B^2)^2 J_{ij}^2 r_{ij}^{-6} (1 - \xi_{ij}^2) \xi_{ij}^2 + \right. \\ & + \sum_{j, l \neq i} \left\{ 6S(S+1) (g_i g_l \mu_B^2)^2 J_{ij}^2 r_{il}^{-6} (1 - \xi_{il}^2) \xi_{il}^2 + \right. \\ & + 3S(S+1) (g_i g_l \mu_B^2)^2 J_{ij} J_{il} r_{il}^{-6} (1 - \xi_{il}^2) \xi_{il}^2 + \\ & - 6S(S+1) (g_i g_l \mu_B^4) J_{ij}^2 r_{il}^{-3} r_{jl}^{-3} (\xi_{il} \xi_{jl} + \eta_{il} \eta_{jl}) \xi_{il} \xi_{jl} + \\ & + 3S(S+1) (g_i^2 g_l \mu_B^4) J_{ij} J_{il} r_{il}^{-3} r_{ij}^{-3} (\xi_{il} \xi_{ij} + \eta_{il} \eta_{ij}) \xi_{il} \xi_{ij} + \\ & \left. - 6S(S+1) (g_i g_l \mu_B^4) J_{ij} J_{il} r_{il}^{-3} r_{jl}^{-3} (\xi_{il} \xi_{jl} + \eta_{il} \eta_{jl}) \xi_{il} \xi_{jl} \right\} \end{aligned} \quad (I-49)$$

$$\begin{aligned}
\hbar^4 \langle \omega^2 \rangle_2 = & \sum_{j \neq i} \frac{27}{20} \left\{ S(S+1) - \frac{3}{4} \right\} (g_i g_j \mu_B^2)^2 J_{ij}^2 r_{ij}^{-6} (1 - \xi_{ij}^2)^2 + \\
& + \sum_{j, l \neq i} \left\{ \frac{3}{2} S(S+1) (g_i g_l \mu_B^2)^2 J_{ij}^2 r_{il}^{-6} (1 - \xi_{il}^2)^2 + \right. \\
& + \frac{3}{4} S(S+1) (g_i g_l \mu_B^2)^2 J_{ij} J_{jl} r_{il}^{-6} (1 - \xi_{il}^2)^2 + \\
& - \frac{3}{2} S(S+1) (g_i g_j g_l \mu_B^4) J_{ij}^2 r_{il}^{-3} r_{jl}^{-3} [(\xi_{il}^2 - \eta_{il}^2) (\xi_{jl}^2 - \eta_{jl}^2) + 4 \xi_{il} \eta_{il} \xi_{jl} \eta_{jl}] \\
& + \frac{3}{4} S(S+1) (g_i^2 g_j g_l \mu_B^4) J_{ij} J_{il} r_{il}^{-3} r_{ij}^{-3} [(\xi_{il}^2 - \eta_{il}^2) (\xi_{ij}^2 - \eta_{ij}^2) + 4 \xi_{il} \eta_{il} \xi_{ij} \eta_{ij}] \\
& \left. - \frac{3}{2} S(S+1) (g_i^2 g_j g_l \mu_B^4) J_{ij} J_{jl} r_{il}^{-3} r_{ij}^{-3} [(\xi_{il}^2 - \eta_{il}^2) (\xi_{ij}^2 - \eta_{ij}^2) + 4 \xi_{il} \eta_{il} \xi_{ij} \eta_{ij}] \right\}.
\end{aligned}
\tag{I-50}$$

Vaak wordt voor $F_M(t)$, en daarmee dus ook voor $\tau_{sM}^{-1}(\omega)$, een Gauss-functie gekozen, welke is aangepast aan het 0-de en 2-de moment. Voor (I-44) vindt men dan:

$$\begin{aligned}
\tau_s^{-1} = & \left(1 + \frac{H^2}{\frac{1}{2} H_{1, \text{sec}}^2} \right) \left[\sqrt{2\pi} \frac{\langle \omega^0 \rangle_1^{3/2}}{\langle \omega^2 \rangle_1^{1/2}} \exp \left\{ \frac{-\langle \omega^0 \rangle_1 \gamma^2 H^2}{2 \langle \omega^2 \rangle_1} \right\} + \right. \\
& \left. + 4 \sqrt{2\pi} \frac{\langle \omega^0 \rangle_2^{3/2}}{\langle \omega^2 \rangle_2^{1/2}} \exp \left\{ \frac{-2 \langle \omega^0 \rangle_2 \gamma^2 H^2}{\langle \omega^2 \rangle_2} \right\} \right].
\end{aligned}
\tag{I-51}$$

Een der resultaten van dit proefschrift is echter dat dit niet altijd geoorloofd is en dat aanzienlijke afwijkingen kunnen optreden voor $\mathcal{H}_Z < \mathcal{H}_{\text{ex}}$.

Ad b)

Voor $\mathcal{H}_Z \gg \mathcal{H}_{\text{ex}} \approx \mathcal{H}_{\text{dd}}$ geven Mazur en Terwiel⁹⁾ een analyse aan de hand van $\phi(\omega) \propto \chi''(\omega)/\omega$. Voor voldoende groot veld bestaat deze functie uit vijf lijnen: bij $\omega = 0, \pm \gamma H$ en $\pm 2\gamma H$ ($\gamma = g\mu_B/\hbar$). De functie $\phi(t)$ die hieruit volgt, voldoet aan:

$$\begin{aligned}
\frac{\phi(t) - \phi(\infty)}{\phi(0) - \phi(\infty)} = & \frac{\phi(t) - \chi_0 + \chi_{\text{ad}}}{\chi_{\text{ad}}} = \frac{\langle \mathcal{H}_I^2 \rangle}{\langle (\mathcal{H}_{\text{ex}} + \mathcal{H}_{\text{dd}})^2 \rangle} e^{-t/\tau_s} + \\
& + \sum_{M=1,2} \frac{\langle \mathcal{H}_M \mathcal{H}_{-M} \rangle}{\langle (\mathcal{H}_{\text{ex}} + \mathcal{H}_{\text{dd}})^2 \rangle} \cos(M\omega t) D_M(t, c_M),
\end{aligned}
\tag{I-52}$$

waarin $D_M(t, c_M)$ een dempingsfunctie voorstelt met een dempingstijd die veel kleiner is dan τ_s uit de eerste term, welke het exponentiële proces beschrijft. Voor τ_s werd een overeenkomstige uitdrukking gevonden als in het geval van 'weak coupling', (I-44). Echter, daar $\mathcal{H}_Z \gg \mathcal{H}_{dd} \approx \mathcal{H}_{ex}$, kan daarin gebruik worden gemaakt van de volgende benadering:

$$\frac{H^2 + \frac{1}{2} H_1^2}{\frac{1}{2} H_{1,sec}^2} \approx \frac{H^2}{\frac{1}{2} H_{1,sec}^2} = \frac{\ll \mathcal{H}_Z^2 \gg}{\ll \mathcal{H}_I^2 \gg} \quad (I-53)$$

Voor $F_M(t)$, (I-45), kan dan:

$$\frac{\ll \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} c_M^0 \mathcal{H}_I t \right\} \mathcal{H}_M \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} c_M^0 \mathcal{H}_I t \right\} \mathcal{H}_{-M} \gg}{(c_M^0)^2 \hbar^2 \ll S_z^2 \gg} \quad (I-54)$$

gesubstitueerd worden. Daar $[\mathcal{H}_Z, \mathcal{H}_{dd}] \neq 0$, is het niet mogelijk in een tijdafhankelijke operator (I-37) $\exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_Z t \right\}$ als een getal vóór de operator te schrijven. Onder ad.a) kon echter $\mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_{dd}$ heel goed door \mathcal{H}_{ex} vervangen worden daar $\mathcal{H}_{ex} \gg \mathcal{H}_{dd}$. Dit is hier niet mogelijk, maar *in de exponent* is $(\mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_{dd})$ door $(c_M^0 \mathcal{H}_I)$ vervangen. Voor $(c_M^0)^2$ wordt dan de waarde

$$(c_M^0)^2 \approx \frac{\ll (\mathcal{H}_I + \mathcal{H}_{II})^2 \gg}{\ll \mathcal{H}_I^2 \gg} \quad (I-55)$$

verwacht.

De waarde van $\chi'(\omega)$ neemt in dit geval dus in drie stappen af van χ_{ad} tot nul (vgl. fig. I-2). Deze stappen verhouden zich volgens (I-52) als:

$$\ll \mathcal{H}_I^2 \gg : \ll \mathcal{H}_1 \mathcal{H}_{-1} \gg : \ll \mathcal{H}_2 \mathcal{H}_{-2} \gg .$$

Dit is in overeenstemming met hetgeen hieromtrent in §I-B is opgemerkt. Voor $CH^2 \gg b_0 \approx b_1 \approx b_2$ (b_0/T^2 is de warmtecapaciteit van het systeem dat met $(\mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_0)$ overeenkomt, $b_{1,2}/T^2$ correspondeert met $\mathcal{H}_{1,2}$) volgt uit hetgeen daar is opgemerkt over de verhouding van de stappen in $\chi'(\omega)$, dat deze verhouding moet zijn:

$$b_0 : b_1 : b_2 .$$

Met een berekening analoog aan die voor \bar{M}_z , (I-37), blijkt:

$$\frac{b_i}{T^2} = \frac{d \bar{\mathcal{H}}_i}{dT} = \frac{\ll \mathcal{H}_i^2 \gg}{kT^2} \quad (I-56)$$

$kb_i = \ll \mathcal{H}_i^2 \gg$ is onafhankelijk van de temperatuur en beide benaderingswijzen geven dus hetzelfde resultaat.

C Enkele opmerkingen over systemen met $\mathcal{H}_{e1} \neq 0$

Door de aanwezigheid van een wisselwerking met het elektrisch kristalveld zullen voor $S > \frac{1}{2}$ de energieniveaus van de afzonderlijke spins in het algemeen niet lineair van het uitwendig veld afhankelijk zijn (Het niveauschema is afhankelijk van de waarde van S , de hoek ϑ tussen het uitwendig magnetisch veld en de symmetrieas van het kristalveld en de symmetrie van dit laatste. Fig. IV-3 geeft een voorbeeld van de situatie bij $S = \frac{3}{2}$ en trigonale symmetrie). Dit heeft tot gevolg dat ook zonder dat er overgangen tussen de verschillende energieniveaus van één spin plaatsvinden, de magnetisatie zich kan wijzigen. Voor het hierdoor bepaalde deel van de susceptibiliteit wordt de waarde:

$$\chi_{\infty}^{e1} = \frac{N}{p k T} \sum_{a=1}^p E_a^i \frac{\partial^2 E_a^i}{\partial H^2} \quad (1-57)$$

gevonden ¹²⁾. Hierin is p het aantal niveaus en $E_a^i(H)$, $a = 1, \dots, p$, zijn de energie-eigenwaarden van $\mathcal{H}_Z^i + \mathcal{H}_{e1}^i$ voor het i -de ion.

In de spin-spinrelaxatieprocessen daalt dus $\chi'(\omega)$ van χ_{ad} tot χ_{∞}^{e1} met groter wordende frequentie. Het aantal resonantielijnen (voor evenwijdig veld) zal daarbij aanzienlijk groter kunnen zijn dan voor $\mathcal{H}_{e1} = 0$ het geval was. Het is namelijk gelijk aan het aantal energieverschillen dat in het energieniveauschema van twee spins voorkomt, hoewel deze lijnen veelal niet alle gescheiden zullen zijn. Bij splitsing van de wisselwerking tussen de spins ($\mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_{dd}$) in termen \mathcal{H}_K welke aan de commutatieregels:

$$[\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{e1}, \mathcal{H}_K] = \kappa \mathcal{H}_K \quad (1-58)$$

voldoen, kan K alle waarden $E_a^i - E_b^j$ aannemen ¹³⁾. Voor elke waarde van K kan een (parallel) resonantielijntje verwacht worden.

De relaxatietijd van het Kroning-Bouwkamp-proces zal nu, evenals voor $\mathcal{H}_{e1} = 0$ (I-44), samengesteld zijn uit bijdragen van alle \mathcal{H}_K 's, hetgeen reeds voor kleine waarden van S zeer gecompliceerd kan zijn. Voor deze bijdragen, τ_{sK}^{-1} , geldt een uitdrukking analoog aan (I-44) ¹⁴⁾:

$$\tau_{sK}^{-1} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar} K t} \ll \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\mathcal{H}_{dd} + \mathcal{H}_{ex})t\right\} \mathcal{H}_K \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}(\mathcal{H}_{dd} + \mathcal{H}_{ex})t\right\} \mathcal{H}_{-K} \gg \frac{dt}{\hbar^2 \ll S_z^2 \gg} \quad (1-59)$$

Voor $\mathcal{H}_Z \gg \mathcal{H}_{e1}$ kan gebruik worden gemaakt van de in § 2-B ad b) beschreven resultaten. Dit blijkt ook reeds mogelijk, wanneer \mathcal{H}_Z maar nauwelijks groter is dan \mathcal{H}_{e1} , zoals in hoofdstuk IV van dit proefschrift wordt beschreven.

Als $\mathcal{H}_Z \approx \mathcal{H}_{e1}$ vindt het herstel van het evenwicht binnen het spin-systeem in het algemeen plaats door middel van zogenaamde cross-relaxatieprocessen. Daarbij wordt het energieverval van één (of meer) spin(s) bij overgang tussen twee 1-spinenergieniveaus grotendeels gecompenseerd door één (of meer) overgangen van andere spins tussen andere 1-spinenergieniveaus. Bij bepaalde waarden van het uitwendig veld, H_0 , is deze compensatie volledig (fig. IV-1). Voor velden $H \neq H_0$ is dit niet het geval, maar zal, zolang $|H - H_0| \lesssim (H_{dd} + H_{ex})$ het resterende verschil in energie door de \mathcal{H}_K 's met $K \neq 0$ gecompenseerd worden. Daarbij zal naarmate $|H - H_0|$ groter wordt, de relaxatietijd ook toenemen. Caspers¹³⁾ geeft hiervoor de uitdrukking:

$$\tau_{cr}(H) = \tau_{cr}(H_0) \exp \left\{ \frac{|H - H_0|^2}{\alpha H_1^2} \right\}, \quad (I-60)$$

waarin $H_1^2 = H_{ex}^2 + H_{dd}^2$. Een dergelijk verband tussen τ_{cr} en H kan ook uit (I-59) afgeleid worden. In de afleiding van (I-60) zijn functies geïntroduceerd analoog aan $F_M(t)$ uit (I-45) (\mathcal{H}_M is hierin door \mathcal{H}_K en \mathcal{H}_{ex} is in het algemeen door $\mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_{dd}$ vervangen). Voor deze functies is een Gaussische benadering gebruikt. Voor de systemen waarin de energieniveaus van één spin niet lineair afhankelijk zijn van H , merken Van Duyneveldt e.a.¹⁵⁾ op, dat in plaats van het verschil in uitwendig veld, $|H - H_0|$, in (I-60) beter het resterende energieverval bij $H \neq H_0$ tussen de overgangen gebruikt kan worden.

Daar de energieniveaus afhankelijk zijn van ϑ , de hoek tussen het uitwendig veld en de symmetrieas van het kristalveld, kunnen in eenkristallen anisotropie-effecten verwacht worden. Daarvoor zullen de verschillende velden H_0 , waarbij cross-relaxatie optreedt, echter minstens op afstanden H_1 van elkaar moeten liggen, daar anders de waargenomen relaxatie is samengesteld uit bijdragen van verschillende processen. Hoewel deze bijdragen afzonderlijk anisotroop zijn, kan verwacht worden dat het anisotropie-effect zal verminderen bij het optreden van verschillende processen bij dezelfde velden (hoofdstuk IV).

D Het verband met de resonantielijnbreedte

In de vorige paragrafen is het verband besproken tussen de (longitudinale) spin-spinrelaxatietijd en de microscopische parameters van het kristal. Enkele uitdrukkingen die daarbij ter sprake zijn gekomen, vertonen sterke overeenkomst met die welke voorkomen bij de afleiding van de lijnbreedte bij paramagnetische resonantie (van de kern- of de electronspin). Omdat bij de bespreking van de resultaten van de Cu^{2+} -zouten (hoofdstuk III) deze vergeleken kunnen worden met die van metingen van de lijnbreedte, wordt hier in het kort aangegeven voor welke grootheden vergelijkbare resultaten verwacht kunnen worden.

De zouten die in hoofdstuk III ter sprake komen, hebben een sterke exchange-wisselwerking ($\mathcal{H}_{\text{ex}} \gg \mathcal{H}_{\text{dd}}$). In dat geval is de breedte van de resonantielijns kleiner dan voor $\mathcal{H}_{\text{ex}} < \mathcal{H}_{\text{dd}}$ ('exchange narrowing') en heeft de lijn een Lorentz-vorm. De halve breedte op halve hoogte van het maximum van de absorptie is dan gelijk aan T_2^{-1} , waarin T_2 de transversale relaxatietijd is¹). Voor deze laatste kan een uitdrukking overeenkomstig (I-42) worden afgeleid^{5) 16)}:

$$\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{T_2} = \int_0^{\infty} \frac{\llbracket S_x, \mathcal{H}_{\text{dd}}(t) \rrbracket \llbracket \mathcal{H}_{\text{dd}}, S_x \rrbracket}{\hbar^2 \llbracket S_x^2 \rrbracket} dt. \quad (\text{I-61})$$

In plaats van \mathcal{H}_{II} komt hier de totale \mathcal{H}_{dd} , omdat $[S_x, \mathcal{H}_0] \neq 0$. Splitsing van \mathcal{H}_{dd} geeft nu drie bijdragen tot T_2^{-1} : een seculaire, afkomstig van \mathcal{H}_0 en twee niet-seculaire van $\mathcal{H}_{\pm 1}$ en $\mathcal{H}_{\pm 2}$. Uitwerking van (I-61) met behulp van de commutatierregels voor S_x met \mathcal{H}_M ($M = 0, \pm 1, \pm 2$) en door gebruik te maken van het feit dat \mathcal{H}_{ex} symmetrisch is in S_x^i, S_y^i en S_z^i (en S_x^j, S_y^j en S_z^j), leidt voor een poedervormig preparaat of één met een isotrope kristalstructuur tot:

$$T_2^{-1} = \frac{3}{2} J(0) + \frac{5}{2} J(\omega) + J(2\omega), \quad (\text{I-62})$$

waarin $J(\omega) = \tau_{s1}^{-1}(\omega)$ uit (I-44) en $\omega = \gamma H$, de Lamor-frequentie. Bovenstaande condities leiden er ook toe, dat hier geen onderscheid gemaakt hoeft te worden tussen $J_1(\omega) = \tau_{s1}^{-1}(\omega)$ en $J_2(2\omega) = \tau_{s2}^{-1}(2\omega)$. In deze benadering geldt dan ook voor τ_s :

$$\tau_s^{-1} = J(\omega) + 4J(2\omega). \quad (\text{I-63})$$

In reële kristallen moeten de verschillende J 's in het algemeen wel onderscheiden worden en zullen ook de factoren voor de diverse J 's verschillen van die uit (I-62) en (I-63).

Uit (I-62) blijkt een veldafhankelijkheid van de lijnbreedte. $J(0)$ geeft een veldonafhankelijke bijdrage, de zogenaamde seculaire breedte, de andere twee termen, de niet-seculaire breedte, zijn wel veldafhankelijk en naderen voor groot veld tot nul. De verhouding van de lijnbreedten in groot veld en voor $H = 0$ is de bekende verhouding $10/3$.

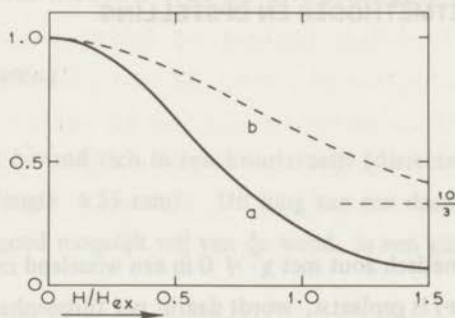


Fig. I-3: Verloop van de longitudinale en transversale relaxatietijd (lijnbreedte) als functie van het uitwendig veld voor een poedervormig preparaat en $\mathcal{H}_{ex} \gg \mathcal{H}_{dd}$.
 (a): $\tau_s(0)/\tau_s(H)$,
 (b): $\Delta\omega_{\frac{1}{2}}(H)/\Delta\omega_{\frac{1}{2}}(0)$.

Meestal wordt $J(\omega)$ benaderd door een Gauss-functie, aangepast aan de momenten op dezelfde wijze als in §2-B is beschreven. In dat geval vindt men voor poedervormige of symmetrische preparaten het in fig. I-3 geschetste verloop van τ_s^{-1} en $\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = T_2^{-1}$.

HOOFDSTUK II

MEETMETHODES EN OPSTELLING

Inleiding

Wanneer een paramagnetisch zout met $\chi'' \neq 0$ in een wisselend magnetisch veld (amplitude ΔH , frequentie ν) is geplaatst, wordt daarin per tijdseenheid een energie

$$E = \pi \nu (\Delta H)^2 \chi'' \quad (\text{II-1})$$

ontwikkeld (I-15). De methode om E calorimetrisch te meten en daaruit χ'' als functie van ν , het uitwendige magneetveld H en de temperatuur te bepalen, werd het eerst in 1936 door *Gorter*¹⁷⁾ toegepast. Sindsdien zijn door verschillende onderzoekers veranderingen in de opstelling aangebracht om deze geschikt te maken voor hun specifiek gebied van onderzoek.

De belangrijkste onderdelen zijn:

- A. Pompopstelling
- B. Cryogene apparatuur
- C. Elektromagneet
- D. Hoogfrequent zender
- E. Energiemeter.

In § 1 zullen achtereenvolgens deze vijf onderdelen besproken worden, waarbij wat uitvoeriger zal worden ingegaan op de tot nu toe steeds gebruikte manier van

energiemeting nl. met behulp van de gastermometer. Ook de metingen in dit proefschrift zijn, zij het gedeeltelijk geautomatiseerd, hiermee gedaan. Daarnaast werd de bruikbaarheid aangetoond van een methode waarbij de geabsorbeerde energie wordt gemeten door de hoeveelheid verdampte vloeistof bij constante druk te bepalen. Deze methode zal in §2 worden besproken. In §2-A worden de ervaringen met vloeibare waterstof beschreven, waarna in §2-B de mogelijkheden voor vloeibaar helium worden bekeken.

§1 NADERE BESCHRIJVING VAN DE ONDERDELEN VAN DE OPSTELLING

A De pompstelling

Het preparaat bevond zich in een kwarts vaatje (diameter uitwendig 8,0 mm, inwendig 6,5 mm, lengte ± 55 mm). Dit hing aan een daaraan vastgesmolten kwartscapillair, zo goed mogelijk vrij van de wand, in een glazen buis (fig. II-1, E).

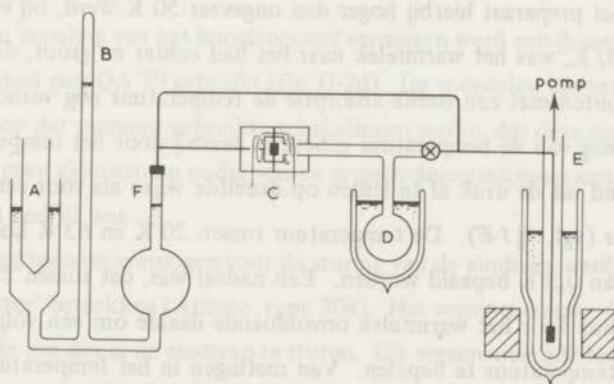


Fig. II-1

Schematische voorstelling van de gastermometer.

- A: Verdringer om de kwikmeniscus bij F in te stellen;
- B: Manometer om de absolute druk te meten (katetometeraflezing);
- C: Drukomezter;
- D: Bol met gas onder constante druk;
- E: Glazen buis, waarin het preparaat aan een kwartscapillair hangt;
- F: Expansieruimte bij verdampingsmethode.

Deze buis was aan de onderkant gesloten en bovenaan werd eraan gepompt om goede thermische isolatie mogelijk te maken. Een druk van 10^{-6} mmHg, die werd bereikt met behulp van een roterende voorpomp en een oliediffusiepompe (Edwards, F 203), bleek in het algemeen ruim voldoende. Na opwarming in het wisselveld kon het preparaat weer op badtemperatuur gebracht worden door, via de pompbuis, een kleine hoeveelheid heliumgas in te laten, waarvan de druk lager dan 1 mmHg geschat werd.

B De cryogene apparatuur

Deze was berekend op vloeibare waterstof, stikstof of zuurstof. De meeste metingen zijn gedaan met vloeibare waterstof onder atmosferische druk, dus bij 20,4 K. De mogelijkheid bestond door middel van pompen aan het waterstofbad ook tussen 14 K en 20 K te meten. Door reduceren van de druk boven een stikstofbad kon het temperatuurgebied van 63 K tot 78 K worden bereikt. Tussen 20 K en 63 K kon door isoleren en opwarmen van het preparaat ook gemeten worden. Wanneer de temperatuur van het preparaat hierbij hoger dan ongeveer 50 K werd, bij een badtemperatuur van 20 K, was het warmtelek naar het bad echter zo groot, dat alleen in het geval van zouten met een sterke absorptie de temperatuur nog verhoogd kon worden. De bepaling van de temperatuur gebeurde daarbij door het temperatuurverschil met het bad uit de druk af te leiden op dezelfde wijze als voor een meting bij badtemperatuur (vgl. §1-E). De temperatuur tussen 20 K en 63 K kon zo met een onzekerheid van 0,3 K bepaald worden. Een nadeel was, dat tussen 25 K en 40 K de temperatuur door het warmtelek onvoldoende daalde om een volgend meetpunt bij dezelfde temperatuur te bepalen. Van metingen in het temperatuurgebied tussen 20 K en 63 K is slechts een enkele maal gebruik gemaakt, daar de meeste van de onderzochte verschijnselen onafhankelijk van de temperatuur zijn.

C Het constante magneetveld

Dit werd verkregen met behulp van een 4-inch elektromagneet, type A van Newport Instruments, welke maximaal een veld van 7 kOe kon leveren bij de ge-

bruikte poolschoenafstand van 58 mm. De veldsterkte werd bepaald uit de stroom door de magneet. Deze werd geijkt met behulp van proton-resonantie voor velden groter dan 400 Oe. Voor velden kleiner dan 400 Oe kon de ijkcurve lineair ge-extrapoléerd worden uit het verloop tussen 400 Oe en 2 kOe, daar pas voor velden groter dan 2 kOe verzadiging van de kern optrad.

Voor de metingen in dit proefschrift was het niet nodig hoge eisen aan de homogeniteit van het magneetveld te stellen. In verband met de nauwkeurigheid van de andere grootheden was de door de fabrikant opgegeven homogeniteit (10^{-3} % over 2 cm bij 25 mm poolschoenafstand) ruim voldoende.

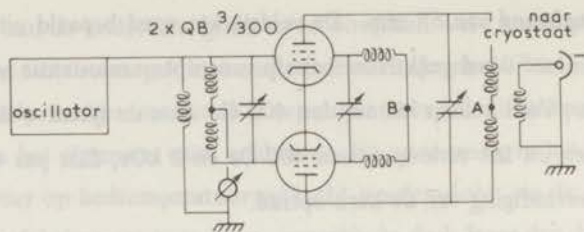
D De hoogfrequent zender

Aanvankelijk werd gebruik gemaakt van de zender en het lechersysteem zoals die door *Verstelle*¹⁸⁾ zijn beschreven, aangevuld met een stabilisatieschakeling voor de spanning over het lechersysteem (fig. II-2c). Later zijn de hierna volgende vereenvoudigingen aangebracht.

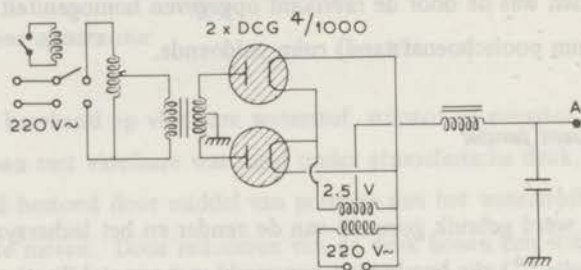
Voor de bepaling van het hoogfrequent vermogen werd een detectieschakeling met een matched pair OA 79 gebruikt (fig. II-2d). De voordelen hiervan ten opzichte van de tot op dat moment gebruikte schakelingen waren, dat deze compacter te bouwen was, geen gloeistroom nodig was en er geen detectiestroom optrad als de zender niet in bedrijf was.

Het hoogfrequent vermogen voor de sturing van de eindtrap werd van een 'power oscillator' betrokken (Airmec type 304). Het vermogen ervan (2-3 Watt) was juist voldoende om direct de eindtrap te sturen. Dit vereenvoudigde het afstemmen van de zender aanzienlijk. Een overzicht van deze apparatuur is gegeven in fig. II-2.

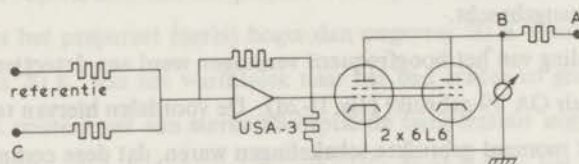
Bovengenoemd lechersysteem had een aantal nadelen, waarvan de belangrijkste het optreden van gasontladingen in het vacuum van de glazen buis was. Door de toepassing van een coaxiaal systeem als getekend in fig. II-3 kon dit ondervangen worden. Dit systeem bestond uit twee coaxiale nieuw-zilveren buizen, waarvan de buitenste aan de onderkant gesloten was. Aande onderzijde van de binnenbuis werd twee maal een kwart van de omtrek over een lengte van 7 cm weggefreesd. Van de



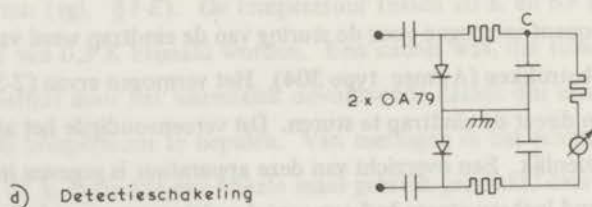
a) Eindversterker



b) Gelijkspanningsvoeding voor 2 kV, 0,5 Amp.



c) Stabilisatieschakeling



d) Detectieschakeling

Fig. II-2

Schema van de zender en de detectieschakeling.

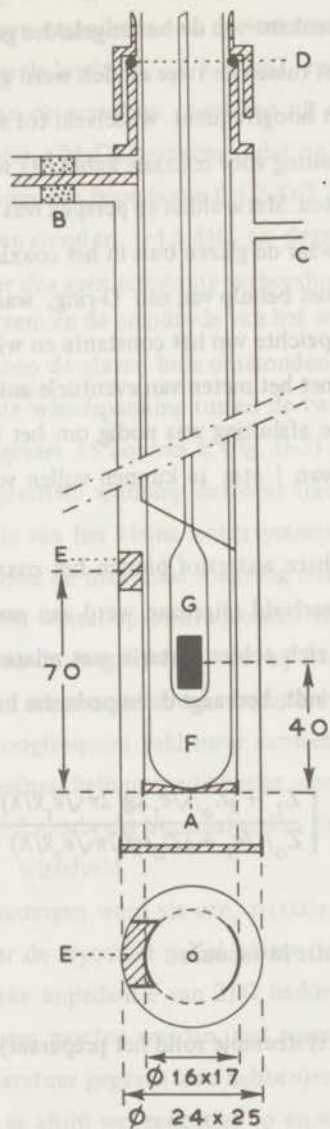


Fig. II-3

Doorsnede van het coaxiale systeem met glazen buis (F) en preparaatouder (G). Zie voor verdere beschrijving de tekst op pagina 33 en 36.

twee overblijvende einden werd er een van de binnengeleider losgezaagd en door een messing blokje (E) aan de binnenkant van de buitengeleider gesoldeerd. Met behulp van een messing plaatje (A), dat tussen de twee einden werd gesoldeerd, ontstond een klein lechersysteem, waarin het hoogfrequent wisselveld tot stand kwam. Aan de bovenkant bevond zich een aansluiting voor coaxiale kabel (B), waarmee het systeem op de zender kon worden aangesloten. Met araldiet en perspex was hier een vacuumdichte afsluiting gemaakt. De plaats waar de glazen buis in het coaxiale systeem kwam (D), werd vacuumdicht afgesloten met behulp van een O-ring, waardoor de buis met het preparaat draaibaar bleef ten opzichte van het constante en wisselende magneetveld. Dit was belangrijk in verband met het meten van eventuele anisotropie-effecten in eenkristallen. De vacuumdichte afsluiting was nodig om het inwendige van het coaxiale systeem met heliumgas van 1 atm te kunnen vullen voor een goed thermisch contact met het bad.

Het was beter geen vloeibare waterstof binnen het coaxiale systeem te laten, omdat bij de ijking van het wisselveld uitgegaan werd van een constante impedantie van het systeem. Wanneer zich echter materie met relatieve dielektrische constante ϵ_r tussen de buizen bevindt, bedraagt de impedantie in een punt S van het systeem:

$$Z_S = \frac{Z_o}{\sqrt{\epsilon_r}} \left[\frac{Z_L + jZ_o/\sqrt{\epsilon_r} \cdot \text{tg}(2\pi\sqrt{\epsilon_r}l/\lambda)}{Z_o/\sqrt{\epsilon_r} + jZ_L \text{tg}(2\pi\sqrt{\epsilon_r}l/\lambda)} \right].$$

Hierin zijn:

Z_o : karakteristieke impedantie in vacuüm

λ : golflengte in vacuüm

Z_L : belasting (i.c. het lechersysteemje rond het preparaat)

l : afstand van S tot Z_L .

Het systeem is hierbij verliesvrij beschouwd. Voor de lage frequenties, ongeveer 10 MHz, zou de aanwezigheid van vloeibare waterstof met $\epsilon_r = 1,23$ weinig hebben uitgemaakt voor de impedantie. Bij die frequenties was namelijk $\text{tg}(2\pi\sqrt{\epsilon_r}l/\lambda) \approx 2\pi\sqrt{\epsilon_r}l/\lambda \ll 1$ en

$Z_L \approx Z_0$, zodat $Z_S \approx Z_L$. Voor de hogere frequenties kon de aanwezigheid van waterstof de impedantie doen veranderen, als de waterstofmeniscus tijdens de metingen daalde. Bij 100 MHz was de hoek $2\pi\sqrt{\epsilon_r}\ell/\lambda \approx \pi/2$ en veranderde $\text{tg}(2\pi\sqrt{\epsilon_r}\ell/\lambda)$ dus sterk met de hoogte van de meniscus: men kan uit de zelfinductie ($0,1 \mu\text{H}$) en de karakteristieke impedantie (21Ω) berekenen, dat op een afstand van 75 cm van het lechersysteem de complexe impedantie $(-j,2,4)\Omega$ bedroeg, als de waterstofspiegel op 50 cm daar boven stond en $(-j,3,8)\Omega$ als deze 20 cm gezakt was. Onder deze omstandigheden zou er dus geen constante verhouding bestaan hebben tussen de spanning bovenaan het systeem en de amplitude van het wisselveld.

Bij goed vacuum binnen de glazen buis ontstonden daarin nu geen gasontladingen meer. De hoogfrequente wisselspanning tussen de twee geleiders was voor $\nu = 100 \text{ MHz}$ maximaal op ongeveer 15 cm van E (fig. II-3) en stond dus niet over de geëvacueerde ruimte. De grootste spanning daarover trad op bij E en bleef dus laag door de geringe zelfinductie van het kleine lechersysteem ($0,1 \mu\text{H}$). Bij het eerder gebruikte lechersysteem stond de maximale spanning ook over de glazen buis. De gasontladingen traden hierbij vooral op bij frequenties hoger dan 90 MHz. De coaxiale constructie opende zo de mogelijkheid ook bij frequenties hoger dan 90 MHz te gaan meten. Tevens kon nu een verzilverde cryostaat gebruikt worden, omdat buiten het systeem geen hoogfrequent veld meer aanwezig was. Voor uitbreiding naar temperaturen van vloeibaar helium was dit beslist noodzakelijk. Om dezelfde reden had de omgeving (bij voorbeeld bij draaien van de magneet) nu geen invloed meer op de ijking van het wisselveld.

Het hoogfrequent vermogen werd via een coaxiale kabel met karakteristieke impedantie van 50Ω naar de cryostaat geleid. Daar de twee coaxiale buizen in de cryostaat een karakteristieke impedantie van 21Ω hadden (voor 50Ω had de diameter van de buitenste buis 40 mm moeten worden, wat weer moeilijkheden met de afmetingen van de overige apparatuur gegeven zou hebben) en de belasting afhankelijk was van de frequentie, traden er altijd wel reflecties op en was er een staande-golfpatroon in de coaxiale leiding aanwezig. De kabellengte werd voor een aantal vaste frequenties zo bepaald, dat de hoogfrequente spanning, gemeten met een detectieschakeling die bestond uit de helft van de schakeling uit fig. II-2d, bij B (fig. II-3) maximaal was. Zoals in het voorgaande reeds is uiteengezet, was de impedantie op dit punt bij een vaste frequentie constant, zodat er voor iedere frequentie een constante

verhouding bestond tussen de spanning die de detectieschakeling aangaf en de stroom door het lechersysteem en dus ΔH . Deze verhouding werd voor een aantal vaste frequenties bepaald door E van een preparaat $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ te meten. Hiervan is $\chi''(\nu)$ bekend uit metingen van *Locher en Gorter*¹⁹⁾ en *Verstelle*¹⁸⁾. De daaruit gevonden amplitude van het wisselveld als functie van de detectiestroom staat voor drie frequenties in fig. II-4 uitgezet.

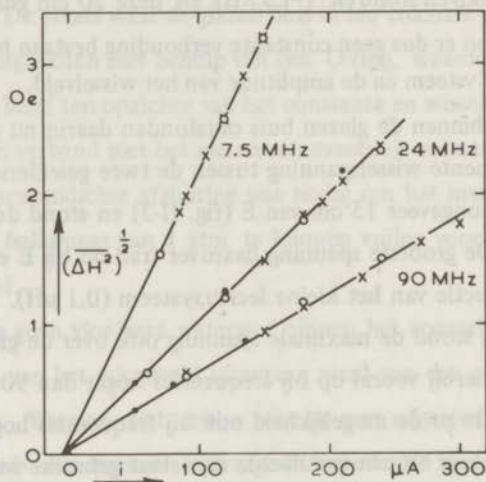


Fig. II-4

IJkgrafiek van het hoogfrequente wisselveld. Uitgezet is $(\overline{\Delta H^2})^{1/2}$, waarin het gemiddelde is genomen over de ruimte die het ijkzout ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) inneemt, als functie van de stroom van de detectieschakeling (i).

- : oktober 1966, $T = 20,4 \text{ K}$;
- × : april 1967, $T = 20,4 \text{ K}$;
- : april 1967, $T = 15,1 \text{ K}$.

Daar de geabsorbeerde energie evenredig is met $(\Delta H)^2$, en ΔH afhankelijk was van de afstand tot de afsluiting van het lechersysteem, werd een waarde voor $(\Delta H)^2$ gevonden die het gemiddelde was over de ruimte die het preparaat innam, $(\overline{\Delta H})^2$.

Het verloop van ΔH als functie van de plaats in het lechersysteem blijkt uit fig. II-5. Hiervoor zijn ijkingen gedaan met een kort preparaat op verschillende afstanden van de afsluiting. Bij de metingen en ijkingen is er steeds voor gezorgd, dat het midden van een preparaat 4 cm van de afsluiting verwijderd was.

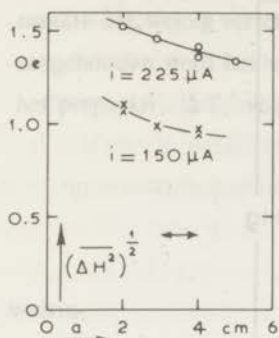


Fig. II-5
Afhankelijkheid van $(\Delta H^2)^{1/2}$ van de afstand (a) tot de onderkant van het lechersysteem voor twee verschillende vermogens en $\nu = 90$ MHz.

← : plaats en afmeting van het preparaat.

E Het gebruik van de gasthermometer

Het kwarts vaatje met het preparaat diende tevens als reservoir voor de gasthermometer. Het werd gevuld met heliumgas onder een druk van ongeveer 1 atm. Via het aangesmolten kwartscapillair en een staalcapillair was het vaatje met de ruimte verbonden waarin de druk werd gemeten (fig. II-1). Aanvankelijk werd de druk als functie van de tijd gemeten met behulp van een kwikmanometer en een kathetometer. Later dienden deze alleen nog om de absolute druk te bepalen en werd het relatieve drukverloop tijdens een meting met een drukomzetter opgenomen (S.E. Laboratories, type SE150). Hierin werd een stukje ferriet, dat op een membraan was bevestigd, bij variatie van de druk in of uit twee spoeltjes bewogen. Deze spoeltjes maakten deel uit van een brug van Wheatstone, die door drukveranderingen dus uit evenwicht gebracht werd. Het signaal van de brug (3 kHz) werd gelijkgericht en op een zelfregistrerende potentiometer schrijver (Philips PR 2210 U) aangesloten, waardoor voor-, stook- en naperiode onmiddellijk zichtbaar waren (fig. II-6). Met behulp van de kwikmanometer en kathetometer kon de uitslag van de schrijver direct in mmHg worden geïjkt. De meest gebruikte gevoeligheid was die waarbij een drukverschil van 1 mmHg een uitslag van 10 mm op de schrijver veroorzaakte. De gebruikte drukomzetter kon drukverschillen tot 35 mmHg verwerken.

De te meten druk werd vergeleken met die in het volume D (fig. II-1), welke zo goed mogelijk constant werd gehouden door D in een dubbelwandig vacuumglas gevuld met water van kamertemperatuur te plaatsen. De temperatuur van D bleef

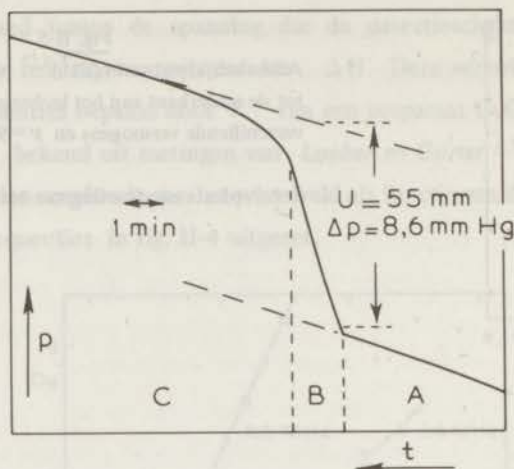


Fig. II-6

Voor-, stook- en naperiode, zoals die door de schrijver werden geregistreerd.

Zout: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $T = 20,4 \text{ K}$; $\Delta T = 0,263 \text{ K}$.

daardoor tijdens een meting, die 10 à 15 minuten duurde, binnen $0,1^\circ\text{C}$ constant. Door deze temperatuurverandering kon de vergelijkingsdruk zich weliswaar maximaal $0,25 \text{ mmHg}$ wijzigen, maar dat verloop was geleidelijk, zodat het grotendeels door de extrapolatie van voor- en naperiode gecorrigeerd werd. Door de drukverhoging tijdens het stoken steeg ook de vergelijkingsdruk ten gevolge van de verplaatsing van het membraan van de drukomzetter. Deze volumeverandering was volgens de fabrikant maximaal ongeveer $0,1 \text{ cm}^3$. Bij een inhoud van 100 cm^3 van het volume D was dan de werkelijke drukverhoging steeds 2% hoger dan die welke werd gemeten. De drukverlaging in het thermometergas ten gevolge van de membraambeweging bedroeg slechts $0,1\%$ bij metingen in het waterstofgebied. Daar de in het vervolg nog te beschrijven onzekerheid in de warmtecapaciteit veel groter was en de systematische fouten ten gevolge van de membraanverplaatsing bij de ijking van het wisselveld en de metingen in dezelfde richting optraden, werd voor bovengenoemde afwijkingen van het ideale gedrag geen correctie toegepast.

De uitwerking van een meetpunt gebeurde door voor- en naperiode lineair te extrapoleren (fig. II-6). Daar deze extrapolaties meestal ongeveer evenwijdig waren,

maakte het weinig verschil uit op welk tijdstip het drukverschil werd opgemeten; aangehouden werd het midden van de stookperiode. De temperatuurstijging van het preparaat, ΔT , volgde uit:

$$\frac{\Delta T}{T_{\ell}} = \frac{\Delta P}{P} \left[1 + \frac{T_{\ell}}{T_k} \cdot \frac{V_k}{V_{\ell}} \right], \quad (\text{II-2})$$

waarin

T_{ℓ} = temperatuur in de cryostaat in K

V_{ℓ} = volume op T_{ℓ}

T_k = kamertemperatuur in K

V_k = volume op T_k .

Met behulp van de warmtecapaciteit van het preparaat waren dan E en daaruit $\chi''(\nu, H)$ te berekenen volgens (II-1).

De warmtecapaciteit was helaas vaak onzeker, doordat die van het te meten zout niet bekend was. In dat geval werd de waarde gebruikt die gevonden werd op grond van een schatting uitgaande van verwante zouten met bekende soortelijke warmte (bij temperaturen van vloeibare waterstof draagt in hoofdzaak het rooster bij tot de soortelijke warmte van het zout). De soortelijke warmte van kwarts werd bij 20 K $2,5 \cdot 10^5 \text{ erg.K}^{-1} \cdot \text{gram}^{-1}$ en bij 15 K $1,2 \cdot 10^5 \text{ erg.K}^{-1} \cdot \text{gram}^{-1}$ genomen. Om de hoeveelheid mee te tellen kwarts en heliumgas vast te leggen werd het gedeelte tot de aanzet van het capillair aan het preparaatvaatje meegerekend. De warmtecapaciteit van het kwarts was dan ongeveer gelijk aan die van het zout, en het He-gas droeg ongeveer 0,1 deel bij tot de totale warmtecapaciteit. Doordat de ijking van het hoogfrequente veld onder dezelfde omstandigheden plaatsvond, werd een mogelijke fout gedeeltelijk gecompenseerd door eenzelfde fout in de ijking. Bovendien was voor het relatieve verloop van χ'' als functie van ν en H voor hetzelfde preparaat de warmtecapaciteit niet van belang. Derhalve had die ook geen invloed op de meting van de relaxatietijd als het maximum van de absorptiekromme in het bestreken frequentiegebied lag.

De door Verstelle¹⁸⁾ gegeven discussie van de fout in χ'' is ook op de hier beschreven opstelling van toepassing. Daarom wordt hier volstaan met het resultaat: de fout in de absolute grootte van χ'' , voornamelijk ten gevolge van de on-

zekerheid in de warmtecapaciteit, kon 20% bedragen; voor eenzelfde preparaat was de fout in de relatieve grootte van χ'' ongeveer 3%. In aansluiting daarop kan een schatting van de gevoeligheid van de apparatuur worden gemaakt. Voor bovengenoemde nauwkeurigheid moest Δp (II-2) minstens 1 mmHg bedragen. Bij $p \approx 1$ atm was $\Delta T \approx 3 \cdot 10^{-2}$ K. Voor een $C_{\text{tot}} \approx 10^6$ erg/K en maximaal stookvermogen ($(\Delta H)^2 \nu \approx 10^8 \text{ Oe}^2/\text{s}$, $t = 300\text{s}$) leidt dit tot de conclusie dat $\chi'' \geq 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{preparaat}$ moest zijn om bovengenoemde nauwkeurigheid te kunnen benaderen.

Tenslotte dient nog opgemerkt te worden, dat niet alleen opwarming plaats vond door het te meten effect, maar ook door dielektrische verliezen in zout en kwarts (kwarts werd gebruikt om deze opwarming zo klein mogelijk te houden). Deze opwarming kon gemeten worden door het wisselveld loodrecht op het constante magneetveld in te stellen en dit laatste een zo groot mogelijke waarde te geven. Er werd dan vrijwel uitsluitend opwarming door deze verliezen gemeten. De magnetische absorptie in de staart van de bij veel hogere frequentie gelegen resonantielijnen kon dan verwaarloosd worden.

§2 MEETMETHODE MET HET VERDAMPEN VAN VLOEISTOF

Zoals in §1-E van dit hoofdstuk is uiteengezet, was de warmtecapaciteit van het preparaat de belangrijkste bron van onzekerheid omtrent de absolute grootte van χ'' . Tevens deed zich de moeilijkheid voor dat nabij fase-overgangen in een temperatuurverschil van 0,2 - 0,4 K, dat door de absorptie werd veroorzaakt, de soortelijke warmte van het zout vaak sterk verandert. Dit leidde ertoe een methode te beproeven, waarbij wat vloeistof in het preparaatvatje gecondenseerd werd en door energietoevoer gedeeltelijk verdampt onder constante druk. De temperatuur bleef dan gelijk en alleen de verdampingswarmte van de gebruikte vloeistof (waterstof of helium) was dan van belang voor de berekening van de energietoevoer. Deze verdampingswarmten zijn voldoende nauwkeurig bekend ²⁰).

A Metingen met behulp van het verdampen van waterstof

De apparatuur zoals die in §1 van dit hoofdstuk is beschreven, kon in vrijwel ongewijzigde vorm gebruikt worden voor het meten van de energieabsorptie met behulp van het verdampen van vloeibare waterstof. De verdampte hoeveelheid waterstof werd bepaald door bij F (fig. II-1) met de kathetometer te meten welk volume het verdampte gas bij kamertemperatuur innam. Daartoe werden voor een meetpunt weer een voor-, stook- en naperiode opgenomen, waarbij de hoogte van de kwikmeniscus bij F als functie van de tijd werd weergegeven. Deze werd met behulp van een verdringer (A, fig. II-1) met de hand verplaatst, tijdens welke handeling de druk (door de drukomzetter weergegeven op de schrijver) zo goed mogelijk constant werd gehouden (fig. II-7).

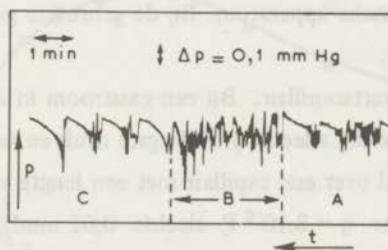


Fig. II-7

Registratie van de druk over de drukomzetter bij een meting met de verdampingsmethode.

Zout: $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $T=18,0\text{ K}$; $\nu=24\text{ MHz}$.

Door extrapolatie van voor- en naperiode kon het volume van het verdampte gas bepaald worden, waaruit de geabsorbeerde energie en dus χ'' volgde. De energie benodigd voor het opwarmen van het gas tot kamertemperatuur werd aan de omgeving onttrokken.

Beslissend voor het slagen van het experiment was, of de druk voldoende constant gehouden kon worden tijdens het meten. Een variatie in de druk betekende immers een temperatuurverandering van het vaatje met vloeistof en preparaat.

Door de gecondenseerde vloeistof was echter de warmtecapaciteit vrij groot en zou

door temperatuurverandering een aanzienlijke onzekerheid in de geabsorbeerde energie zijn opgetreden. Een ruwe berekening moge dit illustreren.

Bij $0,5 \text{ cm}^3$ vloeibare waterstof was de totale warmtecapaciteit $C_{\text{tot}} \approx 3 \cdot 10^6$ erg/K. Bij 20 K geldt voor de dampspanningslijn $dp/dT = 210 \text{ mmHg/K}$, zodat $dp/dE = 7 \cdot 10^{-5} \text{ mmHg/erg}$. Bij een gemiddelde waarde voor de geabsorbeerde energie van $3 \cdot 10^5$ erg, moest dus de druk binnen $0,4 \text{ mmHg}$ constant worden gehouden om de fout in χ'' kleiner dan 2% te doen zijn. Uit fig. II-7 blijkt dat een drukverschil tussen het begin en einde van een meting van minder dan $0,1 \text{ mmHg}$ mogelijk was. De volgende factoren konden echter ook fouten van meer systematische aard in de druk veroorzaken:

1. Verloop van de vergelijkingsdruk in D (fig. II-1). Het membraan verplaatste zich nu niet, dus alleen de temperatuurverandering had invloed. Deze was zeker kleiner dan $0,1^\circ\text{C}$, zodat $\Delta p < 0,25 \text{ mmHg}$ bleef bij de hoogste druk van 800 mmHg .
2. Verloop in de elektronische apparatuur. Bij de gebruikte gevoeligheden werd dit nooit geconstateerd.
3. Drukverval over het kwartscapillair. Bij een gasstroom in de voor- en naperiode van $10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$, welke alleen bij de laagste druk en temperatuur voorkwam, is het drukverval over een capillair met een lengte van 100 cm en een straal van $0,03 \text{ cm}$ voor $\eta = 8 \cdot 10^{-5} \text{ P}$ slechts $0,02 \text{ mmHg}$. Hier hoefde dus geen rekening mee gehouden te worden.

Door deze factoren was de fout in de druk dus kleiner dan $0,4 \text{ mmHg}$ en er kon aan de in het voorgaande gestelde eis van voldoende constante druk worden voldaan.

Bij lagere temperaturen in het waterstofgebied is dp/dT kleiner (50 mmHg/K bij 15 K), dus ook dp/dE , zodat daar strengere eisen voor het constant zijn van p golden. Aangezien bij deze temperatuur de belangrijkste foutenbron, verloop van de vergelijkingsdruk, ook veel kleiner was, bleef aan deze eis voldaan.

Een moeilijkheid deed zich voor, wanneer normale waterstof (75% ortho- en 25% para-) voor condensatie werd gebruikt. Als $0,5 \text{ cm}^3$ vloeibare waterstof in het preparaatvatje aanwezig was, werd van de pas gecondenseerde orthowaterstof $4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/min}$ omgezet in parawaterstof (tijd constante $\pm 50 \text{ uur}^{21}$), waarbij ongeveer $5 \cdot 10^4 \text{ erg/min}$ vrij kwam (omzettingswarmte = $13 \cdot 10^9 \text{ erg/mol}^{21}$).

Dit was belangrijk meer dan de gebruikelijke energietoevoer door het warmtelek tijdens de voorperiode ($6 \cdot 10^3$ erg/min) en voor zouten met geringe absorptie zelfs van de grootte van de energieabsorptie tijdens de stookperiode. Daarom werd de normale waterstof met behulp van het apparaat dat ook door Durieux²²⁾ en Ter Harmse²⁰⁾ is gebruikt en welwillend ter beschikking werd gesteld, omgezet in evenwichtswaterstof (nagenoeg 100% parawaterstof). Na een meetdag moest weer nieuwe evenwichtswaterstof worden gebruikt, omdat er dan reeds te veel orto-waterstof was gevormd om nog te kunnen meten. Een prettige bijkomstigheid van de metingen met vloeistof was het feit dat het evenwicht in het preparaatvatje al binnen een halve minuut was bereikt, terwijl dat bij de gasthermometer wel 5 minuten duurde.

Een voorbeeld van een meting die op deze wijze is verricht, is in fig. II-8 weergegeven, waarin het resultaat vergeleken wordt met de metingen aan het zelfde zout met behulp van de gasthermometer.

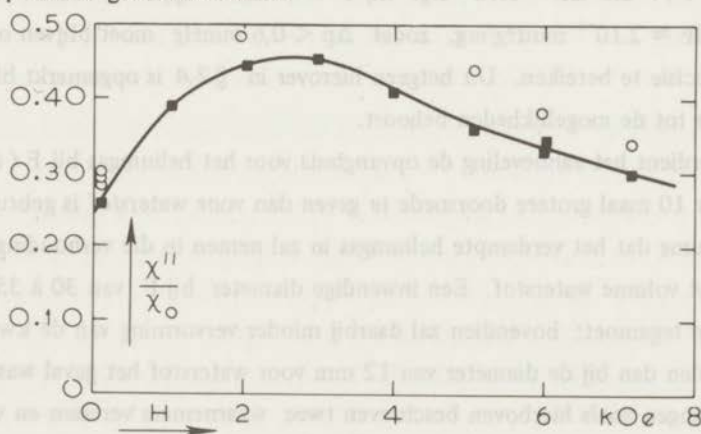


Fig. II-8

Meetresultaten van een meting met de gasthermometer (■) en met de verdampingsmethode (○).

Zout: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $T = 20,4$ K; $\nu = 48$ MHz.

De systematisch hogere waarden van χ'' voor de verdampingsmethode zijn naar alle waarschijnlijkheid te wijten aan het niet voldoende nauwkeurig bekend zijn van de doorsnede van de opvangbuis bij F (fig. II-1) en de vervorming van de kwikmeniscus. Deze was platter aan het einde van een meting, zodat het gemeten volume van het verdampte gas, berekend uit het hoogteverschil van de meniscus, te groot was en een te grote waarde voor χ'' gaf.

B Mogelijkheden van de verdampingsmethode met vloeibaar helium

Metingen met vloeibaar helium als de te verdampen vloeistof konden nog niet worden gedaan, daar de cryostaat hiervoor niet gebouwd was. Een berekening als in §2-A van dit hoofdstuk voor waterstof is uitgevoerd, doet echter vermoeden, dat zeker boven het λ -punt geen bijzondere moeilijkheden zijn te verwachten. Immers $0,5 \text{ cm}^3$ vloeibaar helium heeft een $C_{\text{tot}} \approx 3 \cdot 10^6 \text{ erg/K}$. Daar het warmtelek wordt bepaald door het temperatuurverschil tussen de omgeving en het preparaat, zal dit ongeveer gelijk zijn aan dat bij het gebruik van waterstof. Om nu dezelfde gunstige verhouding tussen de opwarming tijdens de voor- en naperiode en stookperiode te krijgen, zal dus weer ongeveer $3 \cdot 10^5 \text{ erg}$ geabsorbeerd moeten worden tijdens het stoken. De fout in χ'' door variatie van de druk blijft dan kleiner dan 1% als $\Delta E = 3 \cdot 10^3 \text{ erg}$. Bij $T = 4,2 \text{ K}$ is $dp/dT = 600 \text{ mmHg/K}$ en dus $dp/dE \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ mmHg/erg}$, zodat $\Delta p < 0,6 \text{ mmHg}$ moet blijven om de gewenste precisie te bereiken. Uit hetgeen hierover in §2-A is opgemerkt blijkt dat dit zeker tot de mogelijkheden behoort.

Wel verdient het aanbeveling de opvangbuis voor het heliumgas bij F (fig.II-1) een ongeveer 10 maal grotere doorsnede te geven dan voor waterstof is gebruikt, daar het volume dat het verdampte heliumgas in zal nemen in die verhouding groter is dan het volume waterstof. Een inwendige diameter bij F van 30 à 35 mm komt hieraan tegemoet; bovendien zal daarbij minder vervorming van de kwikmeniscus optreden dan bij de diameter van 12 mm voor waterstof het geval was. Daar de metingen zoals hierboven beschreven twee waarnemers vereisen en voor beide zeer inspannend zijn, is een automatische regeling van de kwikmeniscus aan te bevelen. Een door het signaal van de drukomzetter gestuurde elektromotor die de verdringer aandrijft, lijkt hiervoor de aangewezen weg.

Bij lagere temperaturen worden de grenzen waartussen de druk mag variëren nauwer, doordat dp/dT dan kleiner is. Zoals ook reeds in §2-A is uiteengezet, neemt de belangrijkste foutenbron (verandering van de vergelijkingsdruk) dan ook in betekenis af. Zo nodig is de fout hierdoor kleiner te maken met behulp van een thermostaat of smeltend ijs. Hoewel de nauwkeurigheid minder wordt bij lagere temperatuur, zal tot aan het λ -punt op de hierboven beschreven wijze gemeten kunnen worden.

Rond en beneden het λ -punt lijkt deze methode vooralsnog niet bruikbaar, daar dp/dT dan zeer klein is, terwijl C_{tot} van dezelfde orde van grootte als boven het λ -punt is. De druk kan dan niet voldoende constant gehouden worden om grote onzekerheden in χ'' te vermijden.

Het film-effect en de grote warmtegeleiding van HeII zullen een grotere warmtetoevoer kunnen veroorzaken, terwijl het niet duidelijk is of kwarts het superfluïde HeII niet doorlaat. Gasvormig helium lekt uit het kwartscapillair, waardoor het gebruik van ^3He , waarmee een aantal hierboven genoemde bezwaren geheel of gedeeltelijk zouden worden opgeheven, een kostbare zaak zou kunnen worden.

HOOFDSTUK III

METINGEN AAN ENKELE Cu^{2+} -ZOUTEN MET STERKE EXCHANGEWISSELWERKING

Inleiding

Veel theoretische beschouwingen omtrent spin-spinrelaxatie beperken zich tot systemen van equivalente ionen met $S = \frac{1}{2}$ en isotrope g-waarden. Aan deze voorwaarden wordt het best voldaan door gehydrateerde zouten met Cu^{2+} als paramagnetisch ion. Daar het er bij de hier te beschrijven metingen om ging de relaxatietijd van het exponentiële proces te meten, zijn een aantal zouten geselecteerd waarin sterke exchangewisselwerking optreedt. Immers, als $\mathcal{H}_{\text{ex}} \gg \mathcal{H}_{\text{dd}}$ zal het deel van de susceptibiliteit dat bij het exponentiële proces is betrokken, vrijwel gelijk zijn aan χ_{ad} (I-52) en:

$$\frac{\chi_{\text{ad}}}{\chi_0} \approx \frac{b_{\text{ex}}}{b_{\text{ex}} + CH^2} \quad (\text{III-1})$$

Om de relaxatietijd uit $\chi''(\omega)$ voldoende nauwkeurig te kunnen bepalen met behulp van (I-12), zal volgens hetgeen in hoofdstuk II, § I-E over de gevoeligheid van de apparatuur is gezegd, $\chi_{\text{ad}}/\chi_0 > 5 \cdot 10^{-2}$ moeten zijn. Om de relaxatietijd tot in velden van 7 kOe (het maximaal bereikbare veld) te kunnen volgen, zal deze gemeten moeten worden in zouten met $(b_{\text{ex}}/C)^{\frac{1}{2}} > 1,5$ kOe.

Aan de eis dat er sterke exchangewisselwerking moet zijn, komen de volgende gehydrateerde zouten met Cu^{2+} als paramagnetisch ion ruimschoots tegemoet: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en

$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Van deze zouten zijn de kristallografische gegevens en exchange-constanten bekend, waardoor het mogelijk is numerieke waarden voor de theoretisch afgeleide uitdrukkingen te bepalen. Bovendien zijn van bijna al deze zouten op eenvoudige wijze eenkristallen met een gewicht van enkele grammen te kweken, zodat ook een eventuele anisotropie van de relaxatietijd door ons onderzocht kon worden.

Van overeenkomstige zouten is de spin-spinrelaxatietijd τ_s bepaald voor o.a. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1^8)¹⁹) en $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1^8)²³). Van $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zijn de exchangeconstanten met de (twee) naaste buren niet goed bekend (nog meer onzekerheid bestaat er omtrent de exchangewisselwerking met de volgende buren), zodat een nauwkeurige berekening van τ_s niet mogelijk is. Voor $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werd goede overeenstemming gevonden tussen de berekende en gemeten waarden. De exchangewisselwerking is in dit zout echter veel kleiner ($b_{\text{ex}}/C = 0,105 \text{ kOe}^2$) dan in de zouten die in dit hoofdstuk ter sprake komen (b_{ex}/C varieert daarvoor van 73 tot 3200 kOe^2). Een vergelijking is hierdoor mogelijk niet geoorloofd, hoewel genoemde theoretische beschouwingen op al deze zouten van toepassing zouden moeten zijn.

In dit hoofdstuk zullen de metingen in drie groepen besproken worden:

1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
2. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
3. $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Aan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -poeder is reeds door verscheidene onderzoekers (1^9)²⁴) de spin-spinabsorptie gemeten in velden tot 4 kOe . De door ons verrichte metingen tot 7 kOe toonden een niet verwachte veldafhankelijkheid van τ_s aan. Daaruit bleek dat alleen voor $H > 4 \text{ kOe}$ de waarde van τ_s overeenstemt met die welke berekend kan worden met behulp van de in hoofdstuk I besproken theorie voor het geval van 'weak coupling'. In § 1 zal aan deze metingen aandacht worden geschonken samen met die van $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dat ter vergelijking werd onderzocht. Het vermoeden bestond dat de onverwachte veldafhankelijkheid van τ_s wel eens te wijten zou kunnen zijn aan de ketenstructuur van de exchangewisselwerking. Deze speelt een meer uitgesproken rol in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ongepubliceerde metingen van *drs. H. Liefvering* (2^5)²⁵) wezen er reeds op dat ook hier in velden tot 4 kOe geen eenvoudige overeenstemming met de in hoofdstuk I geresumeerde theorie bestaat. Deze en aanvullende metingen aan hetzelfde zout worden in § 2 besproken. Tenslotte werden ter vergelijking nog enkele zouten met sterke en bekende exchangewisselwerking, maar zonder ketenstructuur, onderzocht, te weten:

$\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, waarvan de resultaten in § 3 ter sprake komen.

In § 4 worden enkele conclusies vermeld die uit de metingen getrokken kunnen worden. Tevens zullen daar de gevonden waarden voor τ_s vergeleken worden met de lijnbreedtes die bij metingen van de paramagnetische resonantie zijn gevonden.

§ 1: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ EN $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

A Enkele gegevens betreffende deze zouten.

Aan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zijn reeds eerder metingen van de spin-spinabsorptie verricht (¹⁹)²⁴). De daarbij gevonden spin-spinrelaxatietijden zijn aanzienlijk korter dan die welke uit de kristal- en exchangeconstanten berekend kunnen worden door deze constanten zonder meer in de theoretisch afgeleide formules te substitueren. Aangezien toen niets omtrent de spin-roosterrelaxatietijd (τ_r) bekend was, moest men er rekening mee houden dat dit proces de meetresultaten zou kunnen vertroebelen. Inmiddels is uit metingen van *De Vries*²³) komen vast te staan dat bij temperaturen van vloeibare waterstof $\tau_r > 5 \cdot 10^{-6}$ s is. Het spin-spinrelaxatieproces ($10^{-9} \text{ s} < \tau_s < 10^{-8}$ s) kan dus onafhankelijk van de spin-roosterrelaxatie waargenomen worden.

De isomorfe kristallen van $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ behoren tot het triklinische kristalstelsel. De eenheidscel wordt gekarakteriseerd door de constanten die in tabel III-I staan vermeld²⁶).

	a	b	c	α	β	γ
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6,141 Å	10,736 Å	5,986 Å	82° 16'	107° 26'	102° 40'
$\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6,225 Å	10,871 Å	6,081 Å	82° 14'	107° 6'	102° 45'

Tabel III-I: Afmetingen van de eenheidscel en de hoeken tussen de kristalassen in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Er bevinden zich twee niet-equivalente Cu^{2+} -ionen in de eenheidscel, op de plaatsen (0,0,0) en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. Deze verschillen o.a. wat betreft de richting van de as van de tetrago-

nale component uit het elektrische kristalveld (de belangrijkste bijdrage heeft kubische symmetrie en veroorzaakt geen verschil tussen de twee Cu^{2+} -ionen ²⁷), tengevolge waarvan de g-waarden voor beide ionen in een bepaalde richting in het algemeen niet gelijk zijn. Langs een tetragonale as is $g_{\parallel} = 2,47$ en in het vlak daar loodrecht op is $g_{\perp} = 2,06$. *Bagguley* en *Griffiths* ²⁷) geven de hoeken tussen de tetragonale assen L_2 en L_4 en de kristalassen, waaruit de g-waarden langs deze laatste te berekenen zijn (tabel III-2).

	a	b	c
$L_2(0,0,0)$	78°	130°	52°
$L_4(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	70°	41°	69°
g (0,0,0)	2,08	2,24	2,22
g $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	2,12	2,30	2,12

Tabel III-2: Richting van de assen van het tetragonale kristalveld ten opzichte van de kristalassen en de g-waarden langs de kristalassen voor $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Voor het selenaat zijn deze parameters gelijk aan die voor het sulfaat genomen. De statistische susceptibiliteit χ_0 voldoet tot 2K aan een Curie-Weisswet met een vrijwel isotrope Θ . Voor het sulfaat is $\Theta = -0,60(\pm 0,05)$ K en voor het selenaat is $\Theta = -0,46(\pm 0,05)$ K²⁸).

Uit metingen van *Miedema* e.a. ²⁹) en *Wittekoek* e.a. ³⁰) kon besloten worden tot het bestaan van een exchange-wisselwerking die voornamelijk optreedt tussen de naaste burens van de (0,0,0)-ionen langs de kristallografische a-as (lineaire-ketenstructuur). Deze wisselwerking heeft een anti-ferromagnetisch teken en de sterkte ervan wordt gegeven door $|J|/k = 1,3-1,6$ K voor het sulfaat en $|J|/k = 0,80$ K voor het selenaat ²⁸)²⁹)³⁰). Tussen de $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ -ionen onderling en tussen de $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ - en (0,0,0)-ionen wordt ook wel het bestaan van een exchange-wisselwerking aangenomen ²⁶)²⁷), die echter veel zwakker is ($|J|/k \approx 0,1$ K).

Tenslotte is het voor de bepaling van de absolute grootte van χ'' volgens de door ons gebruikte methode, nodig de soortelijke warmte te kennen. Deze werd voor $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ontleend aan *Duyckaerts* ³¹): $c_v = 4,15 \cdot 10^5$ erg.gr.⁻¹K⁻¹ bij 20,5 K. Voor het selenaat werd dezelfde waarde gebruikt.

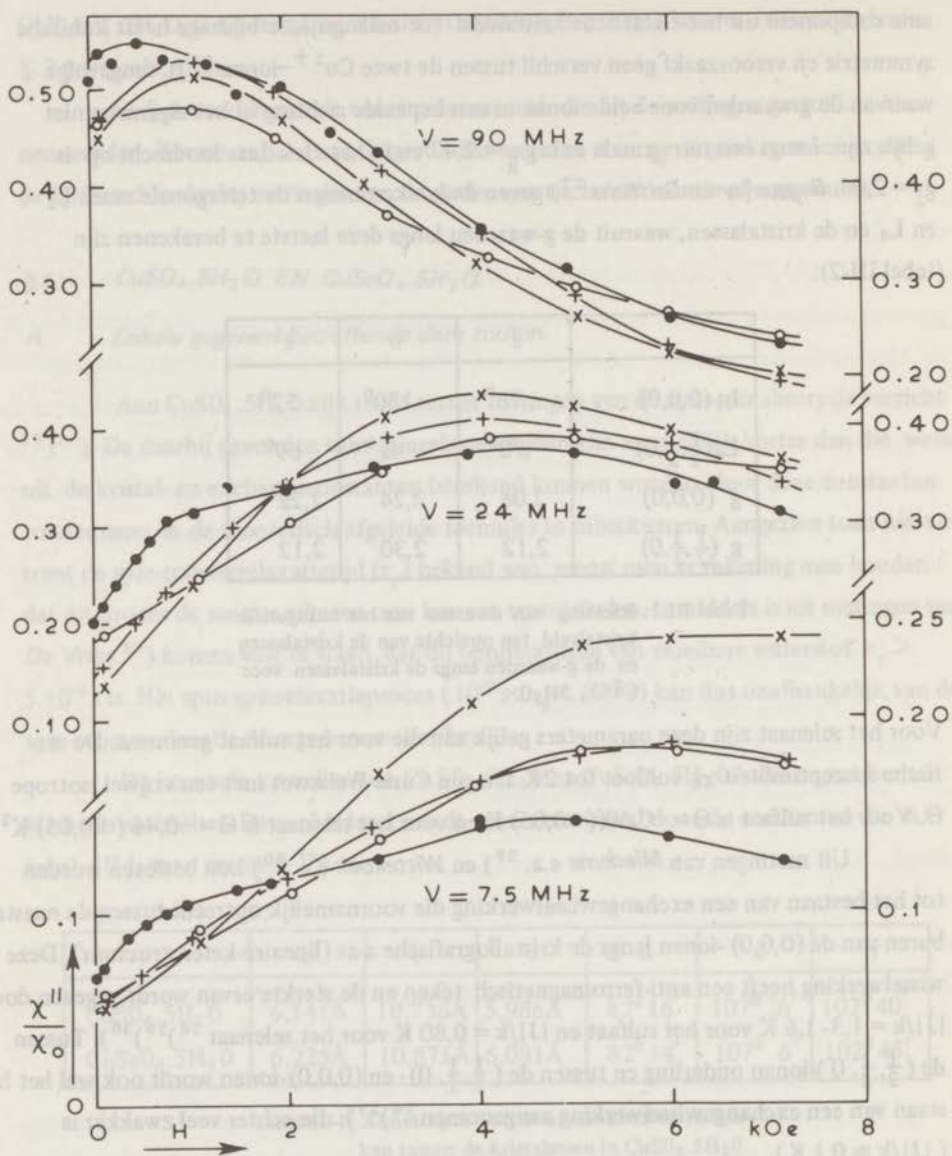


Fig. III-1a

Spin-spinabsorptie als functie van het uitwendig veld in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Meetpunten in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

x $\vec{H} // a$ -as

o $\vec{H} // c$ -as

Meetpunten in $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

+ $\vec{H} // a$ -as

● $\vec{H} \perp ab$ -vlak

De getrokken krommen gaan door de meetpunten.

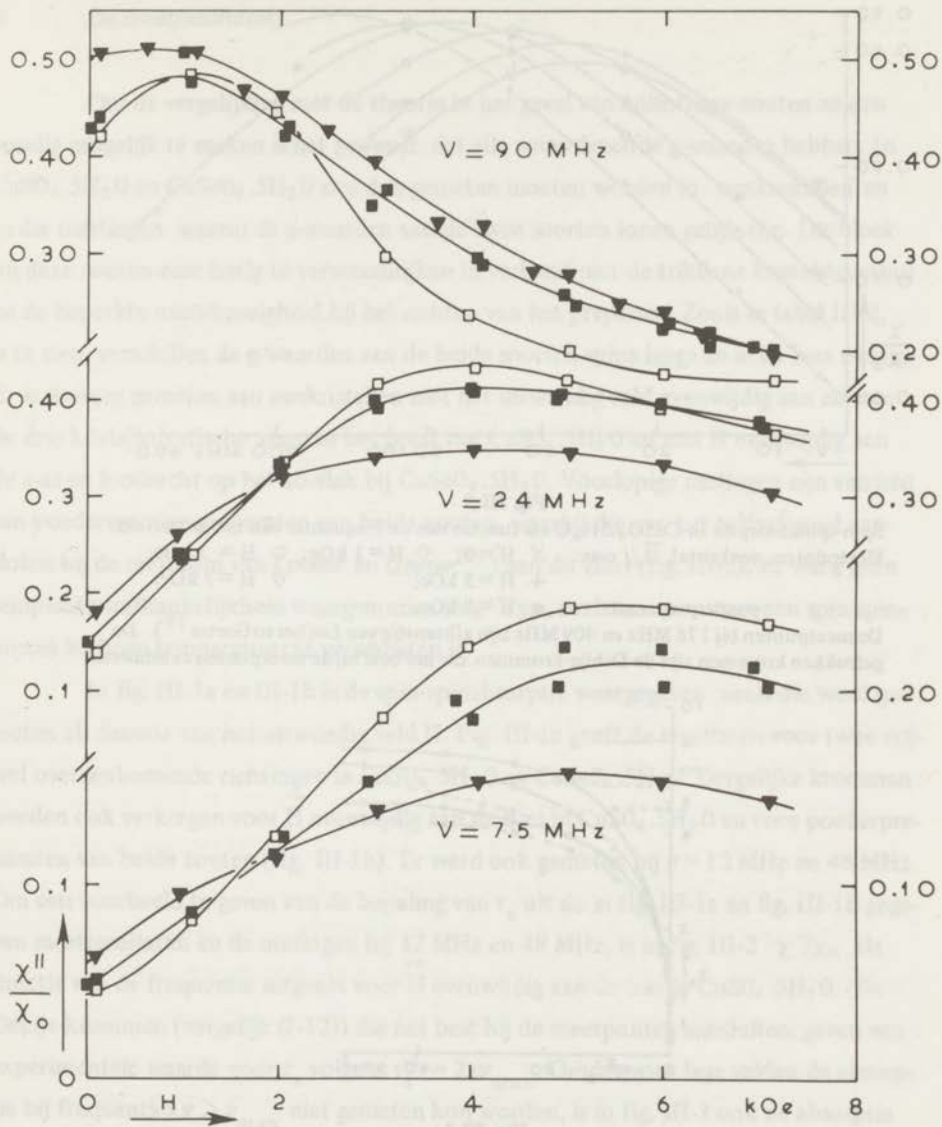


Fig. III-1b

Spin-spinabsorptie als functie van het uitwendig veld in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Meetpunten in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

□ $\vec{H} // \text{b-as}$

■ poeder

Meetpunten in $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

▼ poeder

De getrokken krommen gaan door de meetpunten.

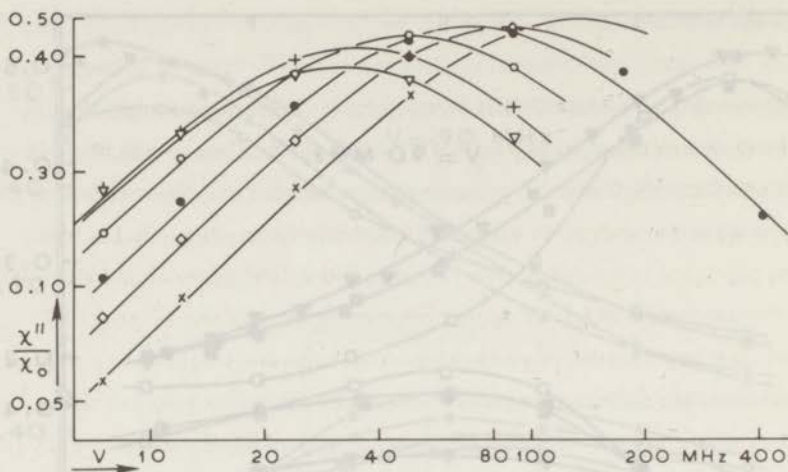


Fig. III-2

Spin-spinabsorptie in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ als functie van de frequentie van het wisselveld.

Meetpunten, eenkristal, $\vec{H} // c$ -as: X H=0; \diamond H=1 kOe; \circ H=3 kOe;

+ H=5 kOe; ∇ H=7 kOe.

poederpreparaat : \bullet H=8 kOe.

De meetpunten bij 176 MHz en 409 MHz zijn afkomstig van Locher en Gorter¹⁹). De getrokken krommen zijn de Debye-krommen die het best bij de meetpunten aansluiten.

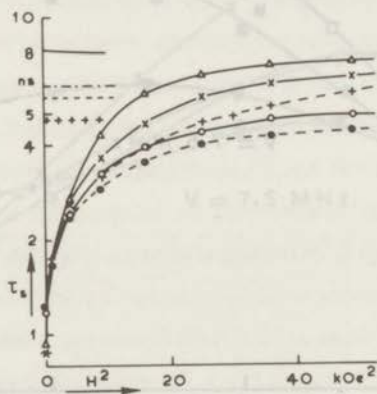


Fig. III-3

τ_s in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ als functie van H.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ meetpunten:

X $\vec{H} // a$ -as, berekend: — $\vec{H} // a$ -as

\triangle $\vec{H} // b$ -as, berekend: - - - $\vec{H} // b$ -as

\circ $\vec{H} // c$ -as, berekend: - · - $\vec{H} // c$ -as

$\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ meetpunten:

+ $\vec{H} // a$ -as, berekend: + + + $\vec{H} // c$ -as

\bullet $\vec{H} \perp ab$ -vlak.

Om de vergelijking met de theorie in het geval van anisotrope zouten zo eenvoudig mogelijk te maken is het gewenst dat alle spins dezelfde g-waarden hebben. In $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zou dan gemeten moeten worden in eenkristallen en in die richtingen waarin de g-waarden van de twee soorten ionen gelijk zijn. Dit bleek bij deze zouten zeer lastig te verwezenlijken in verband met de trikliene kristalstructuur en de beperkte nauwkeurigheid bij het richten van het preparaat. Zoals in tabel III-2 is te zien, verschillen de g-waarden van de beide soorten spins langs de a- en b-as weinig. Er is daarom gemeten aan eenkristallen met het uitwendig veld evenwijdig aan elk van de drie kristallografische assen in het geval van $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en met H evenwijdig aan de a-as en loodrecht op het ab-vlak bij $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Voorlopige metingen zijn verricht aan poedervormige preparaten van beide zouten, waarbij die van het sulfaat goed aansloten bij de metingen van *Locher en Gorter*¹⁹⁾ aan dit zout (fig. III-2). Er werd geen temperatuurafhankelijkheid waargenomen in χ''/χ_0 , zoals trouwens van een spin-spin-proces bij hoge temperatuur te verwachten is.

In fig. III-1a en III-1b is de spin-spinabsorptie weergegeven zoals die werd gemeten als functie van het uitwendig veld H. Fig. III-1a geeft de resultaten voor twee vrijwel overeenkomende richtingen in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Dergelijke krommen werden ook verkregen voor H evenwijdig aan de b-as in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en voor poederpreparaten van beide zouten (fig. III-1b). Er werd ook gemeten bij $\nu = 12$ MHz en 48 MHz. Om een voorbeeld te geven van de bepaling van τ_s uit de in fig. III-1a en fig. III-1b gegeven meetresultaten en de metingen bij 12 MHz en 48 MHz, is in fig. III-2 χ''/χ_0 als functie van de frequentie uitgezet voor H evenwijdig aan de c-as in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. De Debije-krommen (vergelijk (I-12)) die het best bij de meetpunten aansluiten, geven een experimentele waarde voor τ_s volgens $\tau_s^{-1} = 2\pi\nu_{\text{max}}$. Omdat voor lage velden de absorptie bij frequenties $\nu > \nu_{\text{max}}$ niet gemeten kon worden, is in fig. III-2 ook de absorptie in een poederpreparaat uitgezet. Daarin zijn ook de metingen van *Locher en Gorter*¹⁹⁾ verwerkt, die de aanname dat ook in lage velden χ''/χ_0 volgens Debije-krommen van ν afhankelijk is, bevestigen.

Dat de meetpunten goed op Debije-krommen blijken te liggen, wijst op één exponentieel relaxatieproces. De alsdus gevonden relaxatietijden zijn voor de diverse kristalassen als functie van H uitgezet in fig. III-3. Daarin is voor τ_s een logaritmische

en voor H een kwadratische schaal gekozen. In het geval van een Gaussische benadering van $F_M(t)$ (I-45) zou de grafische voorstelling dan een rechte moeten zijn. De relaxatietijd in het poederpreparaat lag voor beide zouten en voor alle velden tussen de waarden van de relaxatietijd voor het magneetveld evenwijdig aan de a-as en evenwijdig aan de c-as. Dit duidt erop dat het wel of niet gelijk zijn van de g-waarden van de spins geen grote verschillen in τ_s tot gevolg heeft. Ook het feit dat de metingen aan het poeder slechts weinig verbrede Debijekrommen opleverden, wijst erop, dat er geen richting is waarin τ_s sterk afwijkt van die in de andere richtingen.

C Discussie

Uit de reeds genoemde onderzoeken (ref. 26, 29 en 30) is komen vast te staan dat er sterke exchangewisselwerking ($b_{ex}/C \approx 160 \text{ kOe}^2$) aanwezig is. Uit de roosterconstanten en de g-waarden kan berekend worden dat $b_{dd}/C \approx 0,1 \text{ kOe}^2$. Er geldt dus dat $b_{ex} \gg b_{dd}$ en volgens (I-52) zal derhalve vrijwel het hele deel χ_{ad} van de susceptibiliteit met een exponentieel proces in evenwicht komen. De maximale waarde van $\chi''(\nu)/\chi_0$ voldoet dus aan (volgens I-12)):

$$\left(\frac{\chi''}{\chi_0}\right)_{\max} \approx \frac{1}{2} \frac{\chi_{ad}}{\chi_0} = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{H^2}{b_{ex}/C}\right]^1. \quad (\text{III-2})$$

Hiermee is $b/C \approx b_{ex}/C$ te bepalen uit de verhouding tussen $(\chi''/\chi_0)_{\max}$ bij de hoogste magneetvelden. Op dezelfde wijze als bij (I-56) voor willekeurige b_i is afgeleid, kan voor b_{ex} de uitdrukking:

$$\frac{2b_{ex}}{C} = \frac{4S(S+1)zJ^2}{(g\mu_B)^2}, \quad (\text{III-3})$$

worden gevonden ³²), waarin z het aantal buren is waartussen exchangewisselwerking optreedt. Voor het eerder beschreven ketenmodel van de exchangewisselwerking ($z = 2$ voor halve aantal spins) werden voor $|J|$ de in tabel III-3 vermelde waarden gevonden.

	Richting \vec{H}	b/C (kOe ²)	J /k (K)
CuSO ₄ .5H ₂ O	a-as	154	1,43
"	b-as	140	1,47
"	c-as	142	1,42
CuSeO ₄ .5H ₂ O	a-as	80	1,03
"	ab-vlak	70	1,00

Tabel III-3: De gemeten b/C-waarden voor CuSO₄.5H₂O en CuSeO₄.5H₂O en de daaruit afgeleide waarden voor |J|/k.

Deze zijn in goede overeenstemming met die welke in ref. ²⁸), ²⁹) en ³⁰) worden opgegeven.

De gemeten relaxatietijd blijkt voor $H^2 > 20 \text{ kOe}^2$ in goede overeenstemming met die welke volgens (I-44) met de Gaussische benadering voor $F_M(t)$ (I-45) berekend kan worden. De momenten $\langle \omega^0 \rangle_1$, $\langle \omega^0 \rangle_2$, $\langle \omega^2 \rangle_1$ en $\langle \omega^2 \rangle_2$ zijn met behulp van de formules (I-47) tot en met (I-50) berekend. Daarbij blijkt de totale waarde van b_{ex}/C essentieel: het maakt weinig verschil, met het oog op de hier bereikte nauwkeurigheid, tussen welke fractie van het totale aantal spins of met hoeveel naaste burens de exchangewisselwerking plaatsvindt. Bij de berekening is evenwel het model met de twee naaste burens voor het halve aantal spins gebruikt. Daar de roostersommen die in de diverse momenten voorkomen, evenredig zijn met r_{ij}^{-6} (r_{ij} = afstand tussen de posities i en j), vormen de bijdragen van de naaste burens in het algemeen 80 - 90 % van deze roostersommen. De berekening voor CuSO₄.5H₂O is dan ook, zonder dat daarbij veel aan nauwkeurigheid is ingeboet, uitgevoerd in de volgende benadering. Voor de 6 naaste burens zijn de juiste roosterparameters genomen, terwijl voor de overige burens de parameters van een eenvoudig kubisch rooster zijn gekozen. De drie assen van dit rooster werden ongeveer langs de a- en c-as van het werkelijke (trikliene) rooster en de verbindingslijn van de (0,0,0) - en de $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ - ionen gedacht (fig. III-4). Voor de roosterconstante van het benaderende rooster werd 5,90 Å genomen, waardoor de dichtheid gelijk is aan die van het werkelijke kristal.

	$\vec{H} //$ a-as	$\vec{H} //$ b-as	$\vec{H} //$ c-as
$\langle \omega^0 \rangle_1$	$20 \cdot 10^{42} (g\mu_B)^4 / \hbar^2$	$22 \cdot 10^{42} (g\mu_B)^4 / \hbar^2$	$12 \cdot 10^{42} (g\mu_B)^4 / \hbar^2$
$\langle \omega^0 \rangle_2$	31. " "	28. " "	33. " "
$\langle \omega^2 \rangle_1$	$81 \cdot 10^{42} (g\mu_B / \hbar)^4 J^2$	$83 \cdot 10^{42} (g\mu_B / \hbar)^4 J^2$	$41 \cdot 10^{42} (g\mu_B / \hbar)^4 J^2$
$\langle \omega^2 \rangle_2$	123. " " "	91. " " "	116. " " "

Tabel III-4: Het 0-de moment en de belangrijkste bijdrage tot het 2-de moment van τ_{sl}^{-1} en τ_{s2}^{-1} in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (CGS-eenheden).

Het bleek dat voor spins met $S = \frac{1}{2}$ de belangrijkste bijdrage tot $\langle \omega^2 \rangle_1$ en $\langle \omega^2 \rangle_2$ afkomstig is van de tweede term uit (I-49) en (I-50) (zie ook ³³). Dit leidde voor $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tot het in tabel III-4 weergegeven resultaat voor deze term in de diverse momenten. De roosterafstanden in het selenaat zijn gemiddeld een factor 1,014 groter dan in het sulfaat (tabel III-1), terwijl de hoeken vrijwel gelijk zijn. Daar bovenstaande momenten evenredig zijn met r_{ij}^{-6} , zullen ze voor het selenaat een factor 1,09 kleiner zijn, bij gelijke waarde van J^2 .

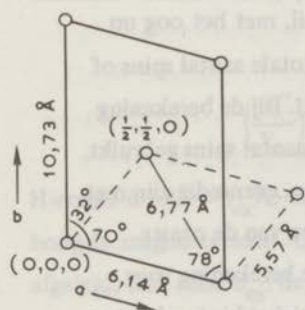


Fig. III-4

Posities van de Cu^{2+} -ionen in het ab-vlak bij $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

- : Begrenzing kristallografische eenheidscel
- - - : Begrenzing van een eenheidscel van het rooster waarop de niet-naaste burens worden gedacht. Dit rooster werd als eenvoudig kubisch beschouwd.

Met $|J|/k = 1,42 \text{ K}$ en de g-waarden uit tabel III-2 wordt in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ voor τ_s^{-1} in het geval \vec{H} evenwijdig is aan de a-as, de volgende uitdrukking gevonden:

$$\tau_s^{-1}(a) = 1 + \frac{H^2}{154} \left[1,7 \cdot \exp\{-0,0012 \cdot H^2\} + 11 \cdot \exp\{-0,0050 \cdot H^2\} \right] \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}. \quad (\text{III-4})$$

H is hierin in kOe uitgedrukt. Voor \vec{H} evenwijdig aan de b- of c-as worden weinig

afwijkende krommen gevonden, die in fig. III-3 links boven zijn aangegeven. Uit (III-4) blijkt dat er vrijwel geen veldafhankelijkheid in de bereikte velden ($H^2 \lesssim 50 \text{ kOe}^2$) wordt verwacht. Daarom is volstaan met in fig. III-3 alleen de theoretische waarde voor τ_s ($H = 0$) aan te geven. In de hogere velden ($H^2 \gtrsim 20 \text{ kOe}^2$) is de overeenstemming met de metingen goed, alleen de meetpunten voor \vec{H} evenwijdig aan de b-as liggen niet juist ten opzichte van die waar bij \vec{H} evenwijdig aan de a- of c-as is. Dit wordt iets beter als de juiste roosterconstanten voor meer burens dan alleen voor de 6 naaste worden gebruikt.

Ook de meetpunten van het $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ liggen goed ten opzichte van die van het $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Immers, in de Gaussische benadering bijvoorbeeld wordt verwacht, dat τ_s ($H = 0$) ongeveer evenredig is met $r_{ij}^6 / |J|$, terwijl de exponent, die de veldafhankelijkheid van τ_s bepaald, evenredig is met J^{-2} . Voor het selenaat kan dus een kortere relaxatietijd voor $H = 0$ en een sterkere veldafhankelijkheid van τ_s worden verwacht. Uit fig. III-3 blijkt dat het gedrag in de hogere velden ($H^2 \gtrsim 20 \text{ kOe}^2$) hieraan beantwoordt.

Er treedt echter een groot verschil op tussen de volgens (III-4) verwachte waarde en de gemeten τ_s in de lagere velden ($H^2 \lesssim 20 \text{ kOe}^2$). Een verklaring hiervoor kan gevonden worden in het bestaan van de twee spin-systemen. De zwakke veldafhankelijkheid en relatief grote waarde van de berekende relaxatietijd zijn namelijk een gevolg van de grote exchange-wisselwerking in de ketens van $(0,0,0)$ -spins, en het ligt derhalve voor de hand de relatief sterke veldafhankelijkheid in lage velden aan het $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ -systeem toe te schrijven, waarbinnen een veel zwakkere exchange-wisselwerking bestaat. Daar $(\chi''/\chi_{ad})_{\text{max}} = 0,50$ werd gevonden, moet worden aangenomen dat het hele spin-systeem bij het relaxatieproces in evenwicht komt. Een voldoende snel cross-relaxatieproces tussen de Zeeman-energie van de twee soorten spins kan het evenwicht ertussen in stand houden (fig. III-5).

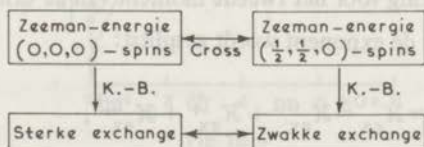


Fig. III-5

Gesuggereerd blokschema van de spin-spinrelaxatie in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
K.-B. : Kronig-Bouwkamp-proces; Cross: Crossrelaxatieproces.

Ook tussen de twee soorten exchangewisselwerking moet voortdurend evenwicht bestaan, daar de gemeten b/C-waarde erop wijst dat deze hoofdzakelijk door de sterke exchange wordt bepaald.

De spin-spinrelaxatietijd in dit model kan kwantitatief worden afgeleid door de Hamiltoniaan te splitsen in drie delen: twee voor elk van de twee spin-systemen en een deel dat de wisselwerking tussen hen weergeeft:

$$\mathcal{H} = (\mathcal{H}_Z^a + \mathcal{H}_{dd}^{aa} + \mathcal{H}_{ex}^{aa}) + (\mathcal{H}_Z^\beta + \mathcal{H}_{dd}^{\beta\beta} + \mathcal{H}_{ex}^{\beta\beta}) + (\mathcal{H}_{dd}^{a\beta} + \mathcal{H}_{ex}^{a\beta}). \quad (\text{III-5})$$

Hierin duidt a de $(0,0,0)$ - en β de $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ - spins aan, zodat alleen \mathcal{H}_{ex}^{aa} de sterke exchangewisselwerking bevat. Analoog hieraan kunnen de delen \mathcal{H}_M van de dipool-dipoolwisselwerking (I-31) geschreven worden als:

$$\mathcal{H}_M = \mathcal{H}_M^{aa} + \mathcal{H}_M^{\beta\beta} + \mathcal{H}_M^{a\beta}, \quad (M = 0, \pm 1, \pm 2). \quad (\text{III-6})$$

Op deze wijze worden $\tau_{s_1}^{-1}$ en $\tau_{s_2}^{-1}$ uit (I-44) elk opgesplitst in 9 termen: $\tau_{s_1}^{-1}(aa, aa)$, $\tau_{s_1}^{-1}(aa, \beta\beta)$, $\tau_{s_1}^{-1}(aa, a\beta)$ etc.

Als voorbeeld geven we hier $\tau_{s_1}^{-1}(aa, \beta\beta)$:

$$\tau_{s_1}^{-1}(aa, \beta\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{-i\omega t\} \frac{\langle \exp\{i\mathcal{H}_I t/\hbar\} \mathcal{H}_I^{aa} \exp\{-i\mathcal{H}_I t/\hbar\} \mathcal{H}_I^{\beta\beta} \rangle}{\hbar^2 \langle S_z^2 \rangle} dt. \quad (\text{III-7})$$

Als functie van $\omega = g\mu_B H/\hbar$ hebben alleen $\tau_{s_M}^{-1}(aa, aa)$, $\tau_{s_M}^{-1}(a\beta, a\beta)$ en $\tau_{s_M}^{-1}(\beta\beta, \beta\beta)$ ($M = 1, 2$) een O-de moment ongelijk aan nul. Daar bovendien het tweede en hogere momenten van deze drie bijdragen tot τ_s^{-1} minstens een factor $|J/J'|$ (J geeft de sterke en J' de zwakke exchangewisselwerking) groter zijn dan van $\tau_{s_M}^{-1}(aa, \beta\beta)$ etc., zijn de andere zes bijdragen tot $\tau_{s_M}^{-1}$ verwaarloosd bij de berekening van τ_s^{-1} .

Wanneer in de uitdrukking voor het tweede moment van de drie overblijvende termen in $\tau_{s_M}^{-1}$ ook \mathcal{H}_I in de exponent wordt gesplitst:

$$\mathcal{H}_I \approx \mathcal{H}_{ex} = \mathcal{H}_{ex}^{aa} + \mathcal{H}_{ex}^{\beta\beta} + \mathcal{H}_{ex}^{a\beta}, \quad (\text{III-8})$$

kan voor het tweede moment van $\tau_{s_M}^{-1}(aa, aa)$ worden geschreven:

$$\langle \omega^2 \rangle_M^{aa} = \frac{\ll [\mathcal{H}_M^{aa}, \mathcal{H}_{ex}^{aa} + \mathcal{H}_{ex}^{a\beta}] [\mathcal{H}_{ex}^{aa} + \mathcal{H}_{ex}^{a\beta}, \mathcal{H}_{-M}^{aa}] \gg}{\hbar^4 \ll S_z^2 \gg} \approx \frac{\ll [\mathcal{H}_M^{aa}, \mathcal{H}_{ex}^{aa}] [\mathcal{H}_{ex}^{aa}, \mathcal{H}_{-M}^{aa}] \gg}{\hbar^4 \ll S_z^2 \gg} \quad (\text{III-9})$$

In de laatste benadering is gebruikt, dat

$$[\mathcal{H}_M^{aa}, \mathcal{H}_{ex}^{\beta\beta}] = 0 \text{ en } \mathcal{H}_{ex}^{aa} \gg \mathcal{H}_{ex}^{a\beta} \approx \mathcal{H}_{ex}^{\beta\beta}.$$

Op dezelfde wijze wordt voor de tweede momenten van $\tau_{sM}^{-1}(a\beta, a\beta)$ en $\tau_{sM}^{-1}(\beta\beta, \beta\beta)$ resp. gevonden:

$$\begin{aligned} \langle \omega^2 \rangle_M^{a\beta} &= \frac{\ll [\mathcal{H}_M^{a\beta}, \mathcal{H}_{ex}^{aa} + \mathcal{H}_{ex}^{a\beta} + \mathcal{H}_{ex}^{\beta\beta}] [\mathcal{H}_{ex}^{aa} + \mathcal{H}_{ex}^{a\beta} + \mathcal{H}_{ex}^{\beta\beta}, \mathcal{H}_{-M}^{a\beta}] \gg}{\hbar^4 \ll S_z^2 \gg} \approx \\ &\approx \frac{\ll [\mathcal{H}_M^{a\beta}, \mathcal{H}_{ex}^{aa}] [\mathcal{H}_{ex}^{aa}, \mathcal{H}_{-M}^{a\beta}] \gg}{\hbar^4 \ll S_z^2 \gg} \quad (\text{III-10}) \end{aligned}$$

$$\langle \omega^2 \rangle_M^{\beta\beta} = \frac{\ll [\mathcal{H}_M^{\beta\beta}, \mathcal{H}_{ex}^{a\beta} + \mathcal{H}_{ex}^{\beta\beta}] [\mathcal{H}_{ex}^{a\beta} + \mathcal{H}_{ex}^{\beta\beta}, \mathcal{H}_{-M}^{\beta\beta}] \gg}{\hbar^4 \ll S_z^2 \gg} \quad (\text{III-11})$$

Uit (III-11) blijkt dat $\langle \omega^2 \rangle_M^{\beta\beta}$ alleen door de zwakke exchange-wisselwerking wordt bepaald en dus veel kleiner zal zijn dan $\langle \omega^2 \rangle_M^{aa}$ en $\langle \omega^2 \rangle_M^{a\beta}$. Daar de O-de momenten van $\tau_{sM}^{-1}(\beta\beta, \beta\beta)$ ongeveer even groot zijn als die van $\tau_{sM}^{-1}(aa, aa)$ en van $\tau_{sM}^{-1}(a\beta, a\beta)$, zal $\tau_{sM}^{-1}(\beta\beta, \beta\beta)$ voor kleine ω (en H) veel groter zijn dan

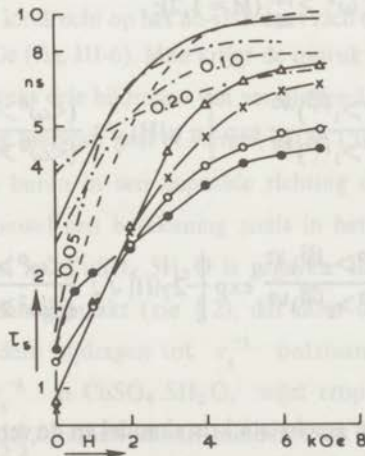


Fig. III-6

Gemeten en berekende waarden van τ_s in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Bete-
kenis van de gebruikte symbolen is dezelfde als in fig. III-3. De
krommen voor $\bar{H} // c$ -as zijn aangegeven voor drie verschillende
waarden van $|J'|/k$: 0,20 K, 0,10 K en 0,05 K.

$\tau_{sM}^{-1}(aa, aa)$ en $\tau_{sM}^{-1}(a\beta, a\beta)$ (I-51) en dan ook hoofdzakelijk de relaxatietijd in de laagste velden bepalen.

Uit de metingen blijkt dat in de lage velden een Gauss-functie voor $\tau_s^{-1}(\omega)$ niet voldoet (vergelijk fig. III-3 met fig. III-6). Voor $H < 4$ kOe is $\ln \tau_s$ veel meer lineair afhankelijk van $|H|$ dan van H^2 , zodat op grond hiervan een exponentiële afhankelijkheid van H voor $\tau_{sM}^{-1}(\beta\beta, \beta\beta)$ beter voldoet. Ook het feit dat voor zo'n vormfunctie $\langle \omega^4 \rangle / \langle \omega^2 \rangle^2 = 6$, terwijl een Gauss-functie voor deze verhouding de waarde 3 geeft, sluit beter aan bij hetgeen omtrent het vierde moment verwacht kan worden. In dit vierde moment van $\tau_{sM}^{-1}(\beta\beta, \beta\beta)$ treden immers termen op als:

$$\frac{\ll [\mathcal{H}_M^{\beta\beta}, \mathcal{H}_{ex}^{a\beta}], \mathcal{H}_{ex}^{aa}] [\mathcal{H}_{ex}^{aa}, [\mathcal{H}_{ex}^{a\beta}, \mathcal{H}_{-M}^{\beta\beta}]] \gg}{\hbar^6 \ll S_z^2 \gg} \quad (\text{III-12})$$

Deze bevatten de sterke exchange-wisselwerking (\mathcal{H}_{ex}^{aa}), waardoor het vierde moment groter zal zijn ten opzichte van het tweede moment als bij gelijke exchange door het hele kristal het geval zou zijn. Een dergelijke exponentiële veldafhankelijkheid is ook gevonden door *Richardson* e.a. ¹⁶) voor de spin-spinrelaxatietijd van de kernspins van vast ³He met ruimtegecenterd kubisch rooster.

Bij gebruik van een exponentiële vormfunctie wordt $\tau_s^{-1}(\beta\beta, \beta\beta)$ als volgt bepaald door $\langle \omega^0 \rangle_M > \beta\beta$ en $\langle \omega^2 \rangle_M > \beta\beta$ ($M = 1, 2$):

$$\begin{aligned} \tau_s^{-1}(\beta\beta, \beta\beta) = & \left[\pi \sqrt{2} \frac{(\langle \omega^0 \rangle_1 \beta\beta)^{3/2}}{(\langle \omega^2 \rangle_1 \beta\beta)^{1/2}} \exp \left\{ -\gamma |H| \sqrt{2} \frac{(\langle \omega^0 \rangle_1 \beta\beta)^{1/2}}{(\langle \omega^2 \rangle_1 \beta\beta)^{1/2}} \right\} + \right. \\ & \left. + 4\pi \sqrt{2} \frac{(\langle \omega^0 \rangle_2 \beta\beta)^{3/2}}{(\langle \omega^2 \rangle_2 \beta\beta)^{1/2}} \exp \left\{ -2\gamma |H| \sqrt{2} \frac{(\langle \omega^0 \rangle_2 \beta\beta)^{1/2}}{(\langle \omega^2 \rangle_2 \beta\beta)^{1/2}} \right\} \right]. \end{aligned} \quad (\text{III-13})$$

Met behulp van het eerder geschetste kristalmodel en de veronderstelling dat de exchange-wisselwerking tussen de $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ -spins en hun 6 naaste burenen even sterk is (exchangeconstante J'), kunnen nu de bijdragen van $\tau_{sM}^{-1}(\beta\beta, \beta\beta)$ tot τ_s^{-1} berekend worden. De grootte van J' is daartoe zo gekozen dat de veldafhankelijkheid zo goed

mogelijk met de metingen overeenstemt. Uit fig. III-6 blijkt dat τ_s berekend met $|J'|/k = 0,10$ K het best bij de metingen aansluit. Deze waarde is in overeenstemming met de door *Bagguley en Griffiths* ²⁷⁾ geschatte waarde $|J_{\alpha\beta}|/k = 0,1$ K voor de exchange-wisselwerking tussen de $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ - en de $(0, 0, 0)$ -spins. *Wittekoek* ³⁴⁾ geeft voor de Weiss-constante van het $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ -systeem: $\Theta = 0,11$ K. Met behulp van $\Theta = 2zS(S + 1)J/3k$ ³²⁾ kan hieruit worden afgeleid dat $z|J'|/k = 0,22$ K, waarbij echter niet bekend is welke waarde z heeft. De door ons gevonden waarde moet worden beschouwd als een gemiddelde van de exchange-constanten tussen de drie soorten buren van de $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ -spins. Het feit dat deze kunnen verschillen, kan er de oorzaak van zijn, dat de met gelijk exchange-constanten berekende relaxatietijden in de diverse richtingen voor $H < 4$ kOe niet dezelfde verhouding hebben als de gemeten waarde. Onze metingen wijzen erop, dat de zwakke exchange-wisselwerking tussen de buren in de richting van de c -as duidelijk groter is dan tussen die in richtingen daar loodrecht op. De situatie is echter te gecompliceerd om waarden voor de verschillende J 's te kunnen geven. Het is namelijk mogelijk, dat de termen in τ_s^{-1} die door de sterke (keten) exchange worden bepaald, in lage velden groter zijn dan hier met een Gaussische vormfunctie is berekend (vergelijk $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in §2).

In $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kan $\tau_s^{-1}(H)$ op analoge manier geïnterpreteerd worden als bij het sulfaat. Voor H loodrecht op het ab -vlak doet zich een merkwaardige knik voor in $\tau_s^{-1}(H)$ bij $H \approx 0,5$ kOe (fig. III-6). Men krijgt de indruk dat in dit geval τ_s^{-1} is samengesteld uit minstens drie bijdragen van verschillende grootte. Een (enigszins speculatieve) verklaring hiervoor gaat er vanuit, dat in $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de exchange-wisselwerking met de buren in een bepaalde richting duidelijk groter is dan met de andere buren. Hoewel een berekening zoals in het voorgaande voor de twee afzonderlijke systemen in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ is gegeven hier niet mogelijk is, kan wel aannemelijk worden gemaakt (zie §2), dat door de verschillende exchange-constanten ook meerdere bijdragen tot τ_s^{-1} ontstaan. Dat een dergelijke knik niet optreedt voor τ_s^{-1} in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, wijst erop, dat deze exchange-wisselwerking tussen de $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ -ionen daarin minder sterk is. Ook de metingen van de soortelijke warmte door *Miedema e.a.* ²⁹⁾ wijzen erop, dat de exchange-wisselwerking die niet tot die van de ketens behoort, in het sulfaat zwakker is dan in het selenaat.

Tenslotte moet worden opgemerkt, dat de metingen van τ_s als $4 \text{ kOe} < H < 7 \text{ kOe}$, zowel voor het sulfaat als voor het senaat bevredigend worden beschreven door $\tau_{s1,2}^{-1}(aa, aa)$ en $\tau_{s1,2}^{-1}(a\beta, a\beta)$. Daarbij voldoet een Gaussische vormfunctie voor $\tau_s^{-1}(H)$ beter dan een exponentiële, maar het bestreken interval in H is te klein om hier een definitieve uitspraak over te doen.

Een andere mogelijke interpretatie van de waargenomen veldafhankelijkheid van τ_s is, dat deze moet worden toegeschreven aan het niet-Gaussisch zijn van de vormfunctie voor $F_M(t)$ (I-45) (en dus van $\tau_s^{-1}(H)$) voor het (0,0,0)-systeem. Deze mogelijkheid zal in § 2 nader worden onderzocht voor het geval van $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, waarin het hele spin-systeem bij de lineaire ketens van sterke exchange is betrokken.

§2 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

A Enkele gegevens betreffende dit zout.

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vormt kristallen die tot het orthorombische stelsel behoren met Cu^{2+} -ionen op de plaatsen $(0,0,0)$ en $(\frac{1}{2}, 0)^{35}$. De verschillen tussen deze ionen lijken van geen belang voor de hier onderzochte verschijnselen. De afmetingen van de eenheidscel zijn aangegeven in fig. III-7.

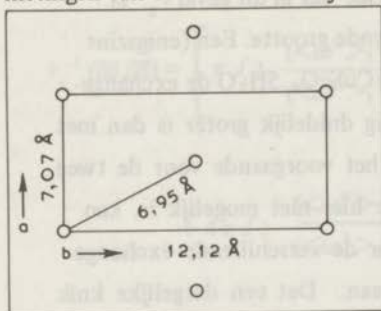


Fig. III-7

Ligging van de Cu^{2+} -ionen in het ab-vlak bij $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. $c = 5,33 \text{ \AA}$.

Door verschillende auteurs worden iets uiteenlopende g -waarden opgegeven. Het meest betrouwbaar lijken de bij kamertemperatuur met paramagnetische resonantie gemeten waarden ³⁶⁾³⁷⁾: $g_a = 2,05$, $g_b = 2,12$ en $g_c = 2,18$.

Uit metingen van de soortgelijke warmte door *Haseda en Miedema*³⁸⁾ tussen 0,03 K en 4 K en *Fritz en Pinch*³⁹⁾ tussen 1,3 K en 24 K is komen vast te staan, dat

er een zeer sterke exchange-wisselwerking ($|J|/k = 3,15 \text{ K}^{40}$) bestaat tussen de naaste burens in één richting (lineaire keten). Hiervoor is de c-as het meest waarschijnlijk. Als de wisselwerking tussen de ketens (J') aan dipool-dipoolwisselwerking wordt toegeschreven, vindt men dat de verhouding $|J'/J| \approx 0,01$. Uitgaande van deze verhouding, $|J'/J| = 0,01$, vond *Van Kempen* ²⁸⁾ voor het overgangspunt naar volledige ordening van het magnetische systeem: $T_N = 0,8 \text{ K}$. Dit werd in goede overeenstemming met de experimentele waarde, $T_N = 0,37 \text{ K}^{35}$) geacht. Met een andere methode komt *Oguchi* ⁴¹⁾ vanuit $T_N = 0,37 \text{ K}$ tot $|J'/J| \approx 0,01$. Men kan dus verwachten, dat voor de exchange tussen de ketens zal gelden dat $|J'|/k \lesssim 0,05 \text{ K}$.

Bij de door ons gebruikte temperaturen van 15 K tot 20 K is de soortgelijke warmte van het zout dus bekend uit de metingen van *Fritz en Pinch* ³⁶⁾, zodat ook de absolute grootte van χ'' bepaald kon worden.

De spin-roosterrelaxatietijd is niet bekend bij de door ons gebruikte temperaturen.

B De meetresultaten

Als preparaat werden twee eenkristallen gebruikt die zo te oriënteren waren, dat met het uitwendig veld evenwijdig aan de kristallografische a-, b- en c-as gemeten kon worden. Er werd gemeten bij 15 K, 20 K en 78 K. Binnen de meetnauwkeurigheid gaven deze metingen dezelfde waarden voor χ''/χ_0 . De belangrijkste meetresultaten zijn weergegeven in fig. III-8, waar χ''/χ_0 als functie van H is uitgezet. Tegen de frequentie uitgezet, blijkt χ''/χ_0 steeds Debije-krommen te volgen met $(\chi''/\chi_{ad})_{\max} = 0,50$, hetgeen op één spin-spinrelaxatieproces wijst. De temperatuuronafhankelijkheid van χ''/χ_0 maakt het onwaarschijnlijk dat het waargenomen proces spin-roosterrelaxatie is. Dat ook voor $H = 0$ absorptie optreedt, bevestigt, dat we met spin-spinrelaxatie te doen hebben. Fig. III-9 geeft χ''/χ_0 als functie van ν voor \vec{H} evenwijdig aan de c-as. De keuze viel op die richting, omdat daarin een merkwaardig verloop van de relaxatietijd als functie van H geconstateerd werd. Dit komt nog duidelijker uit in fig. III-10. Voor \vec{H} evenwijdig aan de a- en b-as blijkt, evenals bij $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\ln\tau_s$ niet lineair afhankelijk van H^2 , zoals op grond van de benadering van de correlatie-

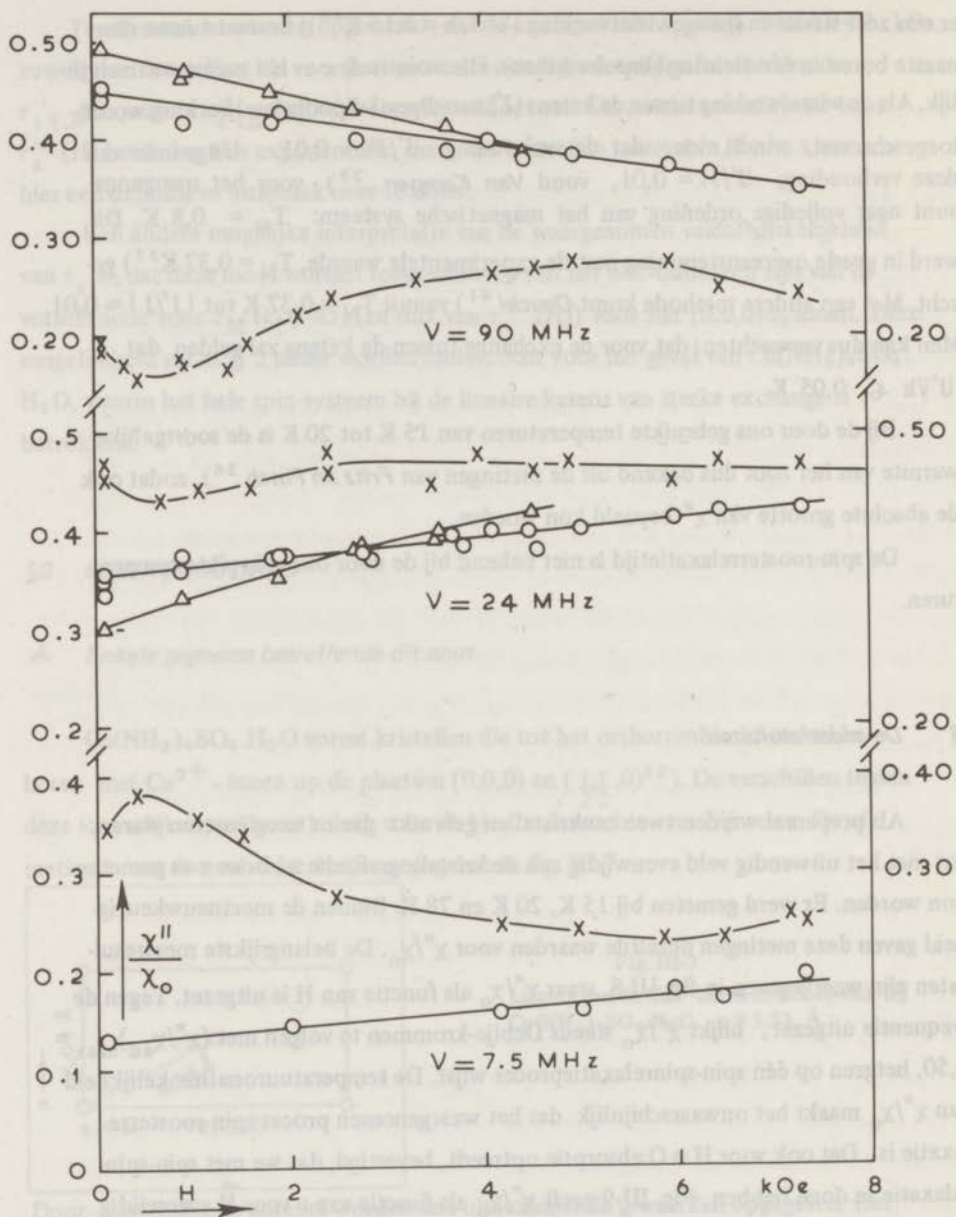


Fig. III-8

Spin-spinabsorptie als functie van het uitwendig veld in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Meetpunten:
 Δ : $\vec{H} // a\text{-as}$; \circ : $\vec{H} // b\text{-as}$; \times : $\vec{H} // c\text{-as}$.

Getrokken krommen gaan door de meetpunten.

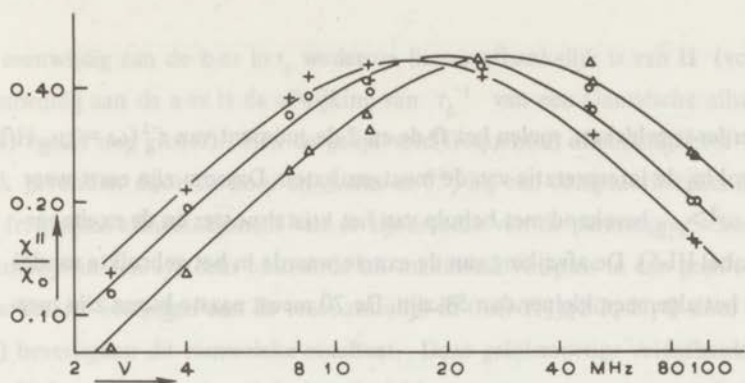


Fig. III-9

Spin-spinabsorptie als functie van de frequentie in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ voor $\text{H} // \text{c-as}$.

Meetpunten: \circ : $\text{H} = 0$;

$+$: $\text{H} = 0,7 \text{ kOe}$;

\triangle : $\text{H} = 4,5 \text{ kOe}$.

De metingen bij 2,5 MHz, 4,0 MHz en 8,3 MHz zijn uitgevoerd door drs. H. Lieferring met behulp van een dubbel-T-brug.

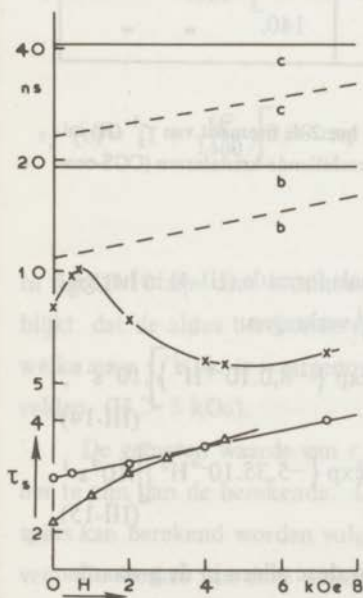


Fig. III-10

Spin-spinrelaxatietijd in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Gemeten krommen: \triangle : $\vec{\text{H}}//\text{a-as}$;

\circ : $\vec{\text{H}}//\text{b-as}$;

\times : $\vec{\text{H}}//\text{c-as}$.

Berekende krommen:

—: met Gaussische vorm-

functie, (III-14) en (III-15);

- - -: met exponentiële vorm-

functie, (III-16) en (III-17).

functie $F_M(t)$ (I-45) met een Gauss-kromme te verwachten is. Het verband tussen de gemeten waarden voor $\ln \tau_s$ en H is eerder lineair; daarom is in fig. III-10 voor H een lineaire schaal gekozen.

De exchangewisselwerking is in dit zout zo groot, dat voor $\text{H} < 7 \text{ kOe}$ $\chi_{\text{ad}} \approx \chi_0$ en uit onze metingen geen b/C-waarde bepaald kon worden.

C Discussie

Zoals al eerder is gebleken, spelen het 0-de en 2-de moment van $\tau_s^{-1}(\omega = g\mu_B H/\hbar)$ een belangrijke rol bij de interpretatie van de meetresultaten. Daarom zijn eerst weer $\langle \omega^0 \rangle_{1,2}$ en $\langle \omega^2 \rangle_{1,2}$ berekend met behulp van het kristalrooster en de exchange-wisselwerking (tabel III-5). De afwijking van de exacte waarde in het gebruikte model (fig. III-7) zal in het algemeen kleiner dan 5% zijn. De 20 meest naaste burens zijn meegemeld.

	\vec{H} //a-as	\vec{H} //b-as	\vec{H} //c-as
$\langle \omega^0 \rangle_1$	$12,4 \cdot 10^{42} (g\mu_B)^4 / \hbar^2$	$12,4 \cdot 10^{42} (g\mu_B)^4 / \hbar^2$	$6,85 \cdot 10^{42} (g\mu_B)^4 / \hbar^2$
$\langle \omega^0 \rangle_2$	34	33,5.	17,4.
$\langle \omega^2 \rangle_1$	$99 \cdot 10^{42} (g\mu_B / \hbar)^4 J^2$	$99 \cdot 10^{42} (g\mu_B / \hbar)^4 J^2$	$55 \cdot 10^{42} (g\mu_B / \hbar)^4 J^2$
$\langle \omega^2 \rangle_2$	$171 \cdot 10^{42}$	170.	140.

Tabel III-5: Het 0-de moment en de belangrijkste bijdrage tot het 2-de moment van τ_s^{-1} (H) in Cu (NH₃)₄SO₄·H₂O voor \vec{H} evenwijdig aan de verschillende kristalassen (CGS-eenheden).

Door substitutie van deze waarden in (I-51) werden, evenals formule (III-4) in het geval van CuSO₄·5H₂O, de volgende uitdrukkingen voor τ_s^{-1} verkregen:

$$\tau_s^{-1}(b) = \left(1 + \frac{H^2}{1500} \right) \left[0,35 \cdot \exp \{ -1,28 \cdot 10^{-4} H^2 \} + 4,87 \cdot \exp \{ -8,0 \cdot 10^{-4} H^2 \} \right] \cdot 10^7 s^{-1}, \quad \text{(III-14)}$$

$$\tau_s^{-1}(c) = \left(1 + \frac{H^2}{1400} \right) \left[0,22 \cdot \exp \{ -1,35 \cdot 10^{-4} H^2 \} + 2,24 \cdot \exp \{ -5,35 \cdot 10^{-4} H^2 \} \right] \cdot 10^7 s^{-1}. \quad \text{(III-15)}$$

H is het uitwendige veld in kOe. $\tau_s^{-1}(a)$ is weggelaten, daar deze alleen in de g-waarden verschilt van $\tau_s^{-1}(b)$. Bovendien is $\tau_s^{-1}(b)$ tot in hogere velden gemeten dan $\tau_s^{-1}(a)$. In fig. III-10 zijn deze waarden bovenin de figuur aangegeven.

Zowel de veldafhankelijkheid als de grootte van τ_s^{-1} blijken slecht in overeenstemming met de gemeten waarden. Daarom zijn twee andere mogelijke interpretaties van de meetresultaten onderzocht. De eerste gaat uit van de waarneming dat voor

\vec{H} evenwijdig aan de b-as $\ln \tau_s$ wederom linear afhankelijk is van H (voor \vec{H} evenwijdig aan de a-as is de afwijking van τ_s^{-1} van een Gaussische afhankelijkheid van H nog groter). Een dergelijk veld(frequentie) afhankelijkheid werd ook gevonden door *Carboni en Richards* ⁴²) bij een computerberekening van de frequentie-afhankelijkheid van de lijnbreedte van de paramagnetische-resonantielijin in een systeem bestaande uit maximaal 10 spins in een gesloten lineaire keten. Metingen aan de resonantielijin in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ door *Rogers* ⁴²) bevestigden dit numerieke resultaat. Deze gelijksoortige veldafhankelijkheid van lijnbreedte en (spin-spin)relaxatietijd is in overeenstemming met hetgeen hierover in hoofdstuk I, §2-D is opgemerkt. Een berekening van τ_s^{-1} uit $\langle \omega^0 \rangle_M$ en $\langle \omega^2 \rangle_M$ ($M = 1, 2$) met een exponentiële vormfunctie volgens (III-13) gaf het volgende resultaat:

$$\tau_s^{-1}(b) = \left(1 + \frac{H^2}{1500}\right) \left[0,62 \cdot \exp\{-0,023 \cdot |H|\} + 8,6 \cdot \exp\{-0,057 \cdot |H|\}\right] \cdot 10^7 \text{s}^{-1}, \quad (\text{III-16})$$

$$\tau_s^{-1}(c) = \left(1 + \frac{H^2}{1400}\right) \left[0,39 \cdot \exp\{-0,024 \cdot |H|\} + 4,0 \cdot \exp\{-0,048 \cdot |H|\}\right] \cdot 10^7 \text{s}^{-1}. \quad (\text{III-17})$$

In fig. III-10 zijn deze krommen met onderbroken lijnen weergegeven. Daaruit blijkt dat de aldus berekende veldafhankelijkheid goed overeenstemt met die welke voor $\tau_s^{-1}(b)$ is waargenomen, evenals met die voor $\tau_s^{-1}(c)$ in de hoogste velden ($H > 5$ kOe).

De gemeten waarde van τ_s blijkt nu echter nog ongeveer een factor 4 kleiner te zijn dan de berekende. De correctie voor de wisselwerking met de kernspins kan berekend worden volgens een methode die door *Tjon* ⁴³) is aangegeven. De sterkte van deze wisselwerking wordt gegeven door (vergelijk (I-56)): $2b_{\text{hfs}}/C = 2,5 \cdot 10^3 \text{ Oe}^2$ ³⁸). De bijdrage ervan tot τ_s^{-1} die hieruit volgt, is echter slechts 10^4 s^{-1} en verklaart het verschil dus niet.

Een andere mogelijkheid is, dat de exchangewisselwerking in de ketens anisotroop is. Dit moet ook door *Rogers e.a.* ⁴²) worden aangenomen om de seculaire lijnbreedte van de paramagnetische-resonantielijin te verklaren. Een

waarde van 10^{-2} voor de anisotropie-parameter $|A| = |J_{ij}^{xx} - J_{ij}^{yy}/J_{ij}|$ is voldoende om het verschil tussen de waargenomen en de volgens (III-16) en (III-17) berekende τ_s te verklaren. Bij deze schatting van $|A|$ is de eerste term uit (III-16) en (III-17) verwaarloosd ten opzichte van de tweede. Dit vanwege het verschil in grootte en het feit dat, als het veld evenwijdig is aan een der hoofdassen van de exchange-tensor, alleen de tweede term toeneemt door anisotrope exchange. In §3 is de invloed van anisotrope exchangewisselwerking op τ_s nader uitgewerkt voor het geval dat het veld langs een der hoofdassen van de exchangetensor is gericht.

Bij de tweede onderzochte verklaring voor het verschil tussen de waargenomen en berekende τ_s is uitgegaan van hetzelfde karakter van deze afwijking voor $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dit blijkt het duidelijkst uit fig. III-11, waar de relaxatietijden op een gereduceerde veldschaal, (H/H_{ex}) , zijn uitgezet. Een blokschema zoals in fig. III-5 voor $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ is opgezet, kan ook op $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ worden toegepast, waarbij de zwakke exchangewisselwerking die tussen de ketens voorstelt.

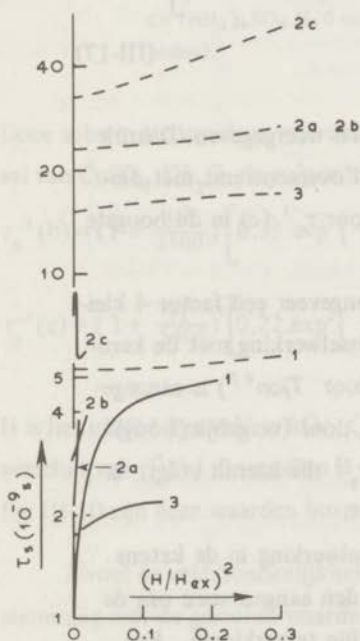


Fig. III-11

De spin-spinrelaxatietijd tegen een gereduceerd veld uitgezet.

De waarnemingen zijn door getrokken krommen aangegeven, de berekeningen met behulp van Gaussische vormfuncties door de onderbroken lijnen.

1 . $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

2a. 2b. 2c. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ voor $H//a$,
b-, en c-as.

3 . $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Een kwantitatieve uitwerking van het relaxatieproces zoals in het geval van $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ werd gegeven, is hier echter niet mogelijk, omdat alle spins bij de sterke exchange zijn betrokken. Men kan proberen een splitsing van τ_s^{-1} naar termen in het tweede moment tot stand te brengen. Immers:

$$\begin{aligned} \langle \omega^2 \rangle_M &= \frac{\ll [\mathcal{H}_M, \mathcal{H}_{ex}^k] [\mathcal{H}_{ex}, \mathcal{H}_{-M}] \gg}{\hbar^4 \ll S_z^2 \gg} = \frac{\ll [\mathcal{H}_M, \mathcal{H}_{ex}^k] [\mathcal{H}_{ex}^k, \mathcal{H}_{-M}] \gg}{\hbar^4 \ll S_z^2 \gg} + \\ &+ \frac{\ll [\mathcal{H}_M, \mathcal{H}_{ex}^k] [\mathcal{H}_{ex}^{n.k.}, \mathcal{H}_{-M}] \gg + \ll [\mathcal{H}_M, \mathcal{H}_{ex}^{n.k.}, \mathcal{H}_{ex}^k, \mathcal{H}_{-M}] \gg}{\hbar^4 \ll S_z^2 \gg} + \\ &+ \frac{\ll [\mathcal{H}_M, \mathcal{H}_{ex}^{n.k.}] [\mathcal{H}_{ex}^{n.k.}, \mathcal{H}_{-M}] \gg}{\hbar^4 \ll S_z^2 \gg} \end{aligned} \quad (\text{III-18})$$

Hierin is \mathcal{H}_{ex}^k de sterke exchange-wisselwerking in de ketens en $\mathcal{H}_{ex}^{n.k.}$ de zwakke exchange tussen de ketens. Wanneer nu τ_{sM}^{-1} ($M = 1, 2$) samengesteld gedacht wordt uit bijdragen die de verschillende termen in $\langle \omega^2 \rangle_M$ als tweede moment hebben, zal de bijdrage met:

$$\langle \omega^2 \rangle_M = \frac{\ll [\mathcal{H}_M, \mathcal{H}_{ex}^{n.k.}] [\mathcal{H}_{ex}^{n.k.}, \mathcal{H}_{-M}] \gg}{\hbar^4 \ll S_z^2 \gg} \quad (\text{III-19})$$

de waarde van τ_s in lage velden in hoofdzaak bepalen. Het 0-de moment van deze bijdrage tot τ_s^{-1} kan echter niet afzonderlijk worden bepaald. Als men aanneemt dat de 4 (Gaussische) bijdragen tot τ_{sM}^{-1} gelijke 0-de momenten hebben, vindt men door de aldus bepaalde waarde van τ_s voor $H = 0$ gelijk te stellen aan de experimentele waarde van τ_s ($H = 0$) voor de parameter J' : $|J'|/k = 0,04 \text{ K}$. Deze waarde stemt goed overeen met de eerder gegeven verhouding $|J'/J| = 0,01$.

De waargenomen veldafhankelijkheid is echter kleiner dan die welke volgens het voorgaande uit de zwakke exchange-wisselwerking berekend kan worden ⁴⁴).

Eerder is al aangetoond (fig. III-10), dat de sterke exchange de veldafhankelijkheid van τ_s goed beschrijft indien een exponentiële vormfunctie voor $\tau_s^{-1}(H)$ wordt verondersteld. Deze kan benaderd worden door een samenstelling van verschillende (Gaussische) bijdragen tot $\tau_s^{-1}(H)$. Daarbij zal een iets andere verdeling van het 0-de moment als in het voorgaande moeten worden toegepast om overeenstemming met de gemeten veldafhankelijkheid te verkrijgen.

Het verloop van $\tau_s(H)$ voor \vec{H} evenwijdig aan de c-as suggereert het optreden van meer relaxatietijden met verschillende veldafhankelijkheid. Daarbij zou zich dan het merkwaardige feit voordoen, dat voor $H < 4$ kOe de relaxatietijd kennelijk niet door het snelste relaxatieproces (volgens welk proces de relaxatie voor $H > 4$ kOe verloopt) wordt bepaald.

§3 $CuK_2Cl_4 \cdot 2H_2O$, $Cu(NH_4)_2Cl_4 \cdot 2H_2O$ EN $Cu(NH_4)_2Br_4 \cdot 2H_2O$

A Enkele gegevens betreffende deze zouten

Omdat bij de in §1 en §2 besproken zouten een sterke exchange-wisselwerking tussen spins in lineaire ketens optreedt, werden nog een aantal zouten onderzocht waarbij dat niet het geval is, om na te gaan of de gevonden verschijnselen kenmerkend zijn voor de ketenstructuur.

In ref. 45) en 46) wordt de exchange-wisselwerking van $CuK_2Cl_4 \cdot 2H_2O$, $Cu(NH_4)_2Cl_4 \cdot 2H_2O$ en $Cu(NH_4)_2Br_4 \cdot 2H_2O$ besproken. Deze blijkt ferromagnetisch te zijn, in tegenstelling tot de sterke exchange in $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ en $Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$, die antiferromagnetisch is. De ferromagnetische koppeling treedt vooral op tussen een spin en zijn acht naaste burens. Met de 6 volgende burens is er een ferromagnetische exchange-wisselwerking waarvan de constante ongeveer een factor 4 kleiner is ^{47) 48)}. De waarden van de exchangeconstanten met de naaste burens zijn in tabel III-6 vermeld.

De kristalstructuur van deze zouten is door bovengenoemde auteurs reeds uitvoerig beschreven, reden waarom hier met enkele voor ons doel belangrijke punten wordt volstaan. De kristallen behoren tot het tetragonale stelsel. De afmetingen van de eenheidscellen zijn in tabel III-6 gegeven. Er bevinden zich twee Cu^{2+} .

	a(Å)	c(Å)	J /k(K)
$CuK_2Cl_4 \cdot 2H_2O$	7,45	7,88	0,30
$Cu(NH_4)_2Cl_4 \cdot 2H_2O$	7,58	7,96	0,24
$Cu(NH_4)_2Br_4 \cdot 2H_2O$	7,98	8,41	0,60

Tabel III-6:
Rooster- en exchangeconstanten van de onderzochte zouten.

ionen in een eenheidscel, op de roosterplaatsen (0,0,0) en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Deze ionen verschillen in $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bij kamertemperatuur in de richting van de symmetrie-as van het kristalveld ($g_{\parallel} = 2,38$ en $g_{\perp} = 2,06$). Deze zijn dan langs de twee zijvlaksdiagonalen van het aa-vlak gericht, waardoor $g_c = 2,06$ en $g_a = 2,22$. Resonantiemetingen wijzen erop dat in $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bij kamertemperatuur maar één soort magnetisch ion aanwezig is. De g-waarde vertoont er axiale symmetrie rond de c-as met $g_{\parallel} = 2,04$ en $g_{\perp} = 2,196$ ⁴⁹). In $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is een soort magnetisch ion waargenomen na langzame afkoeling tot beneden 77 K ⁵⁰).

De spin-roosterrelaxatietijd is alleen bekend tussen 14 K en 20 K voor $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ²³) en varieert van $\tau_r \approx 10^{-6}$ s bij 14 K tot $\tau_r \approx 2 \cdot 10^{-7}$ s bij 20 K. De absorptie ten gevolge van spin-roosterrelaxatie voor $H \neq 0$ strekt zich over een groter frequentiegebied uit dan volgens een Debije-kromme (I-12) verwacht wordt en is dus ook bij de door ons gebruikte frequenties nog merkbaar.

B De meetresultaten

Er werd gemeten aan eenkristallen van $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en wel voor \vec{H} evenwijdig aan de a- en c-as. Het bleek niet mogelijk voldoende grote eenkristallen te kweken van $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, zodat hiervan een poeder onderzocht werd. Uit de metingen aan de beide chlorides bleek trouwens dat τ_s weinig anisotroop is, zoals op grond van het kristalrooster te verwachten is. In fig. III-12a, b en c zijn de directe meetresultaten, de absorptie als functie van het uitwendig veld, gegeven. Daarbij is de grootheid $\chi''/(\chi_0 C_{\text{tot}})$ gebruikt, omdat van deze zouten de soortelijke warmte bij 15 K en 20 K niet bekend is. $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ had het belangrijke voordeel dat bij $T = 20$ K en de door ons gebruikte frequenties geen spin-roosterabsorptie merkbaar was tot $H = 7$ kOe. Daardoor kon voor dit zout τ_s ook in de hoogst bereikbare velden bepaald worden, hetgeen bij de andere twee zouten niet mogelijk was. Een en ander blijkt duidelijk uit fig. III-13, waarin $\chi''/(\chi_0 C_{\text{tot}})$ als functie van ν is uitgezet. Er is weliswaar geen maximum in het bestreken frequentiegebied, maar de gevonden helling wijst op het bestaan van een Debije-kromme (I-12) voor $\chi''(\nu)$. Daar voor de meeste gehydrateerde

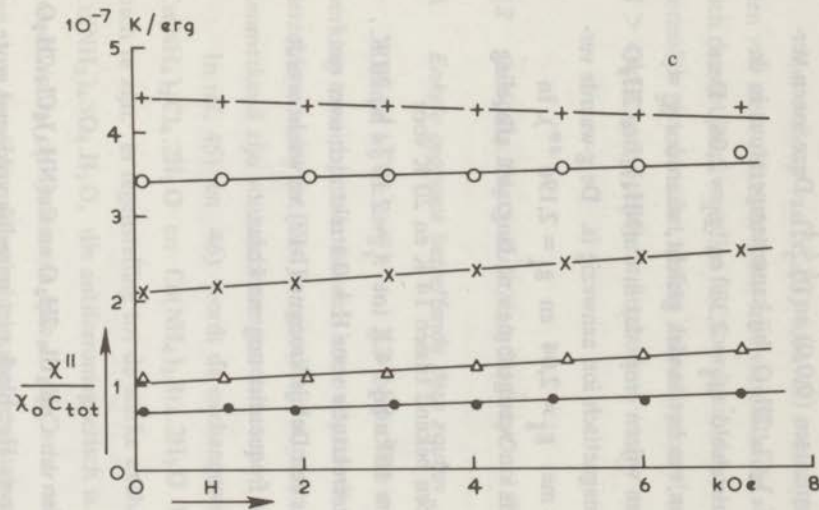
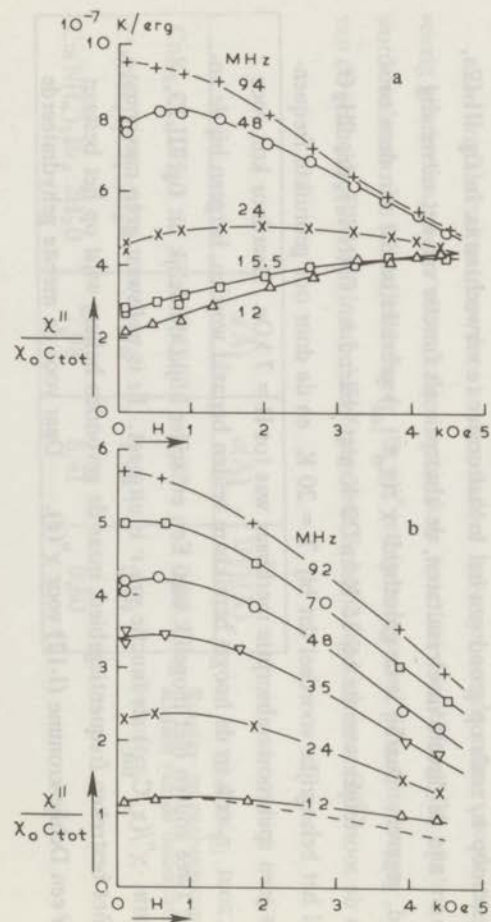
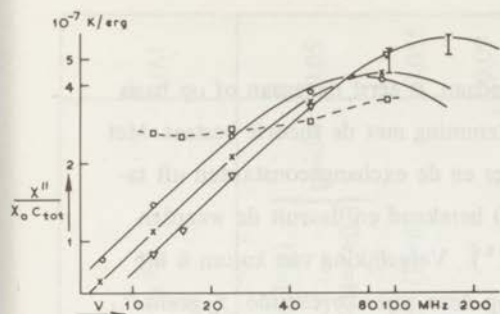


Fig. III-12: Spin-spinabsorptie als functie van het uitwendig veld in:

- (a) : $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\vec{H} // a$ -as, $T = 15,2 \text{ K}$;
 (b) : $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\vec{H} // a$ -as, $T = 20,5 \text{ K}$;
 de onderbroken kromme geeft de absorptie bij 15 K ;
 (c) : $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, poeder, $T = 20,5 \text{ K}$.



Meetpunten: $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

X H = 0;

O H = 7 kOe;

$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

V H = 0;

□ H = 4 kOe.

De doorlopende krommen zijn Debije-krommen door de meetpunten. I geeft de mogelijke hoogte van de top aan ten gevolge van de spreiding in C_{tot} .

Fig. III-13

Spin-spinabsorptie in $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (poeder) en $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (eenkristal, $\vec{H} // c$ -as).

zouten de soortelijke warmte bij 20 K tussen $3,5$ en $6,0 \cdot 10^5 \text{ erg.gr}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ligt, is hiermee de boven- en ondergrens voor de top van $\chi''/(\chi_0 C_{\text{tot}})$ te bepalen en daarmee ook het interval waarbinnen τ_s moet liggen. Voorlopige metingen van de spin-spinabsorptie in deze zouten bij 1,8 GHz door *drs. P.W. Verbeek* bevestigden de hier gemeten Debije-krommen en de daaruit bepaalde τ_s . De verandering van τ_s met het veld bij het bromide bleek te gering om de vormfunctie voor $\tau_s^{-1}(H)$ te kunnen bepalen. Bij de beide chlorides verstoort de spinroosterabsorptie de frequentieafhankelijkheid van $\chi''(\nu)$. Het corrigeren hiervoor bleek niet uitvoerbaar, daar voor de spin-roosterabsorptie geen duidelijke Debije-krommen waren gevonden. In tabel III-7 zijn onze resultaten voor τ_s samengevat.

$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (poeder)	$\tau_s = 1,4 - 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ H = 0	$\tau_s = 2,1 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ H = 7 kOe
$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (H = 0)	$\tau_s = 1,5 - 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ $\vec{H} // a$ -as	$\tau_s = 0,95 - 1,15 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ $\vec{H} // c$ -as
$\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (H = 0)	$\tau_s = 1,4(\pm 0,1) \cdot 10^{-9} \text{ s}$ $\vec{H} // a$ -as	$\tau_s = 0,9(\pm 0,1) \cdot 10^{-9} \text{ s}$ $\vec{H} // c$ -as

Tabel III-7: Samenvatting van de resultaten betreffende τ_s in de hier onderzochte zouten.

C Discussie

Op dezelfde wijze als in §1 en §2 is gedaan, is eerst nagegaan of op basis van een Gaussische correlatiefunctie overeenstemming met de theorie bestaat. Met behulp van het eerder beschreven kristalrooster en de exchangeconstanten uit tabel III-6 zijn $\langle \omega^0 \rangle_M$ en $\langle \omega^2 \rangle_M$ ($M = 1, 2$) berekend en daaruit de waarden voor τ_s . Daarbij is $|J/J'| = 4$ gekozen^{47) 48)}. Vergelijking van kolom 6 uit tabel III-8 met tabel III-7 toont aan, dat de op deze wijze berekende τ_s geenszins met de experimentele waarde overeenstemt. Afwijkingen doen zich voor in:

- 1) Veldafhankelijkheid bij $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- 2) Gemeten en berekende waarden schelen ruwweg een factor 5 bij de chlorides en ongeveer 8 bij het bromide.
- 3) Berekening geeft $\tau_s(a) < \tau_s(c)$, terwijl $\tau_s(a) > \tau_s(c)$ werd gemeten.
- 4) In $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is τ_s volgens de metingen kleiner dan in $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, terwijl de berekening het omgekeerde resultaat geeft.

Ad 1)

De beschrijving van de relaxatietijd in $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ met een exponentieel verband tussen τ_s^{-1} en $|H|$ (volgens (III-13) met de momenten uit tabel III-8) levert voor τ_s de waarden τ_s (poeder, $H = 0$) = $9,0 \cdot 10^{-9}$ s en τ_s ($H = 7$ kOe) = $15,3 \cdot 10^{-9}$ s op. Dit komt aanzienlijk beter met de gemeten veldafhankelijkheid van τ_s overeen dan op basis van een Gauss-kromme werd berekend.

Ad 2)

Als men aanneemt dat $\ln \tau_s$ lineair afhankelijk is van $|H|$, wordt het verschil tussen gemeten en berekende waarde van τ_s een factor $\sqrt{\pi}$ kleiner. De overblijvende discrepantie kan verklaard worden door een geringe anisotropie in de exchangewisselwerking (voor elk van de hier onderzochte zouten zijn hiervoor reeds aanwijzingen te vinden in door anderen verrichte onderzoeken^{48) 49)}). Om de mate van anisotropie in de exchangewisselwerking te schatten, schrijven we het exchangedeel uit de Hamiltoniaan als in (I-33):

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{ex}} &= \frac{1}{2} \sum_{i,j\neq} -2 (J_{ij}^{xx} S_x^i S_x^j + J_{ij}^{yy} S_y^i S_y^j + J_{ij}^{zz} S_z^i S_z^j) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j\neq} \left\{ -\frac{1}{2} (J_{ij}^{xx} - J_{ij}^{yy}) (S_+^i S_+^j + S_-^i S_-^j) + \right. \\ &\quad \left. -\frac{1}{2} (J_{ij}^{xx} + J_{ij}^{yy}) (S_+^i S_-^j + S_-^i S_+^j) - 2 J_{ij}^{zz} S_z^i S_z^j \right\}. \end{aligned} \quad (\text{III-20})$$

	$\langle \omega^0 \rangle_1$ $(10^{42} (g\mu_B)^4 / \hbar^2)$	$\langle \omega^0 \rangle_2$ $(10^{42} (g\mu_B)^4 / \hbar^2)$	$\langle \omega^2 \rangle_1$ $(10^{44} (g\mu_B / \hbar)^4)$	$\langle \omega^2 \rangle_2$ $(10^{44} (g\mu_B / \hbar)^4)$	τ_s (10^{-9} s)	A
$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\vec{H} // a\text{-as})$	18,2	14,1	$5,2J^2 + 4,4J'^2$	$4,2J^2 + 3,2J'^2$	16 (H=0)	} poeder 0,05
" $(\vec{H} // c\text{-as})$	18,8	13,5	$5,3J^2 + 4,5J'^2$	$4,0J^2 + 3,1J'^2$	15 (H=7k0e)	
$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\vec{H} // a\text{-as})$	24,5	18	$6,9J^2 + 5,9J'^2$	$5,4J^2 + 4,2J'^2$	4,5 (H=0)	0,055
" $(\vec{H} // c\text{-as})$	25,5	18	$7,2J^2 + 6,1J'^2$	$5,4J^2 + 4,2J'^2$	6,1 "	0,09
$\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\vec{H} // a\text{-as})$	26	20	$7,4J^2 + 6,3J'^2$	$5,9J^2 + 4,6J'^2$	5,1 "	0,055
" $(\vec{H} // c\text{-as})$	27,5	19,5	$7,8J^2 + 6,6J'^2$	$5,9J^2 + 4,5J'^2$	7,0 "	0,095

Tabel III-8: Waarden voor het 0-de en 2-de moment (CGS-eenheden) en de daaruit bepaalde relaxatietijd met behulp van Gaussische vormfuncties.

De laatste twee termen in (III-20) vertegenwoordigen de tot nu toe gebruikte (isotrope) exchange-wisselwerking en vormen dus de exchangebijdrage tot \mathcal{H}_{sec} . De eerste term behoort tot $\mathcal{H}_{\text{n-sec}}$ en de invloed ervan kan uitgerekend worden door deze bij $\mathcal{H}_{\pm 2}$ op te tellen. In het geval dat niet met \vec{H} langs een der hoofdasen van de exchangetensor wordt gemeten, zal er ook een term zijn die bij $\mathcal{H}_{\pm 1}$ kan worden opgeteld. Meestal is echter $\tau_{s1}^{-1} \ll 4\tau_{s2}^{-1}$ (I-44), zodat de hier gekozen benadering de belangrijkste invloed van de anisotropie in de exchange-wisselwerking weergeeft. Wanneer $(J_{ij}^{xx} - J_{ij}^{yy}) \equiv A J_{ij}$, waarin J_{ij} de tot nu toe gebruikte isotrope exchangeconstante is, wordt voor spins met gelijke g-waarden:

$$\mathcal{H}_{\pm 2} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq} \left[\frac{3}{4} (g\mu_B)^2 (\xi_{ij} \pm i\eta_{ij})^2 r_{ij}^{-3} + \frac{1}{2} A J_{ij} \right] S_{\pm}^i S_{\pm}^j \quad (\text{III-21})$$

Hiermee wordt, voor $S = \frac{1}{2}$,

$$\begin{aligned} \langle \omega^0 \rangle_2 &= \frac{9}{32} (g\mu_B)^4 / \hbar^2 \sum_{j \neq i} (1 - \xi_{ij}^2)^2 r_{ij}^{-6} + \frac{1}{8} \hbar^2 \sum_{j \neq i} A^2 J_{ij}^2 + \\ &+ \frac{3}{8} (g\mu_B / \hbar)^2 \sum_{j \neq i} A J_{ij} (\xi_{ij}^2 - \eta_{ij}^2) r_{ij}^{-3} \end{aligned} \quad (\text{III-22})$$

en bij benadering van $\langle \omega^2 \rangle_2$ met de tweede term uit (I-50):

$$\begin{aligned} \langle \omega^2 \rangle_2 &= \frac{9}{32} (g\mu_B / \hbar)^4 \sum_{j,l \neq i} 4 J_{il}^2 (1 - \xi_{ij}^2)^2 r_{ij}^{-6} + \frac{1}{8} \hbar^4 \sum_{j,l \neq i} 4 A^2 J_{ij}^2 J_{il}^2 + \\ &+ \frac{3}{8} (g\mu_B)^2 / \hbar^4 \sum_{j,l \neq i} 4 A J_{ij} J_{il}^2 (\xi_{ij}^2 - \eta_{ij}^2) r_{ij}^{-3}. \end{aligned} \quad (\text{III-23})$$

Uit (III-22) en (III-23) blijkt dat in het algemeen $\langle \omega^0 \rangle_2 / \langle \omega^2 \rangle_2$ weinig zal veranderen door de aanwezigheid van anisotrope exchange, daar $\langle \omega^0 \rangle_2$ en $\langle \omega^2 \rangle_2$ beide in vrijwel gelijke mate groter worden. De veldafhankelijkheid van τ_s blijft dus ook vrijwel gelijk. De grootte van τ_s verandert echter wel, daar deze ruwweg evenredig is met $\langle \omega^0 \rangle_2^{3/2} / \langle \omega^2 \rangle_2^{1/2}$. Uit de gevonden verschillen tussen berekende en waargenomen τ_s kan dus de constante $|A|$ geschat worden, welke een maat is voor de anisotropie van de exchange-wisselwerking. De aldus voor $|A|$ gevonden waarden zijn gegeven in tabel III-8.

Voor beide chlorides werd binnen de bereikte nauwkeurigheid dezelfde waarde gevonden. Het verschil tussen de a- en c-as is ook voor beide zouten gelijk. Bij vergelijking met de door anderen gevonden anisotropie in de exchange-wisselwerking blijken onze resultaten niet in overeenstemming te zijn met die uit ferromagnetische-resonantiemetingen. *Ford en Jeffries* ⁵⁰) komen voor $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tot de conclusie dat dit zout zich als een zuivere Heisenberg-ferromagneet gedraagt. Betere overeenstemming is er met de metingen van de paramagnetische-resonantie-lijnbreedte bij kamertemperatuur door *Henderson en Rogers* ⁵¹). Voor zowel $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vinden zij dat de (met isotrope exchange) berekende lijnbreedte een factor 2 kleiner is dan de gemeten waarde. Dit verschil wordt door hen hoofdzakelijk aan anisotrope exchange-wisselwerking toegeschreven. De anisotropieconstante die hieruit berekend kan worden, is echter een andere dan de door ons gedefinieerde (deze geeft namelijk het verschil tussen J^{zz} enerzijds en J^{xx} en J^{yy} anderzijds). Deze constante zal ongeveer dezelfde waarde hebben, daar het verschil tussen berekende en gemeten waarde van de seculaire lijnbreedte en van de relaxatietijden ongeveer gelijk is (respectievelijk een factor 2 en 2,7). Uit het feit dat de verhouding tussen de lijnbreedtes bij laag en hoog veld (ten opzichte van H_{ex}) beantwoordt aan hetgeen op grond van isotrope exchange verwacht wordt, kan afgeleid worden, dat het verschil tussen J^{xx} en J^{yy} van dezelfde orde van grootte zal zijn als dat tussen J^{xx} en J^{yy} enerzijds en J^{zz} anderzijds. Bij het bromide is de exchange-wisselwerking kennelijk anders dan in beide chlorides, daar het poeder een kleinere waarde voor $|A|$ geeft dan de kleinste bij de andere twee zouten. Dit is ook in overeenstemming met de conclusie van *Wielinga* ⁴⁸) dat de (super)exchange in het bromide via een andere weg gaat dan bij de chlorides. Voor de anisotropieconstante in het bromide is door *Wielinga* 0,02 gevonden (verschil tussen J^{zz} en $J^{xx} = J^{yy}$), hetgeen van dezelfde orde van grootte is als de door ons bepaalde waarde van 0,05.

Ad 3)

Dat $\tau_s(a) > \tau_s(c)$ blijkt te zijn, terwijl berekening (met isotrope exchange) $\tau_s(a) < \tau_s(c)$ geeft, kan ook aan het bestaan van anisotropie in de exchange-wisselwerking toegeschreven worden. Als het uitwendig veld een andere richting heeft, zal het niet-seculaire deel van \mathcal{H}_{ex} ook anders zijn en daarmee τ_s .

Ad 4)

Wanneer $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dezelfde anisotropieconstante A hebben, is de bijdrage tot $\mathcal{H}_{\text{n-sec}}$ in het laatste zout groter dan in het eerste, omdat de exchangewisselwerking daarin groter is. Dit heeft volgens (I-42) een kortere relaxatietijd tot gevolg.

§4 VERGELIJKING MET DE PARAMAGNETISCHE-RESONANTIELIJN-BREEDTE EN SAMENVATTING

Door (I-62) en (I-63) wordt het theoretische verband tussen de breedte van de paramagnetische-resonantielijnen en de spin-spinrelaxatietijd weergegeven. Dit is door *Kubo en Tomita*⁵⁾ afgeleid voor symmetrische kristalroosters (of poedervormige preparaten) en gelijkvormige correlatiefuncties $F_M(t)$ (I-45). In het geval dat $F_M(t)$ Gaussisch is, blijkt voor $H \lesssim \frac{1}{5} H_{\text{ex}}$ de spin-spinrelaxatietijd vrijwel gelijk te zijn aan $\Delta\omega_{1/2}^{-1}$ als $\Delta\omega_{1/2}$ de totale lijnbreedte, seculaire plus niet-seculaire, is (fig. I-3). De aanwezigheid van anisotrope exchangewisselwerking heeft weinig invloed op dit verband. Als de anisotrope exchange in de vorm (I-33) geschreven kan worden, neemt in de formule voor de lijnbreedte alleen de bijdrage van de tweede term in (I-62) afkomstig van $F_1(t)$ (I-45) toe. In de uitdrukking voor de spin-spinrelaxatietijd wordt alleen de term afkomstig van $F_2(t)$ ($4J(2\omega)$ in (I-63)) groter. In beide gevallen, van lijnbreedte en relaxatietijd, zijn dit de belangrijkste bijdragen tot de waarde voor $H \lesssim \frac{1}{5} H_{\text{ex}}$ en blijft dus gelden: $\tau_s \approx \Delta\omega_{1/2}^{-1}$. In het geval dat het uitwendig veld niet evenwijdig aan een der hoofdassen van de exchangetensor staat, zullen alle termen in (I-62) en (I-63) toenemen, maar grote verschillen tussen τ_s en $\Delta\omega_{1/2}^{-1}$ worden daarbij niet verwacht.

In tabel III-9 worden de lijnbreedtes vergeleken met de door ons gemeten relaxatietijden, waarbij steeds is voldaan aan $H \lesssim \frac{1}{5} H_{\text{ex}}$.

Uit tabel III-9 blijkt over het algemeen een goede overeenstemming tussen de door ons gemeten τ_s en de lijnbreedtes. De belangrijkste afwijkingen treden op bij $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ voor \vec{H} evenwijdig aan L_3 , waarvoor geen verklaring

	ΔH (Oe)	T (K)	H (kOe)	Richting van \vec{H}	Ref.	$2/\gamma\Delta H$ (10^{-9} s)	τ_s (10^{-9} s)
CuSO ₄ .5H ₂ O	100	20	0,15-0,45	poeder	19	1,0	1,0-1,2
"	56	300	3,0	L ₁	27	2,0	3,2-4,3
"	116	300	3,0	L ₃	27	0,85	3,2-4,3
Cu(NH ₃) ₄ SO ₄ .H ₂ O	30-50 ¹⁾	300	7,1	diverse	52	2,2-3,6	4-6
"	20-30 ¹⁾	300	3,2	"	36	3,6-5,4	3-6
"	10-40 ¹⁾	20-300	3,3	"	53	2,7-11	3,3-6,0
"	11,3	300	1,0	a-as	42	8,9	2,5
"	10,1	300	3,0	"	42	11,0	3,2
"	7,7	300	7,8	"	42	14,4	4,4,5
CuK ₂ Cl ₄ .2H ₂ O	190	300	extrapolatie	c-as	51	0,6	0,9
Cu(NH ₄) ₂ Cl ₄ .2H ₂ O	170	300	naar H=0	"	51	0,65	0,95
Cu(NH ₄) ₂ Br ₄ .2H ₂ O	50	300	8,2-8,9	a-,c-as	49	2,1-2,2	2,1

Tabel III-9: Vergelijking van de waargenomen spin-spinrelaxatietijd met de door anderen gevonden waarden voor de paramagnetische-resonantie lijnbreedtes.

$$\Delta\omega_{1/2}^{-1} = 2(\gamma\Delta H)^{-1}$$

1) Er is geen eenduidig verband tussen de richting en de lijnbreedte bij de verschillende auteurs onderling.

gevonden kon worden. Ook in het geval van Cu(NH₃)₄SO₄.H₂O zijn er grote verschillen met de metingen van Rogers⁴²). Deze laatste metingen geven echter bij alle velden lagere waarden voor $\Delta\omega_{1/2}$ dan door verschillende andere auteurs zijn gevonden. Met de meetresultaten van deze laatsten bestaat wel goede overeenstemming. De veldafhankelijkheid is slechts bij Cu(NH₃)₄SO₄.H₂O en \vec{H} evenwijdig aan de a-as te vergelijken en stemt wel goed overeen met de door Rogers⁴²) gevonden frequentieafhankelijkheid van de lijnbreedte.

Samenvattend kan gesteld worden, dat in de hier onderzochte zouten met een zeer sterke exchange-wisselwerking ($H_{ex} > 10 \text{ kOe} \gg H_{dd}$) de spin-spinrelaxatietijd in velden $H \ll H_{ex}$ veel korter blijkt te zijn dan uit de dipool-dipoolwisselwerking en de elders gevonden isotrope (Heisenberg) exchangeconstanten berekend kan worden. De experimentele waarden voor de lijnbreedte bij paramagnetische resonantie zijn in goede overeenstemming met de gemeten relaxatietijden.

In $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kon de grootte van τ_s in deze relatief lage velden verklaard worden uit het feit dat de helft van de spins in deze zouten geen sterke exchange-wisselwerking met de andere spins heeft. Het bleek mogelijk τ_s^{-1} te splitsen in drie termen, die afkomstig zijn van de wisselwerkingen in en tussen de twee spin-systemen. De zwakke exchange-wisselwerking in één van de spinsystemen bleek daarbij bepalend voor de grootte van τ_s als $H \ll H_{\text{ex}}$. Als alle spins sterke exchange-wisselwerking met de andere spins hebben, zoals in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, is een dergelijke opsplitsing minder eenvoudig door te voeren. In de discussie van de meetresultaten aan dit zout (§2) is er de aandacht op gevestigd, dat een geringe anisotropie van de sterke exchange-wisselwerking grote invloed op de spin-spinrelaxatietijd kan hebben. Dit is waarschijnlijk ook de verklaring voor de aanzienlijk kortere relaxatietijden in $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dan de met isotrope exchange voor deze zouten berekende waarden. Voor de anisotropie van de exchange-wisselwerking in de laatste drie zouten bestaan ook aanwijzingen uit metingen van de resonantielijnbreedte⁵¹⁾ en uit metingen van de magnetisatie bij ongeveer 1 K⁴⁸⁾.

In die gevallen waarin een veldafhankelijkheid kon worden bepaald, bleek τ_s ongeveer lineair afhankelijk van H voor $H \ll H_{\text{ex}}$, terwijl op basis van een benadering van de correlatiefunctie $F_M(t)$ (1-45) met een Gaussische vormfunctie $\ln \tau_s$ lineair afhankelijk van H^2 wordt verwacht. Een dergelijk exponentieel verband is ook gevonden door *Richardson e.a.*¹⁶⁾ voor de spin-spinrelaxatietijd van de kernspins van vast ^3He en door *Rogers*⁴²⁾ voor de frequentieafhankelijkheid van de paramagnetische-resonantielijnbreedte in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. In dit laatste geval werd de exponentiële veldafhankelijkheid toegeschreven aan de lineaire-ketenstructuur van de exchange-wisselwerking. Enkele zouten waarin de sterke exchange-wisselwerking niet in een ketenstructuur optreedt, $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ etc., bleken de sterke veldafhankelijkheid voor $H \ll H_{\text{ex}}$ in veel geringere mate te vertonen. Voorlopige metingen bij 1800 MHz aan deze zouten door *drs. P.W. Verbeek*, waarbij tot $H \approx H_{\text{ex}}$ kon worden gemeten, tonen echter een nogal grillige veldafhankelijkheid aan tot $H \approx H_{\text{ex}}$. Deze laatste experimenten bevestigen dan ook de mening dat de waarnemingen van τ_s tot in velden die enkele malen groter zijn dan het exchangeveld moeten worden uitgebreid, alvorens een definitieve beschrijving van de hier optredende processen kan worden gegeven.

HOOFDSTUK IV

METINGEN AAN ENKELE CHROOMALUINEN

Inleiding

Sinds de ontdekking van het zogenaamde derde relaxatie-effect in CrK-aluïn door *De Vrijer en Gorter*⁵⁴⁾ omstreeks 1950, hebben de chroomaluïnen steeds in de belangstelling van de Leidse relaxatiegroep gestaan. Er zijn dispersie- en absorptiemetingen gedaan over een groot frequentiegebied (0,2 kHz tot 1,7 GHz^{54) 55) 19)}) aan het CrK-aluïn. Ook aan eenkristallen van dit zout zijn reeds metingen verricht¹⁸⁾. In geconcentreerde Cr-aluïnen met K^+ , $(NH_4)^+$ en $(CH_3NH_3)^+$ als eenwaardig ion werd bij frequenties tussen 1 en 100 MHz het effect in sterke mate gevonden en de metingen die in dit hoofdstuk worden beschreven, toonden het aan in CrCs- en CrRb-aluïn, terwijl ook in CrTl-aluïn er aanwijzingen voor bleken te zijn.

In 1956 werd door *Smits e.a.*⁵⁵⁾ geopperd, dat deze relatief snelle relaxatieprocessen te wijten zouden zijn aan wat later bekend werd onder de naam cross-relaxatie. Hieraan is door *Bloembergen e.a.*⁵⁶⁾ in 1959 uitvoeriger aandacht besteed en een aantal mogelijke processen werd door hen beschreven. In hoofdstuk I, §2-C, is nader ingegaan op de aard van deze processen, waarbij reeds is verwezen naar fig. IV-1. Hierin zijn de energieniveaus aangegeven van een Cr^{3+} -ion in een Cr-aluïn in het eenvoudigste geval. Uit fig. IV-1 blijkt dat de velden waarbij eenvoudige cross-relaxatieprocessen optreden, maximaal 0,3

$D/(g\mu_B)$ verschillen.

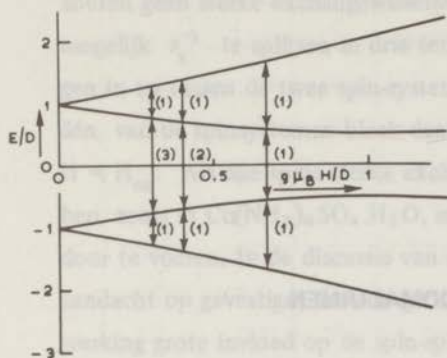


Fig. IV-1

De energieniveaus van een spin met $\vartheta = 54^\circ$ in een Cr-aluin. Er zijn crossrelaxatieprocessen aangegeven waarbij 2, 3 of 4 spins zijn betrokken.

In geconcentreerde Cr-aluinen met $D/(g\mu_B) \lesssim 1$ kOe zullen, omdat daarin $H_{dd} \approx 300$ Oe (de roosterafstanden lopen voor de verschillende Cr-aluinen weinig uiteen (tabel IV-1)), de verschillende processen dus niet gescheiden kunnen worden waargenomen (zie hoofdstuk I, § 2-C). Ook zal als $D/(g\mu_B) \lesssim 1$ kOe, vrijwel geen anisotropie in het effect optreden, zodat alleen uit geconcentreerde Cr-aluinen met $D/(g\mu_B) \gtrsim 1$ kOe gegevens omtrent de cross-relaxatie verkregen kunnen worden.

Een en ander wordt bevestigd door de fraaie metingen die onlangs verricht zijn door *Van Duyneveldt e.a.*¹⁵⁾ aan eenkristallen van verdund CrCs-aluin. In dit zout is $H_{dd} \approx 100$ Oe en $D/(g\mu_B) \approx 0,7$ kOe, zodat verschillende cross-relaxatieprocessen gescheiden werden waargenomen.

In dit hoofdstuk zullen de absorptiemetingen beschreven worden die verricht zijn aan Cr-aluinen met Tl^+ , Rb^+ , Cs^+ en $(CH_3NH_3)^+$ als eenwaardig ion. Deze zijn gekozen omdat hiervoor slechts één splitsing van het viervoudig ontlaarde grondniveau in twee doubletten door het elektrische kristalveld bekend is, terwijl in CrK- en Cr(NH₄)-aluin meer waarden van deze splitsing voorkomen. Door ons is aan geconcentreerde zouten gemeten, hoewel deze dus het nadeel hadden dat er weinig gedetailleerde gegevens over de cross-relaxatieprocessen verkregen konden worden ten gevolge van het overlappen van de verschillende pro-

cessen. Bovendien ligt in verdunde zouten het inverse van de cross-relaxatietijd buiten het door ons bestreken frequentiegebied ($7-100 \text{ MHz}$)¹⁵) en kon niet door ons worden waargenomen. Het belangrijkste doel van de hier te beschrijven metingen was echter de door *Smits e.a.*^{5,5}) in $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{NH}_3)$ -aluin opgemerkte absorptie voor $H > D / (g\mu_B)$ te onderzoeken. Een voorlopige meting van χ' bij 34 MHz van CrCs-aluin (poeder) toonde namelijk aan dat het proces ook in dit zout optreedt, getuige de val in χ' van χ_{ad} naar ongeveer $\frac{4}{5} \chi_{ad}$ voor $H > D / (g\mu_B)$ (fig. IV-2).

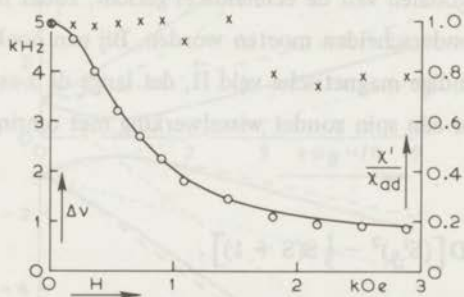


Fig. IV-2

Dispersie en χ' / χ_{ad} bij 34 MHz als functie van het uitwendig veld in CrCs-aluin. $T = 20 \text{ K}$. De waarden van de getrokken kromme zijn evenredig met χ_{ad} .

Dit proces bleek in alle bovengenoemde aluinen op te treden en moet worden toegeschreven aan een proces analoog aan het Kronig-Bouwkamp-relaxatieproces. De hierbij optredende absorpties zijn zeer klein, zodat hiervoor het gebruik van geconcentreerde zouten wenselijk was.

In §1 van dit hoofdstuk zullen enkele algemene gegevens omtrent de Cr-aluinen worden geresumeerd die voor ons van belang waren. §2 bevat de meetresultaten, waarvan in §3 een discussie volgt. Hierin zal de nadruk vallen op het Kronig-Bouwkamp-proces, waarvan de intensiteit in overeenstemming bleek met de uitdrukkingen die hiervoor kunnen worden afgeleid. De grootte van de waargenomen relaxatietijden kon op bevredigende wijze beschreven worden met de door *Mazur en Terwiel*⁹) gegeven uitdrukking voor de relaxatietijd in het door hen zogenoemde geval van "strong coupling and strong field" (hoofdstuk I, §2-B).

§1 ENKELE GEGEVENS BETREFFENDE DE Cr-ALUINEN

De Cr-aluinen behoren tot het kubische kristalstelsel. De Cr^{3+} -ionen bevinden zich daarin op een zijvlakgecenterd rooster. De omringende, niet-magnetische, H_2O -moleculen geven ter plaatse van de Cr^{3+} -ionen een elektrisch kristalveld van hoofdzakelijk kubische symmetrie met een trigonale component, waardoor de grondtoestand (${}^4F_{3/2}$) wordt gesplitst in twee doubletten. Het energieverval tussen deze doubletten wordt meestal 2D genoemd. De as van het trigonale veld is langs de vier lichaamsdiagonalen van de eenheidscel gericht, zodat in het algemeen vier verschillende ionen onderscheiden moeten worden. Bij een hoek ϑ tussen de trigonale as en het uitwendige magnetische veld \vec{H} , dat langs de z-as wordt gedacht, ziet de Hamiltoniaan voor één spin zonder wisselwerking met omringende spins er als volgt uit:

$$\mathcal{H}^i = -g\mu_B H S_z^i + D \left[(S_y^i)^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right]. \quad (\text{VI-1})$$

Hierin is S_y^i de operator van de component van de spin langs de trigonale as en kan als volgt in S_z^i en S_x^i uitgedrukt worden:

$$S_y^i = S_z^i \cos \vartheta + S_x^i \sin \vartheta. \quad (\text{VI-2})$$

De g-waarde is voor de Cr-aluinen isotroop en g is gelijk aan 1,98. Door oplossen van de seculaire vergelijking kunnen de 1-spin-energieniveaus bepaald worden als functie van H met ϑ als parameter \star).

Fig. IV-3 geeft een overzicht van de eigenwaarden als functie van het uitwendig veld. De eenheden langs de assen zijn D en $D/(g\mu_B)$, zodat de krommen bruikbaar zijn voor Cr-aluinen met verschillende D-waarden. De grootte van de nulveldsplitsing voor de verschillende Cr-aluinen is in tabel IV-1 vermeld, waarvoor de waarden (behalve die van het CrTi-aluin) zijn ontleend aan *Bleaney*⁵⁷). De nulveldsplitsing in het CrTi-aluin is afgeleid uit de door *dr. D.A. Curtis* voor ons

\star) Drs. H. Alblas was behulpzaam bij de uitvoering hiervan op de computer van het rekencentrum van de T.H.Twente. Daarbij werden ook de afgeleiden van de energieniveaus naar het veld bepaald, in verband met de berekening van χ_∞ (§3).

gemeten $\chi'(H)$, waaruit $b/C = 25,4 \cdot 10^4 \text{ Oe}^2$ werd gevonden. Uit het kristalrooster kon b_{dd}/C berekend worden (tabel IV-1), zodat als exchange en hyperfijnsplitsing geen bijdrage tot de b/C -waarde geven, daaruit voor de grootte van de nulveldsplitsing in CrTi-aluïn volgt: $2D = 0,137 \text{ K}$.

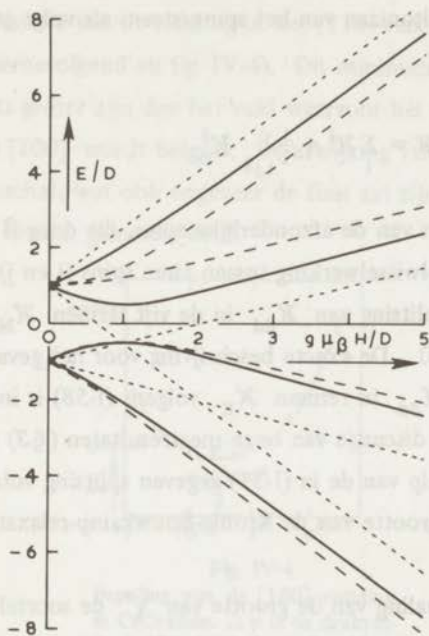


Fig. IV-3: Energie-eigenwaarden in eenheden D van de afzonderlijke spins in een Cr-aluïn als functie van $g\mu_B H/D$.
 $\vartheta = 0^\circ$ ——— $\vartheta = 54^\circ 45'$ - - - - $\vartheta = 90^\circ$

	$2D/k$ (K)	d (Å)	b_{dd}/C (Oe^2)	$D/(g\mu_B)$ (Oe)
CrTi-aluïn	0,137	12,238	$4,3 \cdot 10^4$	515
CrRb-aluïn	0,155	12,256	$4,3 \cdot 10^4$	580
CrCs-aluïn	0,191	12,378	$4,05 \cdot 10^4$	740
Cr(CH ₃ NH ₃)-aluïn	0,245	12,516	$3,8 \cdot 10^4$	920

Tabel IV-1: De grootte van de nulveldsplitsing, roosterconstante en dipool-dipool-wisselwerking in de hier onderzochte Cr-aluïnen.

De wisselwerking tussen de verschillende spins vindt in hoofdzaak plaats door dipool-dipoolwisselwerking. Hoewel 9,5% van natuurlijk chroom een kernspin $I = \frac{3}{2}$ heeft, is de wisselwerking van de electronenspins met de kernspins verwaarloosbaar klein⁵⁸). Exchangewisselwerking tussen de Cr-ionen is nooit waargenomen, zodat de volledige Hamiltoniaan van het spinsysteem als volgt geschreven kan worden:

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}^i + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \mathcal{H}_{dd}^{ij} \quad (\text{IV-3})$$

Hierin is \mathcal{H}^i de Hamiltoniaan van de afzonderlijke spins, die door (IV-1) is gegeven. \mathcal{H}_{dd}^{ij} is de dipool-dipoolwisselwerking tussen twee spins (i en j). De in hoofdstuk I (I-31) gegeven splitsing van \mathcal{H}_{dd} in de vijf termen \mathcal{H}_M is strikt genomen alleen zinvol als $D = 0$. De exacte beschrijving voor het geval $D \neq 0$ met behulp van de splitsing van \mathcal{H}_{dd} in termen \mathcal{H}_K volgens (I-58) is in dit geval bijzonder ingewikkeld. In de discussie van onze meetresultaten (§3) zal blijken, dat een beschrijving met behulp van de in (I-31) gegeven splitsing voldoende is voor de bepaling van de orde van grootte van de Kronig-Bouwkamp-relaxatietijd voor $H > D/(g\mu_B)$ als $D \neq 0$.

Tenslotte is voor de bepaling van de grootte van χ'' de soortelijke warmte van de onderzochte zouten nodig. Van het $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{NH}_3)$ -aluin is deze bij de temperatuur van vloeibare waterstof gemeten door *Kapadnis*⁵⁹) en bedraagt bij 15 K: $13 \text{ J.mol.}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Voor de soortelijke warmte van de andere drie Cr-aluinen bij 20 K is door ons de waarde $39 \text{ J.mol.}^{-1} \text{ K}^{-1}$ gebruikt, die uit dezelfde metingen van *Kapadnis* als een waarschijnlijke waarde kan worden afgeleid.

§2 DE MEETRESULTATEN

Er zijn absorptiemetingen verricht aan poedervormige preparaten van CrRb- en CrCs-aluinen en aan eenkristallen van CrCs-, CrTl- en $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{NH}_3)$ -aluin. Door het preparaat van een eenkristal met een [110]-as vertikaal te plaatsen, kon gemeten worden met het constante en het hoogfrequente magneetveld evenwijdig aan de [100]-, [110]- en [111]-as, zonder dat het nodig was het preparaat te

verwisselen. Voor het vergelijken van de absorptie in de verschillende richtingen met elkaar is dit zeer nuttig, daar de warmtecapaciteit van het preparaat gelijk bleef. Voor de bepaling van de stand van het preparaat ten opzichte van \vec{H} is gebruik gemaakt van het feit dat voor \vec{H} evenwijdig met [100], een minimum in de absorptie als functie van de richting in het (110)-vlak wordt verwacht (zie inleiding van §3 hiernavolgend en fig. IV-4). Dit minimum is het scherpst voor magnetevelden die iets groter zijn dan het veld waarvoor het maximum in $\chi''(H)$ bij \vec{H} evenwijdig met [100] wordt bereikt. De afwijking van de juiste richting wordt minder dan 3° geschat, wat ook ongeveer de fout zal zijn tussen een werkelijk (110)-vlak en dat waarin gemeten werd.

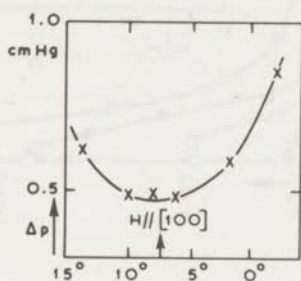


Fig. IV-4

Bepaling van de [100]-richting in CrCs-aluïn. Δp is de drukverhoging door 5 minuten stoken met een vermogen waarvoor $i = 90 \mu A$ (vgl. fig. II-4). $H = 1410$ Oe, $\nu = 24$ MHz.

Bovenstaande drie richtingen werden gekozen, omdat daarin maar één of twee soorten magnetische ionen aanwezig zijn (zie tabel IV-2). Voor een soort ionen heeft ϑ dezelfde waarde. Verwacht kan worden, dat de interpretatie van de meetresultaten voor deze speciale richtingen eenvoudiger is dan voor een willekeurige.

Afgezien van een verandering in de absorptie bij relatief hoge velden ($H > 4$ kOe), die een gevolg is van de spinroosterrelaxatie, is de gemeten waarde van χ''/χ_0 onafhankelijk van de temperatuur. In fig. IV-5, 6 en 7 is χ''/χ_0 ten gevolge van de spin-spinrelaxatie als functie van H uitgezet. Deze grootte werd uit de gemeten absorptie afgeleid door van de waargenomen absorptie die welke in hoge velden ($H > 3$ kOe) werd gevonden, af te trekken. Deze laatste moet

Richting	Aantal equivalente ionen	ϑ	$\cos^2 \vartheta$
$\vec{H} // [100]$	4	$54^{\circ}44'$	1/3
$\vec{H} // [110]$	2	$35^{\circ}16'$	2/3
"	2	$90^{\circ}0'$	0
$\vec{H} // [111]$	1	$0^{\circ}0'$	1
"	3	$70^{\circ}30'$	1/9

Tabel IV-2: Overzicht van de soorten ionen in een eenheidscel bij de verschillende oriëntaties.

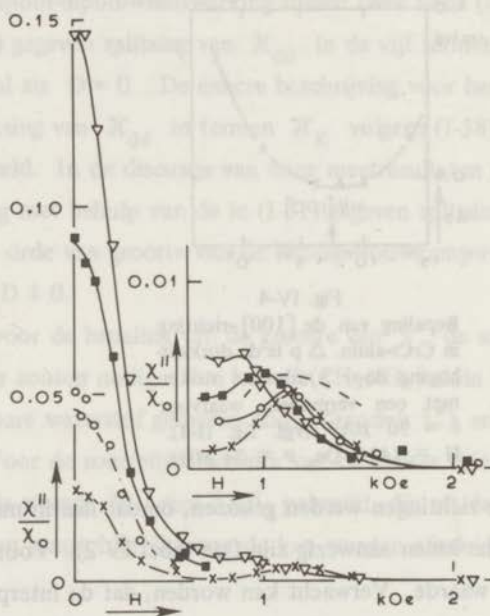


Fig. IV-5a

Spin-spinabsorptie in CrTi-aluin met $\vec{H} // [100]$.

X : 12,8 MHz;

o : 24,4 MHz;

■ : 47,7 MHz;

▽ : 93,6 MHz.

----- : $\frac{1}{10} (\chi_{ad} - \chi_{\infty}) / \chi_0$
volgens berekening met

$D/g\mu_B = 515$ Oe.

----- : $\frac{1}{2} (\chi_{ad} - \chi_{\infty}) / \chi_0$.

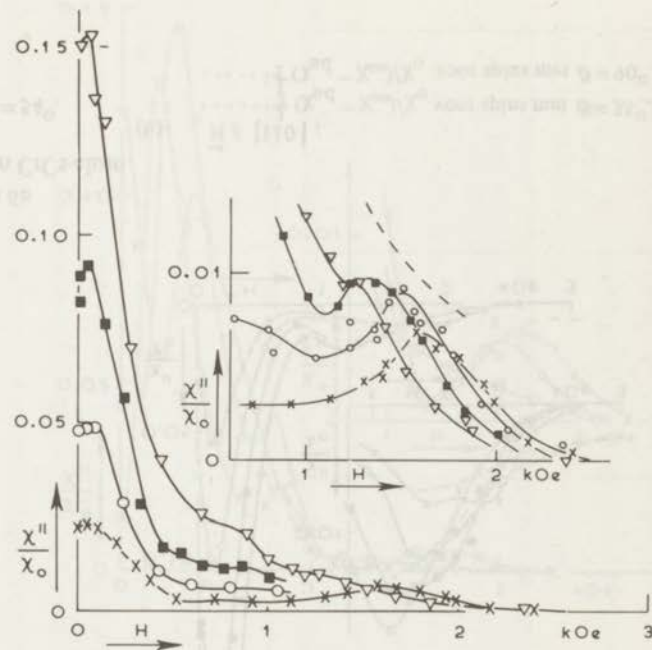
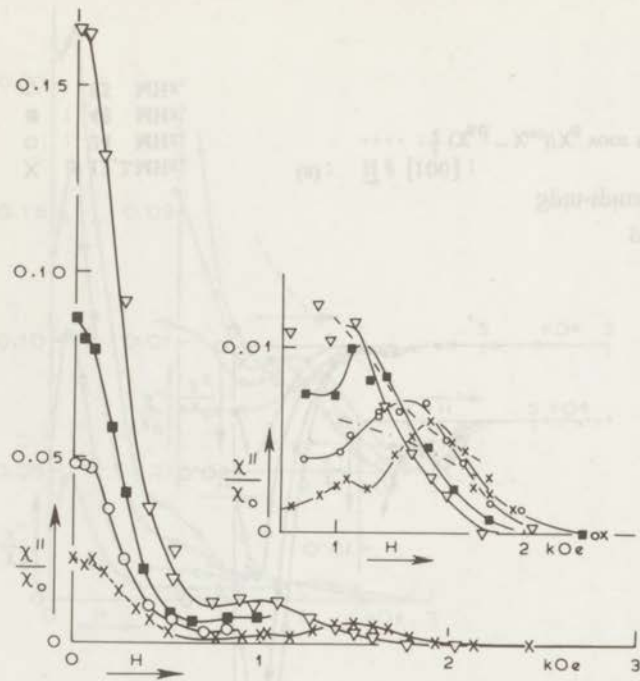


Fig. IV-5b en 5c

Spin-spinabsorptie in CrTi-alum.

X : 12,8 MHz;
 O : 24,4 MHz;
 ■ : 47,6 MHz;
 ▽ : 96,3 MHz.

(b): $\vec{H} // [110]$;
 --- : $\frac{1}{2} (\chi_{ad} - \chi_{\infty}) / \chi_0$ voor spins met $\vartheta = 35^\circ$.
 - - - : $\frac{1}{2} (\chi_{ad} - \chi_{\infty}) / \chi_0$ voor spins met $\vartheta = 90^\circ$.

(c): $\vec{H} // [111]$;
 - - - : $\frac{1}{2} (\chi_{ad} - \chi_{\infty}) / \chi_0$ voor spins met $\vartheta = 0^\circ$.

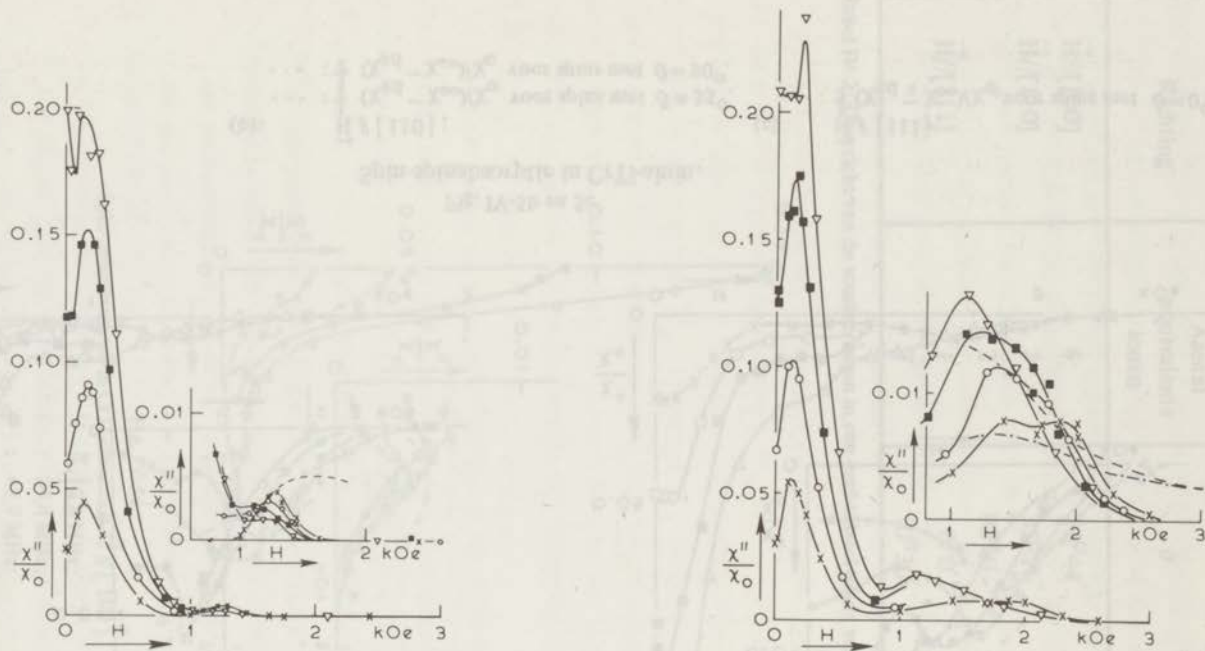


Fig. IV-6a en 6b
Spin-spinabsorptie in CrCs-aluin.

- X : 12,2 MHz;
 O : 24 MHz;
 ■ : 48 MHz;
 ▽ : 85 MHz.

(a): $\vec{H} // [100]$;
 -----: $\frac{1}{2}(\chi_{ad} - \chi_{\infty})/\chi_0$ voor spins met $\vartheta = 54^\circ$.

(b): $\vec{H} // [110]$;
 -----: $\frac{1}{2}(\chi_{ad} - \chi_{\infty})/\chi_0$ voor spins met $\vartheta = 35^\circ$.
: $\frac{1}{2}(\chi_{ad} - \chi_{\infty})/\chi_0$ voor spins met $\vartheta = 90^\circ$.

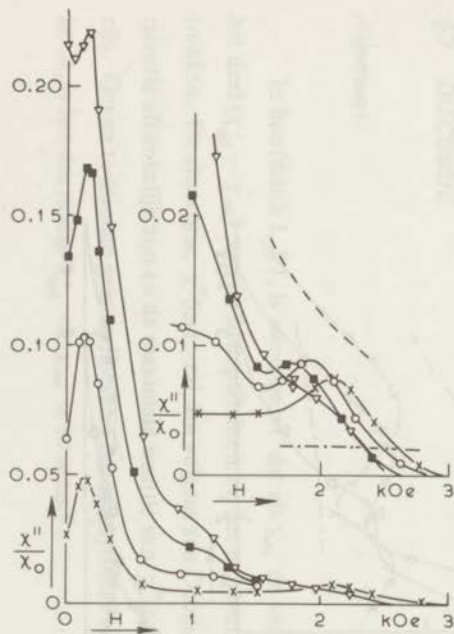


Fig. IV-6c

Spin-spinabsorptie in CrCs-aluin met $\vec{H} // [111]$.

X : 12,3 MHz;

O : 24,2 MHz;

■ : 48,0 MHz;

▽ : 90,0 MHz.

---: $\frac{1}{2}(\chi_{ad} - \chi_{\infty})/\chi_0$ voor spins met $\vartheta = 0^\circ$;

- · - · - : $\frac{1}{2}(\chi_{ad} - \chi_{\infty})/\chi_0$ voor spins met $\vartheta = 70^\circ$.

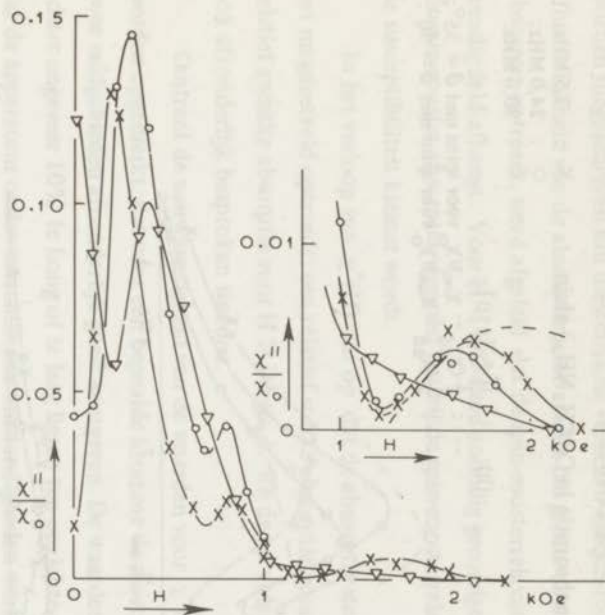


Fig. IV-7a

Spin-spinabsorptie in Cr(CH₃NH₃)-aluin met $\vec{H} // [100]$.

X : 7,5 MHz;

O : 24,0 MHz;

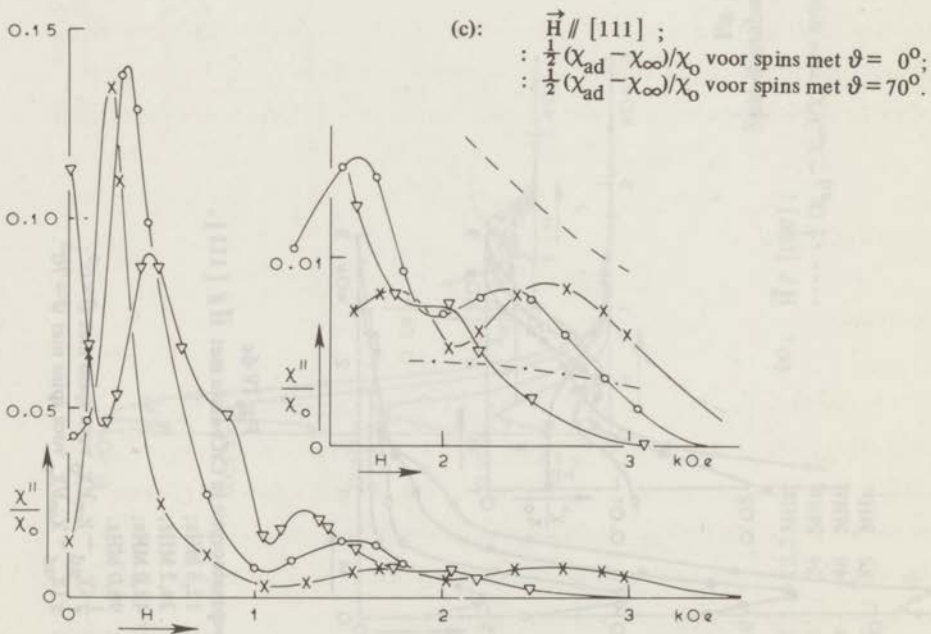
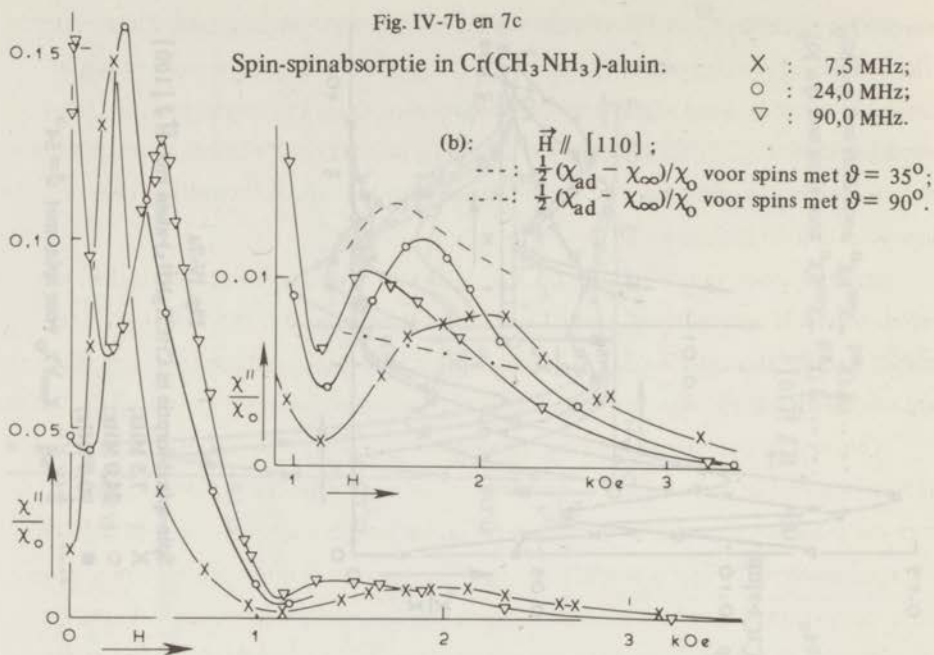
■ : 90,0 MHz;

---: $\frac{1}{2}(\chi_{ad} - \chi_{\infty})/\chi_0$ voor spins met $\vartheta = 54^\circ$.

Fig. IV-7b en 7c

Spin-spinabsorptie in $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{-aluin}$.

X : 7,5 MHz;
 O : 24,0 MHz;
 ∇ : 90,0 MHz.



worden toegeschreven aan diëlectrische verliezen en spin-roosterabsorptie. Uit de veldafhankelijkheid van de absorptie voor velden die groter zijn dan die waarbij spin-spin-absorptie optreedt, werd afgeleid dat de spin-roosterrelaxatietijd weinig van het uitwendig veld afhangt. Voor $H < b/C$ werd zonodig gecorrigeerd voor het afnemen van de spin-rooster absorptie, doordat het bij de spin-roosterrelaxatie betrokken deel van de susceptibiliteit kleiner wordt.

In het verloop van $\chi''(H)$ valt op dat de absorptie steeds in twee intervallen van het magneetveld optreedt: een relatief sterke absorptie voor $0 < H < D/(g\mu_B)$ en een relatief zwakke absorptie voor $H > D/(g\mu_B)$. Bij de nu volgende discussie zullen deze ook afzonderlijk besproken worden.

Omtrent de nauwkeurigheid van de waarden voor χ''/χ_0 in fig. IV-5, 6 en 7 kan worden opgemerkt, dat voor een bepaalde kromme de meetpunten het verloop in de twee veldgebieden afzonderlijk goed weergeven. De waarden in het ene gebied kunnen echter ongeveer 10% te hoog of te laag liggen ten opzichte van die in het andere, doordat de apparatuur onder verschillende omstandigheden werkte. Voor een bepaald Cr-aluïn kunnen de krommen in overeenkomstige veldgebieden voor de verschillende orientaties ongeveer 5% afwijken ten gevolge van de fout in het hoogfrequente veld. Tussen de verschillende Cr-aluïnen kan nog een extra fout geïntroduceerd zijn door de onzekerheid in de soortelijke warmten. Deze foutenbronnen maakten het in een aantal gevallen onmogelijk de relaxatietijd te bepalen uit het verloop van $\chi''(\nu)$, zodat een andere methode moest worden gebruikt, die, waar dit nodig is, zal worden toegelicht.

§3 DISCUSSIE

Algemeen

In hoofdstuk I, §1, is uiteengezet dat als χ_∞ de susceptibiliteit is voor $\omega \gg \tau_s^{-1}$, het deel $(\chi_{ad} - \chi_\infty)$ van de susceptibiliteit bij het exponentiële relaxatieproces is betrokken. De absorptie, $\chi''(\omega)$, zal dan volgens een Debye-kromme (I-12) van de frequentie afhankelijk zijn en de maximale waarde van $\chi''(\omega)$ zal derhalve $\frac{1}{2}(\chi_{ad} - \chi_\infty)$ zijn. Om na te kunnen gaan in hoeverre het spinsysteem bij het proces tot evenwicht komt, is het dus nodig χ_{ad} en χ_∞ te kennen.

χ_{ad} wordt gegeven door (I-22):

$$\frac{\chi_{ad}}{\chi_0} = \frac{b}{b + CH^2} = \frac{\text{Tr } \mathcal{H}_{dd}^2 + \text{Tr } \mathcal{H}_{el}^2}{\text{Tr } \mathcal{H}_Z^2 + \text{Tr } \mathcal{H}_{dd}^2 + \text{Tr}_{el}^2}. \quad (\text{IV-4})$$

In (VI-4) zijn dus b_{ex} en b_{hfs} verwaarloosd.

χ_∞ is samengesteld uit twee bijdragen, die we χ_∞^{dd} en χ_∞^{el} zullen noemen. Voor χ_∞^{dd} is door Caspers⁶⁰⁾ (bij hem χ'_{bet} genoemd) bij afwezigheid van een kristalveldsplitsing voor een poeder afgeleid:

$$\frac{\chi_\infty^{dd}}{\chi_{ad}} = \frac{4}{5} \frac{b_{dd}}{b}. \quad (\text{IV-5})$$

Deze uitdrukking is ook geldig voor het kubische rooster van de Cr-aluinen. χ_∞^{dd} is onafhankelijk van ϑ en geeft dat deel van de susceptibiliteit, dat de intensiteit van de Larmorlijnen voor evenwijdig veld bepaalt. χ_∞^{el} is ongelijk aan nul voor een spinsysteem met de Hamiltoniaan uit (IV-1) en $\vartheta \neq 0$. De magnetisatie kan in zo'n spinsysteem veranderen zonder dat er overgangen tussen de eigentoestanden (met eigenwaarden E_a^i) van deze \mathcal{H}^i plaatsvinden. Dit is het geval wanneer voor een of meer van deze eigentoestanden $(\partial E_a^i)/(\partial H)$ een functie is van H, zodat $(\partial^2 E_a^i)/(\partial H^2) \neq 0$. Uit (I-57) kan voor de grootte van de susceptibiliteit door dit proces afgeleid worden:

$$\chi_\infty^{el} = \chi_0 - \frac{1}{pkT} \sum_a \left(\frac{\partial E_a^i}{\partial H} \right)^2. \quad (\text{IV-6})$$

Voor $S = \frac{3}{2}$ wordt het aantal niveaus $p = 4$. Tegelijk met de energieniveaus is $(\partial E_a^i / \partial H)^2$ uitgerekend (zie noot blz. 85), waarmee χ_∞^{el} kon worden bepaald. Met behulp van (IV-4) en (IV-5) is het dan mogelijk $(\chi_{ad} - \chi_\infty)$, het deel van de susceptibiliteit dat bij de door ons waargenomen processen moet zijn betrokken, uit te rekenen. In fig. IV-8 is de aldus berekende waarde voor $(\chi_{ad} - \chi_\infty)$ als functie

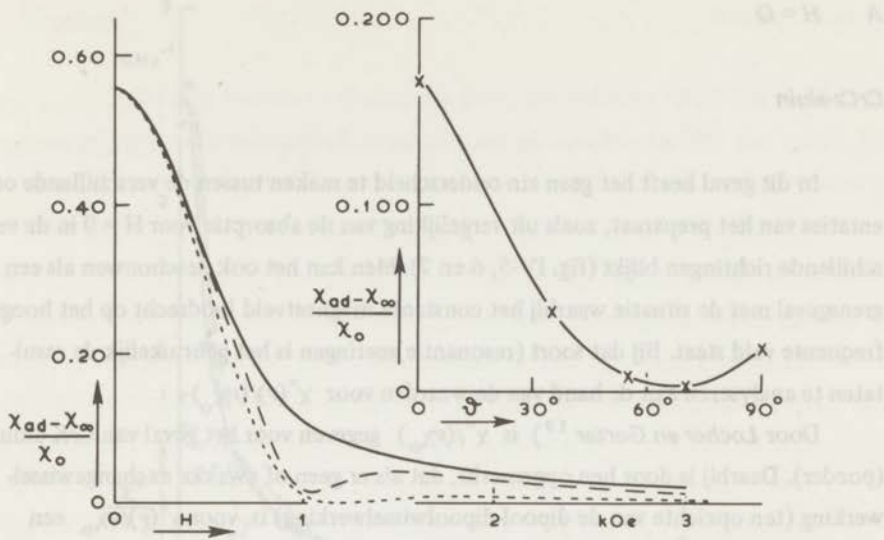


Fig. IV-8

Berekende waarde van $(\chi_{ad} - \chi_{\infty}) / \chi_0$ als functie van H voor $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{-aluin}$.
 $D/(g\mu_B) = 920 \text{ Oe}$.

..... : $\vec{H} \parallel [100]$;
 ---- : $\vec{H} \parallel [110]$;
 ——— : $\vec{H} \parallel [111]$.

Inzet : ϑ -afhankelijkheid van $(\chi_{ad} - \chi_{\infty}) / \chi_0$ voor CrCs-aluinen en $H = 2D/g\mu_B$,
 wanneer alle vier de Cr-ionen in de eenheidsceel dezelfde waarde voor ϑ zouden hebben.

van H weergegeven voor het $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{-aluin}$ en de drie richtingen in een eenkristal waarin door ons is gemeten. Voor de andere aluinen verschillen deze krommen weinig; het belangrijkste onderscheid is een verandering van de veldschaal met een factor die evenredig is met de nulveldsplijting.

Bij de verdere discussie zullen drie veldgebieden worden onderscheiden: $H = 0$, $H < D/(g\mu_B)$ en $H > D/(g\mu_B)$. Elk van deze gebieden zal in eerste instantie besproken worden aan de hand van het Cr-aluin waarvoor de meeste gegevens beschikbaar zijn omtrent de karakteristieke processen. Daarna volgt dan een bespreking van eventueel geconstateerde afwijkingen hiervan bij de andere Cr-aluinen.

A $H = 0$

CrCs-aluin

In dit geval heeft het geen zin onderscheid te maken tussen de verschillende oriëntaties van het preparaat, zoals uit vergelijking van de absorptie voor $H = 0$ in de verschillende richtingen blijkt (fig. IV-5, 6 en 7). Men kan het ook beschouwen als een grensgeval met de situatie waarbij het constante magneetveld loodrecht op het hoogfrequente veld staat. Bij dat soort (resonantie)metingen is het gebruikelijk de resultaten te analyseren aan de hand van de waarden voor $\chi''(\nu)/(\nu\chi_0)$.

Door *Locher en Gorter*¹⁹⁾ is $\chi''(\nu)/(\nu\chi_0)$ gegeven voor het geval van CrK-aluin (poeder). Daarbij is door hen opgemerkt, dat als er geen of zwakke exchange-wisselwerking (ten opzichte van de dipool-dipoolwisselwerking) is, voor $\chi''(\nu)/\nu\chi_0$ een Gauss-kromme wordt verwacht¹⁹⁾ volgens:

$$\frac{\chi''(\nu)}{\nu\chi_0} = \frac{\chi_0 - \chi_\infty}{\chi_0} \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \nu_{dd}^{-1} \cdot \exp\left\{-\frac{\nu^2}{2\nu_{dd}^2}\right\}. \quad (IV-7)$$

Hierin geeft $\nu_{dd} = (g\mu_B/h)H_{dd}$ (zie voor definitie H_{dd} (I-42)) de breedte van de lijn. De factor $(\chi_0 - \chi_\infty)(\pi/2)^{1/2}$ moet worden ingevoerd om aan de Kramers-Kronig-relaties te blijven voldoen, volgens welke

$$\int_0^\infty \frac{\chi''(\nu)}{\nu} d\nu = \frac{\pi}{2} (\chi_0 - \chi_\infty). \quad (IV-8)$$

De door *Locher en Gorter* gemeten lijnvorm voor $\chi''(\nu)/(\nu\chi_0)$ als functie van ν blijkt echter sterk af te wijken van de in (IV-7) gegeven vorm. Onze metingen, samengevoegd met die van *drs. R.G. van Welzenis* voor $\nu > 100$ MHz⁶¹⁾, bevestigen dit voor het geval van CrCs-aluin (poeder). In fig. IV-9 zijn deze metingen uitgezet. Tevens zijn in fig. IV-9 de beide Gauss-krommen geschetst die ontstaan (a) door in (IV-7) de berekende waarde voor ν_{dd} , 0,82 GHz, te substitueren en (b) door ν_{dd} zo te kiezen dat $\chi''(\nu)/(\nu\chi_0)$ voor $\nu = 0$ met de gemeten waarde samenvalt en het oppervlak de volgens (IV-8) te verwachten waarde 0,83 heeft. Het grootste verschil tussen curve (b) en de experimentele kromme treedt op voor $\nu \approx 1$ GHz. Dit is door *Locher*

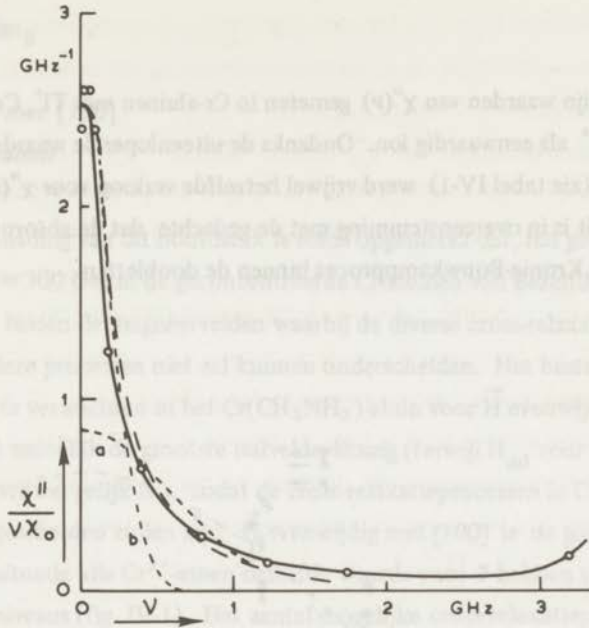


Fig. IV-9
 $\chi''/(\nu\chi_0)$ voor $H=0$ in poedervormig CrCs-aluin.
 De getrokken kromme gaat door de meetpunten. Zie
 voor gestippelde curven, (a) en (b), en de onderb-
 roken curve de tekst op blz. 97 en 98.

en Gorter¹⁹⁾ toegeschreven aan de aanwezigheid in CrK-aluin van ionen met een nulveldsplitsing waarvoor $2D/h \approx 1$ GHz. In CrCs-aluin treedt deze splitsing echter niet op.

Een andere interpretatie van de lijn voor $\nu = 0$ is mogelijk als men uitgaat van het feit dat de waargenomen lijnvorm in goede benadering Lorentz-achtig is en het oppervlak onder de kromme zeer goed de theoretische waarde 0,83 benadert (tussen $\nu = 0$ en $\nu = 2$ GHz is het oppervlak onder de experimentele curve 0,87). In de volgende paragrafen zal blijken, dat voor $H < D/(g\mu_B)$ en $H > D/(g\mu_B)$ het deel $(\chi_{ad} - \chi_{\infty})$ van de susceptibiliteit met een exponentieel verlopend (cross-)relaxatieproces correspondeert. Als dit voor $H = 0$ ook het geval is, waarbij aan een Kronig-Bouwkamp-proces binnen de twee Kramers-doubletten kan worden gedacht, vindt men de in fig. IV-9 met een onderbroken lijn aangegeven kromme. Deze sluit nog het best bij de meetpunten aan. Voor de (Kronig-Bouwkamp-) relaxatietijd bij $H = 0$ volgt hieruit:

$$\tau_s(H=0) = \frac{\rho}{2\pi} = 0,6 \cdot 10^{-9} \text{ s.} \quad (\text{IV-9})$$

Andere Cr-aluinen

Voor $H = 0$ zijn waarden van $\chi''(\nu)$ gemeten in Cr-aluinen met Tl^+ , Cs^+ , $(CH_3NH_3)^+$ en Rb^+ als eenwaardig ion. Ondanks de uiteenlopende waarden voor de nulveldsplitsing (zie tabel IV-1) werd vrijwel hetzelfde verloop voor $\chi''(\nu)$ gemeten (fig. IV-10). Dit is in overeenstemming met de gedachte dat de absorptie toe te schrijven is aan een Kronig-Bouwkamproces binnen de doubletten.

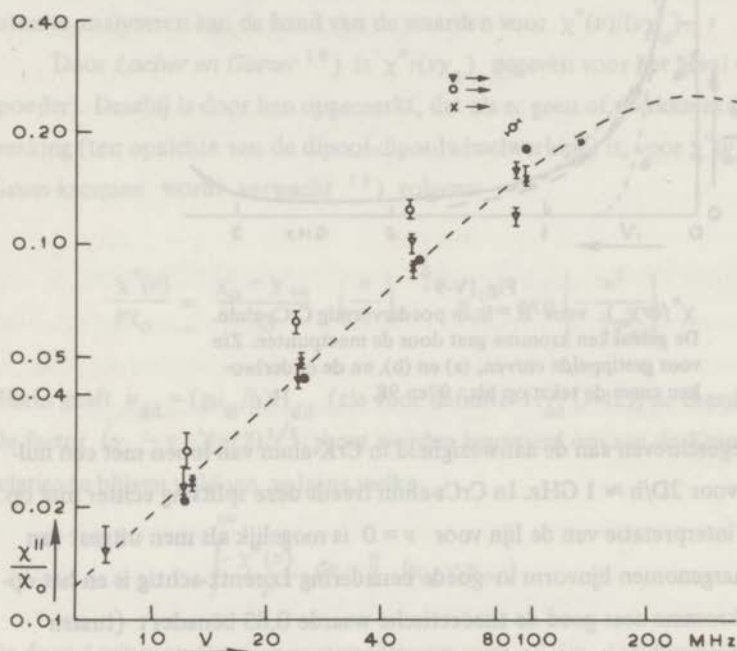


Fig. IV-10

χ''/χ_0 voor $H = 0$ als functie van de frequentie voor een aantal verschillende Cr-aluinen.

x : CrTl-aluin;

o : CrCs-aluin;

v : Cr(CH₃NH₃)-aluin;

• : CrRb-aluin.

--- : Debye-kromme door de meetpunten en met maximum $\frac{1}{2}(\chi_{ad} - \chi_{\infty}) = \frac{1}{2}(\chi_0 - \chi_{\infty})$. De hoogte van dit maximum is voor de verschillende aluinen met \rightarrow aangegeven.

$$B \quad H < D/g\mu_B$$

→ H evenwijdig met $[100]$

$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{-aluin}$

In de inleiding van dit hoofdstuk is reeds opgemerkt dat, ten gevolge van het feit dat H_{dd} (≈ 300 Oe) in de geconcentreerde Cr-aluinen van dezelfde orde is als de verschillen tussen de magneetvelden waarbij de diverse cross-relaxatieprocessen optreden, men deze processen niet zal kunnen onderscheiden. Het beste resultaat in dit opzicht is te verwachten in het $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{-aluin}$ voor \vec{H} evenwijdig met $[100]$. Dit zout heeft namelijk de grootste nulveldsplitsing (terwijl H_{dd} voor alle onderzochte Cr-aluinen vrijwel gelijk is), zodat de cross-relaxatieprocessen in $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{-aluin}$ het best gescheiden zullen zijn. \vec{H} evenwijdig met $[100]$ is de gunstigste richting, omdat in die situatie alle Cr^{3+} -ionen dezelfde waarde voor ϑ hebben en dus dezelfde 1-spinenergieniveaus (fig. IV-1). Het aantal mogelijke cross-relaxatieprocessen is derhalve het kleinst voor \vec{H} evenwijdig met $[100]$.

Door de absorptie als functie van de frequentie uit te zetten voor een aantal magneetvelden werden de in fig. IV-11 aangegeven waarden voor τ_{cr} gevonden, die goed beschreven worden door:

$$\tau_{\text{cr}} = 3,6 \cdot 10^{-9} \cdot \exp \left\{ \frac{(H - 430)^2}{3,5 \cdot 10^4} \right\} \text{ s.} \quad (\text{IV-10})$$

Het centrale veld is dus $H_0 = 430$ Oe. Dit is iets meer dan de waarde waarbij een 3-spinproces wordt verwacht op grond van de in tabel IV-1 gegeven waarde van 920 Oe

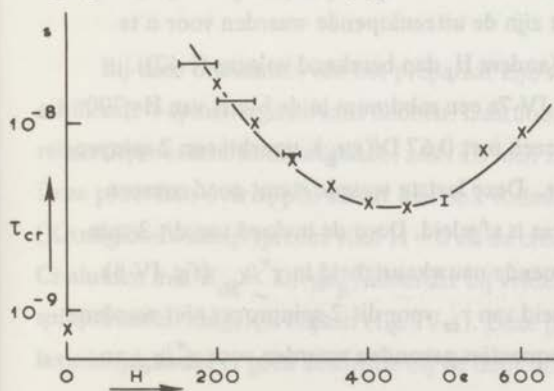


Fig. IV-11

τ_{cr} van het 3-spinproces in $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{-aluin}$ met $H//[100]$.
x, \triangle : meetpunten; getrokken kromme voldoet aan $\tau_{\text{cr}} = 3,55 \cdot 10^{-9} \cdot \exp \left\{ \frac{(H - 430)^2}{3,5 \cdot 10^4} \right\}$ s.

$$10^{-9} \cdot \exp \left\{ \frac{(H - 430)^2}{3,5 \cdot 10^4} \right\} \text{ s.}$$

voor $D/(g\mu_B)$. De waarde $H_0 = 430$ Oe voor het 3-spinproces impliceert voor $D/(g\mu_B)$ een waarde van 1070 Oe, in goede overeenstemming met enkele in het ver-
volg te bespreken resultaten.

Voor de veldafhankelijkheid van τ_{cr} is door *Caspers*¹³⁾ de formule:

$$\tau_{cr}(H) = \tau_{cr}(H_0) \exp \left\{ \frac{|H - H_0|^2}{aH_1^2} \right\} \quad (IV-11)$$

voorgesteld. Bij hun analyse van de cross-relaxatieprocessen in verdund CrCs-aluïn stellen *Van Duyneveldt e.a.*¹⁵⁾ voor in (IV-11) $|H - H_0|$ door $\Delta E/(g\mu_B)$ te vervangen, waarin ΔE het energieverschil per proces is dat door de dipool-dipoolw-
selwerking moet worden gecompenseerd. Daar *Caspers* een proces beschouwde waar-
voor $\Delta E = 2g\mu_B |H - H_0|$, kan (IV-11) ook worden geschreven als:

$$\tau_{cr}(H) = \tau_{cr}(H_0) \exp \left\{ \frac{\Delta E^2}{4(g\mu_B)^2 aH_1^2} \right\} \quad (IV-12)$$

Voor de aldus gedefinieerde a vinden wij uit het hierboven beschouwde 3-spinproces
een waarde tussen 2,0 en 2,4. Voor dezelfde a vinden *Van Duyneveldt e.a.* in verdund
CrCs-aluïn (1 Cr^{3+} -ion op 17 Al^{3+} -ionen) waarden tussen 3 en 6 voor processen met
afnemend aantal spins (5 tot 3 spins). Het verschil in nulveldsplitsing tussen het CrCs-
en $Cr(CH_3NH_3)$ -aluïn kan niet de oorzaak zijn van dit enigszins afwijkende resultaat,
daar D niet in (IV-12) voorkomt. Wellicht zijn de uiteenlopende waarden voor a te
wijten aan het grote concentratieverschil (andere H_1 dan berekend volgens (I-42)).

Bij de laagste frequenties kan in fig. IV-7a een minimum in de buurt van $H=700$
Oe worden opgemerkt. Dit veld komt overeen met $0,67 D/(g\mu_B)$, waarbij een 2-spinpro-
ces wordt verwacht als $D/(g\mu_B) = 1050$ Oe. Deze laatste waarde stemt goed overeen
met die welke uit H_0 voor het 3-spinproces is afgeleid. Door de invloed van dit 3-spin-
proces voor $H < 700$ Oe en de sterk afnemende nauwkeurigheid in χ''/χ_0 (fig. IV-8)
voor $H > 700$ Oe kon de veldafhankelijkheid van τ_{cr} voor dit 2-spinproces niet worden
bepaald. Een schatting uit de bij lagere frequenties gevonden waarden voor χ''/χ_0 en

de verwachte waarde voor $(\chi''/\chi_0)_{\max}$ leidde tot

$$\tau_{\text{cr}} (H = 700 \text{ Oe}) < 3,2 \cdot 10^{-9} \text{ s.} \quad (\text{IV-13})$$

Vermoedelijk is $\tau_{\text{cr}}(H_0)$ voor dit 2-spinproces iets korter en ligt, zoals te verwachten is op grond van het aantal aan één proces deelnemende spins, tussen de waarden van $\tau_{\text{cr}}(H_0)$ voor een 1-spin (Kronig-Bouwkamp)-proces ($H_0 = 0$) (IV-9) en $\tau_{\text{cr}}(H_0)$ voor een 3-spinproces ($H_0 = 430 \text{ Oe}$) (IV-10).

CrCs- en CrTi-aluin

Voor deze zouten zijn niet voldoende aaneensluitende metingen verricht om het 2-spinproces te onderscheiden. Bovendien zal het eerdergenoemde verschijnsel van het overlappen van de diverse processen hier sterker optreden (zie inleiding van dit hoofdstuk). In het CrTi-aluin is dit zelfs zo sterk dat tot in velden $H \approx D/(g\mu_B)$ vrijwel geen verandering van de relaxatietijd optreedt. Dit blijkt het duidelijkst uit fig. IV-5a: als $0 < H < D/(g\mu_B)$ is voor elke frequentie de verhouding van $\chi''(H)$ en $(\chi_{\text{ad}} - \chi_0)$ dezelfde. De kromme van $\chi''(\nu)/\chi_0$ zal voor elk van deze velden dus bij ongeveer dezelfde frequentie maximaal zijn.

→
H evenwijdig met [110] en [111]

Bij deze orientaties van het preparaat zijn twee groepen spins aanwezig, die verschillende 1-spinenergieniveaus hebben. Daardoor neemt het aantal mogelijke cross-relaxatieprocessen aanzienlijk toe, zelfs als men zich tot 2-spinprocessen beperkt. Deze processen overlappen elkaar dan ook volledig. Wel blijft de scheiding tussen het (Kronig-Bouwkamp)-proces voor $H = 0$ en de cross-relaxatieprocessen bestaan voor de Cr-aluinen met $H_{\text{dd}} \lesssim D/(g\mu_B)$, doordat bij velden $H \lesssim 0,4 \cdot D/(g\mu_B)$ alleen 4- of meer-spinprocessen mogelijk blijken (fig. IV-1). Deze processen hebben een veel grotere relaxatietijd, zodat er geen absorptie bij de door ons gebruikte frequenties plaatsvindt.

$$C \quad H > D/(g\mu_B)$$

→
H evenwijdig met [100]

Ook voor $H > D/(g\mu_B)$ is blijkens fig. IV-5, 6 en 7 de situatie bij H evenwijdig met [100] het eenvoudigst. Er is geen reden de verschillende Cr-aluinen hier afzonderlijk te behandelen, zodat het nu volgende voor elk der drie Cr-aluinen geldt.

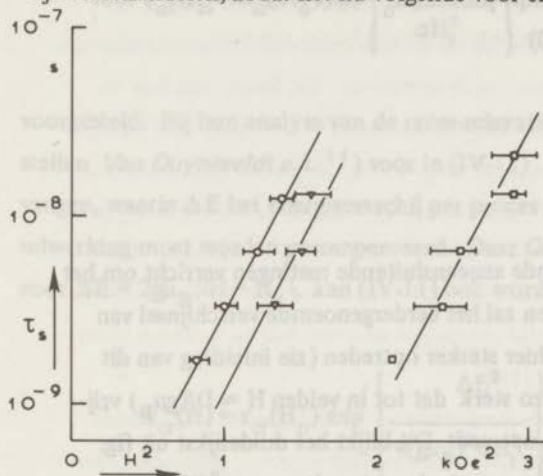


Fig. IV-12
De Kronig-Bouwkamp-relaxatietijd als functie van het uitwendig veld H voor H || [100].

○ : CrTi-aluin,
▽ : CrCs-aluin,
□ : Cr (CH₃NH₃)-aluin.

In fig. IV-12 is het inverse van de frequentie ($\tau_s = (2\pi\nu)^{-1}$) logaritmisch uitgezet tegen het kwadraat van het uitwendig veld waarbij de absorptie maximaal is. Deze krommen voldoen aan:

$$\tau_s \propto \exp \{ 3,5 \cdot 10^{-6} \cdot H^2 \}. \quad (IV-14)$$

Uit de helling ervan kan worden afgeleid, dat voor een bepaalde frequentie de totale breedte op halve hoogte van het absorptiemaximum in $\chi''(H)/\chi_0$ (fig. IV-5 t/m 7) ongeveer 300 Oe moet zijn als $\chi''(\nu)/\chi_0$ volgens een Debije-kromme (I-12) verloopt. Binnen de meetnauwkeurigheid is daaraan voldaan, zodat hier één exponentieel relaxatieproces wordt waargenomen. Bij dit proces komt kennelijk het totale spin-systeem tot evenwicht, daar $(\chi''/\chi_0)_{\max} = \frac{1}{2}(\chi_{ad} - \chi_{\infty})$. Een cross-relaxatieproces lijkt hiervoor niet waarschijnlijk. Gezien de grootte van τ_s zou alleen het 2-spinproces in aanmerking komen, zoals blijkt uit de waarde van τ_{cr} voor het 3-spinproces (fig. IV-11). Voor het 2-spinproces doorloopt echter het energieverval ΔE bij $H = 1,6D/(g\mu_B)$

een maximum, zodat voor $H > 1,6D/(g\mu_B)$ (bijvoorbeeld in CrTi-aluïn dus voor $H > 800$ Oe) weer een kortere relaxatietijd kan worden verwacht. Dit is in tegenstelling met hetgeen is waargenomen.

Voor het proces wordt door ons dan ook aan een Kronig-Bouwkamp-proces gedacht, waarbij de energie van iedere overgang tussen de 1-spinenergieniveaus door energie uit de dipool-dipoolwisselwerking gecompenseerd wordt. In de nu volgende paragraaf, \vec{H} evenwijdig met [110], zal nader op de veldafhankelijkheid van τ_s worden ingegaan, daar in dat geval meer meetresultaten beschikbaar waren.

\vec{H} evenwijdig met [110]

Bij \vec{H} evenwijdig met [110] zijn absorpties waargenomen met een breedte van ongeveer 1 kOe. Gezien de veel kleinere breedte bij \vec{H} evenwijdig met [100] wijst dit op een superpositie van processen met maxima bij verschillende velden. Bij de laagste frequenties treedt dan ook in alle drie de Cr-aluïnen een splitsing in twee maxima op. Dit doet vermoeden, daar er nu twee groepen Cr^{3+} -ionen aanwezig zijn met verschillende waarden voor ϑ , dat deze twee soorten ionen bij een bepaald magnetisch veld een verschillende relaxatietijd hebben. Dit wordt ook bevestigd door de hoogte van de maxima, waarvoor de berekende waarden in fig. IV-5b, 6b en 7b voor de twee verschillende ionen afzonderlijk zijn aangegeven. Daarbij moet de vrij grote absolute fout in de meetpunten in aanmerking worden genomen. Evenals het feit dat een orientatiefout de waarde van $(\chi_{\text{ad}} - \chi_{\infty})/\chi_0$ voor spins met $\vartheta = 90^\circ$ altijd doet afnemen (zie inzet fig. IV-8), maar voor de spins met $\vartheta = 35^\circ$ weinig zal beïnvloeden (voor een deel ervan wordt $(\chi_{\text{ad}} - \chi_{\infty})$ groter en voor een deel kleiner). Het maximum bij de laagste velden moet dan worden toegeschreven aan de spins met $\vartheta = 90^\circ$, dat bij de hoogste velden aan de spins met $\vartheta = 35^\circ$.

CrCs- en CrTi-aluïn

Voor CrCs- en CrTi-aluïn zijn op ons verzoek door *drs. A.J. van Duyneveldt en dr. D.A. Curtis* ook enkele metingen verricht bij lagere frequenties ($\nu < 1$ MHz). De door hen gevonden maxima sloten goed aan bij de door ons gevonden maxima bij de hoogste velden (fig. IV-13). Bij deze waargenomen veldafhankelijkheid kan, evenals

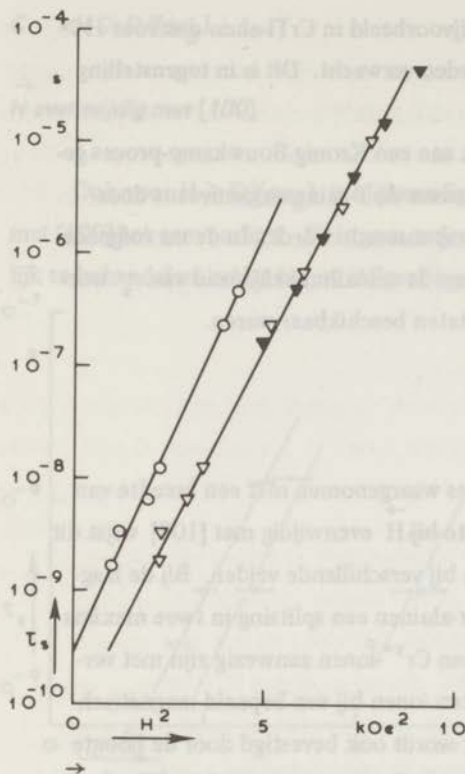


Fig. IV-13
De Kronig-Bouwkamp-relaxatietijd als functie van het uitwendig veld H . $\vec{H} \parallel [110]$.

○ : CrTi-aluin, $T = 20$ K;

▽ : CrCs-aluin, $T = 20$ K;

▼ : idem, $T = 4,2$ K.

De meetpunten met $\tau_s > 10^{-7}$ s zijn afkomstig van dr. D.A. Curtiss en drs. A.J. van Duynveldt.

voor \vec{H} evenwijdig aan $[100]$, in het geval van een exponentieel verlopend relaxatieproces een breedte van de absorptie van 320 Oe worden verwacht. De gevonden waarden van 350 - 400 Oe zijn daar, gezien de meetnauwkeurigheid, niet mee in tegenspraak.

Voor het CrTi-aluin werd gevonden:

$$\tau_s(H) \propto H^{-2} \cdot \exp \{ 2,0 \cdot 10^{-6} \cdot H^2 \}, \quad (IV-15)$$

en voor het CrCs-aluin:

$$\tau_s(H) \propto H^{-2} \cdot \exp \{ 1,7 \cdot 10^{-6} \cdot H^2 \}. \quad (IV-16)$$

Hierin is de factor $(1 + H^2 / \frac{1}{2} H_{i,sec}^2)$, die in de formule voor de spin-spinrelaxatietijd optreedt, vervangen door $H^2 / \frac{1}{2} H_i^2$, daar voor de gebruikte velden $H^2 \gg H_i^2 = H_{dd}^2$.

Uit het verloop van $\tau_s(H)$ volgens één rechte in fig. IV-13 kan worden afgeleid, dat de integrand uit (I-59) hier met een Gaussfunctie benaderd kan worden (alleen voor

de allerhoogste velden ($H \approx 3$ kOe) in CrCs-aluïn werd een overgang naar kleinere veldafhankelijkheid waargenomen. Kennelijk is één τ_{sK}^{-1} (I-59) in het bestreken veld (frequentie)gebied duidelijk groter van de andere. De veldafhankelijkheid wordt dan bepaald door de verhouding van het 0-de en 2-de moment, waarin alleen de dipool-dipoolwisselwerking voorkomt (I-59). Deze loopt voor de verschillende Cr-aluïnen weinig uiteen, zodat hieruit de vrijwel gelijke helling voor het CrTl- en CrCs-aluïn in fig. IV-13 te verklaren is. De exponent is nu echter niet evenredig met $(g\mu_B H)^2$ als in (I-51), maar met 14):

$$K^2 = (g\mu_B H - g\mu_B H_K)^2. \quad (IV-17)$$

Hierin is:

$$\begin{aligned} \left[\mathcal{H}_Z, \mathcal{H}_K \right] &= (g\mu_B H) \mathcal{H}_K \\ \text{en} \quad \left[\mathcal{H}_{el}, \mathcal{H}_K \right] &= -(g\mu_B H_K) \mathcal{H}_K. \end{aligned} \quad (IV-18)$$

Voor de verschillende Cr-aluïnen verandert vrijwel alleen de waarde van D in \mathcal{H}_{el} , zodat verwacht wordt dat $(g\mu_B H_K)$ evenredig met D zal zijn. Dit verklaart, althans kwalitatief, het verschuiven van de rechten in fig. IV-12 en 13 naar hogere velden met grotere D -waarden (IV-17).

Daar de waargenomen veldafhankelijkheid zich ook uitstrekt tot velden waarvoor $H \gg D/(g\mu_B)$ (voor CrCs-aluïn 3 kOe tegenover 0,7 kOe), bestaat het vermoeden dat in plaats van de beschrijving met de termen τ_{sK}^{-1} uit (I-59) hier ook die met τ_{sM}^{-1} (I-44) redelijk zal voldoen. Uit de in (IV-15) en (IV-16) gegeven veldafhankelijkheid blijkt dat de term met $M = 1$ in ons geval bepalend is voor τ_s , zoals ook verwacht wordt in geval van 'strong coupling and strong field'. Men kan dan een schatting maken van de door Mazur en Terwiel ⁹⁾ ingevoerde constante c_1^0 (hoofdstuk I, §2-B, ad b.)) Daar toe zijn voor de 12 naaste en 6 volgende burens de roostersommen uit $\ll [\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_{-1}] \gg$ en $\ll [\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_0] [\mathcal{H}_0, \mathcal{H}_{-1}] \gg$ berekend: $\ll [\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_{-1}] \gg = 11,4 \cdot (g\mu_B)^4 \cdot a^{-6}$ en $\ll [\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_0] [\mathcal{H}_0, \mathcal{H}_{-1}] \gg = 273 \cdot (g\mu_B)^8 \cdot a^{-12}$, waarin a de afstand (in cm) tot de naaste burens is. Uitwerking leverde voor de constante c_1^0 de waarden 4,1 (CrCs-aluïn) en 3,6 (CrTl-aluïn) op, hetgeen, gezien de toegepaste benadering, niet in tegenspraak is met de door Mazur en Terwiel verwachte waarde (I-55):

$$(c_1^0)^2 \approx \frac{\ll \mathcal{H}_{dd}^2 \gg}{\ll \mathcal{H}_0^2 \gg} = 5, \text{ zodat } c_1^0 \approx 2,2.$$

Hetzelfde relaxatieproces is waargenomen in $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $S = 5/2$, waarvoor echter de nulveldsplitsing ($D/k = 0,029 \text{ K}$) veel kleiner is ten opzichte van de Zeemansplitsing bij de velden waar het Kronig-Bouwkamp-proces is gemeten. Uit de metingen van *Smits e.a.* ⁵⁵⁾ ¹⁸⁾ en *Locher en Gorter* ¹⁹⁾ kan worden afgeleid:

$$\tau_s \propto H^2 \cdot \exp \{ 0,51 \cdot 10^{-6} H^2 \}. \quad (\text{IV-19})$$

Op dezelfde wijze als voor de Cr-aluinen is gedaan, kan hieruit de constante c_1^0 worden berekend, waarbij nu echter ook de exchange-wisselwerking moet worden meegeteld. Wanneer verondersteld wordt dat de exchange-wisselwerking in dit zout met de 6 naastburen gelijk is, $|J/k| = 0,57 \cdot 10^{-2} \text{ K}$, ⁶²⁾ wordt $c_1^0 = 1,22$ gevonden. Dit is goed in overeenstemming met de verwachte waarde:

$$(c_1^0)^2 \approx \frac{\ll (\mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_{dd})^2 \gg}{\ll (\mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_0)^2 \gg} = 1,75,$$

waaruit $c_1^0 \approx 1,32$ volgt.

Cr(CH₃NH₃) - aluin

De aandacht wordt hier speciaal op dit zout gevestigd vanwege de eerder (onder \vec{H} evenwijdig met $[100]$) door ons gevonden D-waarde. Het in fig. IV-7b voor alle frequenties gevonden minimum in χ''/χ_0 zal, naar verwacht wordt, overeen moeten komen met het berekende minimum in $(\chi_{ad} - \chi_{\infty})/\chi_0$ (fig. IV-8) bij $H = 1,14 \cdot D/(g\mu_B)$. Hieruit volgt: $D/(g\mu_B) = 1000 \text{ Oe}$. Voor de waarde van $D/(g\mu_B)$ in het door ons gebruikte $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{NH}_3)$ -aluin moet dus, de andere door ons gevonden waarden in aanmerking genomen, tot een gemiddelde waarde $D/(g\mu_B) = 1030 (\pm 30) \text{ Oe}$ worden besloten (nulveldsplitsing: $2D/k = 0,275 (\pm 0,08) \text{ K}$).

\vec{H} evenwijdig met $[111]$.

Voor \vec{H} evenwijdig met $[111]$ is de situatie weer eenvoudiger, daar de bijdrage van de spins met $\vartheta = 0^\circ$ tot $(\chi_{ad} - \chi_\infty) / \chi_0$ die van de spins met $\vartheta = 70^\circ$ verre overtreft (zie fig. IV-5c, 6c en 7c), ondanks het feit dat er van de laatste driemaal zo veel aanwezig zijn als van de eerste (zie fig. IV-6c en 7c en inzet van fig. IV-8). De waargenomen absorpties zullen dan ook hoofdzakelijk aan de spins met $\vartheta = 0^\circ$ moeten worden toegeschreven.

De in deze richting gemeten absorpties voor $H > 2D/(g\mu_B)$ zijn voor een aantal velden voldoende nauwkeurig om te constateren, dat $\chi''(\nu)/\chi_0$ volgens een Debije-kromme verloopt. De daaruit bepaalde relaxatietijden zijn in fig. IV-14 voor de drie Cr-aluinen aangegeven.

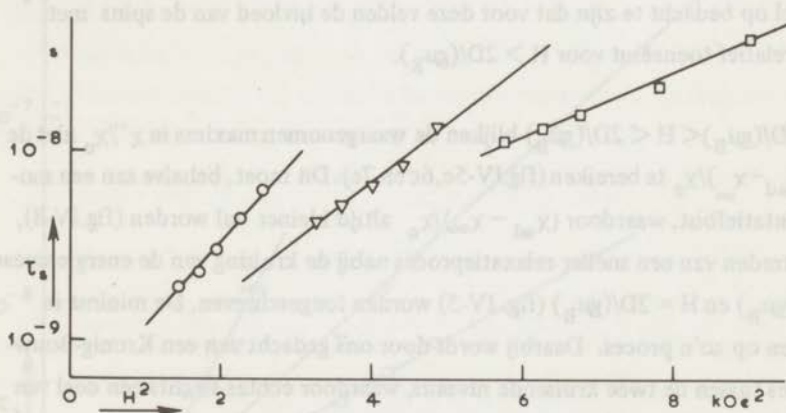


Fig. IV-14

De Kronig-Bouwkamp-relaxatietijd als functie van het uitwendig veld H bij $\vec{H} \parallel [111]$.

- : CrTi-aluin,
- ▽ : CrCs-aluin,
- : Cr(CH₃NH₃)-aluin.

De veldafhankelijkheid van $\tau_s(H)$ verschilt nu voor de drie Cr-aluinen:

$$\tau_s \propto H^{-2} \exp \{ 1,03 \cdot 10^{-6} \cdot H^2 \} \quad (\text{CrTi-aluin}), \quad (\text{IV-20})$$

$$\tau_s \propto H^{-2} \cdot \exp \{0,70 \cdot 10^{-6} H^2\} \quad (\text{CrCs-aluïn}), \quad (\text{IV-21})$$

$$\tau_s \propto H^{-2} \cdot \exp \{0,40 \cdot 10^{-6} H^2\} \quad (\text{Cr}(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{-aluïn}). \quad (\text{IV-22})$$

Hier treedt dus wel een verschil in veldafhankelijkheid op. Dit is niet te wijten aan de iets andere methode waarop τ_s is bepaald. Het verschil kan in overeenstemming met de interpretaties van τ_s voor H evenwijdig met [100] en [110] gebracht worden, indien voor het beschouwde proces H niet veel groter is dan H_K . In dat geval verandert de helling van de in fig. IV-14 getekende krommen als functie van H. Wanneer $H_K = 2D/(g\mu_B)$ wordt gekozen, blijken de hellingen van $\tau_s(H)$ tegen $(H - H_K)^2$ nog slechts een factor 1,2 uiteen te lopen (tussen Cr(CH₃NH₂)- en CrTl-aluïn) tegen een factor 2,5 bij de in fig. IV-14 getrokken krommen. Metingen van τ_s voor nog hogere velden zouden moeten beslissen of de gegeven interpretatie juist is. Men dient er dan evenwel op bedacht te zijn dat voor deze velden de invloed van de spins met $\vartheta = 70^\circ$ relatief toeneemt voor $H > 2D/(g\mu_B)$.

Voor $D/(g\mu_B) < H < 2D/(g\mu_B)$ blijken de waargenomen maxima in χ''/χ_0 niet de waarde $\frac{1}{2}(\chi_{ad} - \chi_\infty)/\chi_0$ te bereiken (fig. IV-5c, 6c en 7c). Dit moet, behalve aan een mogelijke oriëntatiefout, waardoor $(\chi_{ad} - \chi_\infty)/\chi_0$ altijd kleiner zal worden (fig. IV-8), aan het optreden van een sneller relaxatieproces nabij de kruising van de energieniveaus bij $H = D/(g\mu_B)$ en $H = 2D/(g\mu_B)$ (fig. IV-3) worden toegeschreven. De minima in χ''/χ_0 wijzen op zo'n proces. Daarbij wordt door ons gedacht aan een Kronig-Bouwkamp-proces tussen de twee kruisende niveaus, waardoor echter slechts een deel van het spinsysteem tot evenwicht komt. Dit zou ook kunnen verklaren, waarom in Cr(CH₃NH₂)-aluïn de maximale waarde van $\chi''/\chi_0 \approx 0,8 \cdot 10^{-2}$ en niet $1,8 \cdot 10^{-2}$, zoals bij het bereiken van volledig evenwicht in het spinsysteem verwacht kan worden. Voor alle onderzochte Cr-aluïnen is voor $H = D/(g\mu_B)$ of $H = 2D/(g\mu_B)$ $\tau_s < 10^{-9}$ s, zoals uit de toename van $\chi''(\nu)/\chi_0$ met ν valt af te leiden. Deze waarde is in overeenstemming met de bij de kruising voor $H = 0$ waargenomen τ_s .

Voor CrTl- en CrCs-aluïn geldt deze toename van $\chi''(\nu)/\chi_0$ ook voor $D/g\mu_B < H < 2D/g\mu_B$ (fig. IV-5c en 6c), zodat ook voor deze velden $\tau_s \lesssim 10^{-9}$ s moet zijn.

Bij het $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{NH}_3)$ -aluin (fig. IV-7c) is de afstand tussen de beide kruisingen zo groot, dat voor bepaalde velden τ_s zo groot wordt dat de inverse ongeveer gelijk aan de door ons gebruikte frequenties is (hoewel geen Debije-krommen voor $\chi''(\nu)/\chi_0$ worden gevonden treden er wel maxima op). De grootste waarde voor τ_s wordt gevonden bij $H \approx 1600$ Oe ($\approx 1,6 D/(g\mu_B)$) en bedraagt $\tau_s \approx 6 \cdot 10^{-9}$ s. Dat dit niet precies bij $1,5 D/(g\mu_B)$ optreedt, kan verklaard worden door het optreden van een 2-spinproces bij $H = 1,3 D/(g\mu_B)$ en 3-spinprocessen bij $H = 1,2 D/(g\mu_B)$ en $H = 1,5 D/(g\mu_B)$, zodat voor $H < 1,5 D/(g\mu_B)$ het spinsysteem meer snelle processen beschikbaar heeft om (althans gedeeltelijk) in evenwicht te komen.

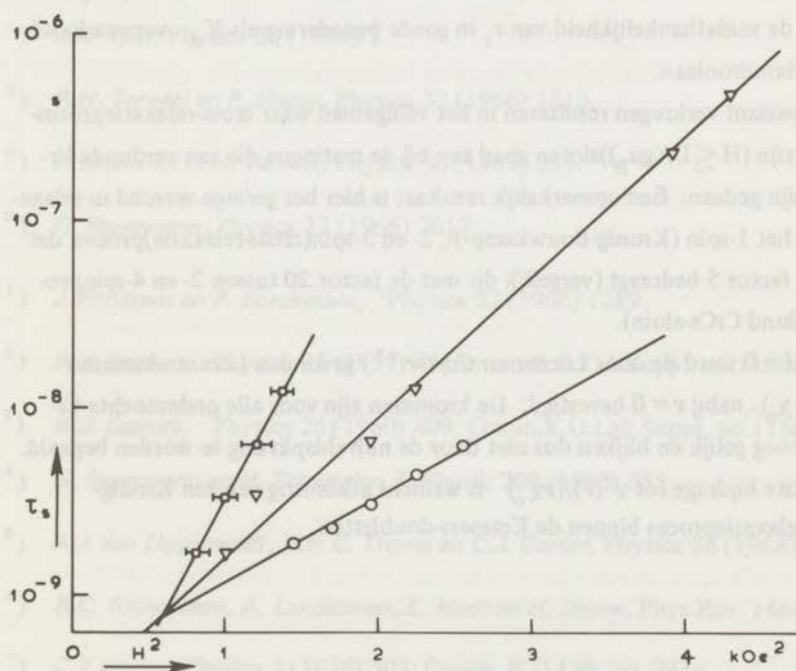


Fig. IV-15

De Kronig-Bouwkamp-relaxatietijd, τ_s , als functie van het uitwendig veld, H , in CrTi -aluin.

- : voor spins met $\vartheta = 0^\circ$,
- ▽ : voor spins met $\vartheta = 35^\circ$,
- : voor spins met $\vartheta = 54^\circ$.

Samenvatting

De hier beschreven metingen zijn in eerste instantie uitgevoerd om de door *Smits e.a.*⁵⁵) waargenomen absorptie in $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{NH}_3)$ -aluin voor $H > D/(g\mu_B)$ te onderzoeken. Het effect bleek sterk anisotroop te zijn, waarbij de bijdragen van de spins met verschillende waarden van ϑ konden worden onderscheiden. De relaxatieprocessen bleken het karakter van Kronig-Bouwkamp-relaxatie te vertonen, waarbij de veldafhankelijkheid van τ_s afhankelijk is van ϑ (fig. IV-15) en niet van de grootte van de nulveldsplitsing. De invloed van deze laatste is een verschuiving van de processen naar hogere velden met groter wordende D-waarde (fig. IV-12 en 13). Voor $H > D/(g\mu_B)$ beschrijft het door *Mazur en Terwiel*⁹) onderscheiden geval van 'strong coupling and strong field' de veldafhankelijkheid van τ_s in goede benadering als \mathcal{H}_{el} verwaarloosd wordt in de Hamiltoniaan.

De en passant verkregen resultaten in het veldgebied waar cross-relaxatieprocessen mogelijk zijn ($H \lesssim D/(g\mu_B)$) sloten goed aan bij de metingen die aan verdunde Cr-aluinen¹⁵) zijn gedaan. Een opmerkelijk resultaat is hier het geringe verschil in relaxatietijd tussen het 1-spin (Kronig-Bouwkamp-), 2- en 3-spin (cross-relaxatie) proces, dat ongeveer een factor 5 bedraagt (vergelijk dit met de factor 20 tussen 2- en 4-spinprocessen in verdund CrCs-aluin).

Voor $H = 0$ werd de door *Locher en Gorter*¹⁹) gevonden Lorentz-kromme voor $\chi''(\nu)/(\nu\chi_0)$ nabij $\nu = 0$ bevestigd. De krommen zijn voor alle onderzochte Cr-aluinen nagenoeg gelijk en blijken dus niet door de nulveldsplitsing te worden bepaald. De belangrijkste bijdrage tot $\chi''(\nu)/(\nu\chi_0)$ is wellicht afkomstig van een Kronig-Bouwkamp-relaxatieproces binnen de Kramers-doubletten.

LITERATUURVERWIJZINGEN

- 1) *G.E. Pake*, Paramagnetic Resonance (W.A. Benjamin, Inc., New York, 1962).
- 2) *C.P. Slichter*, Principles of Magnetic Resonance (Harper & Row, New York, 1963).
- 3) *W.J. Caspers*, Theory of Spin Relaxation (Interscience, New York, 1964).
- 4) *E. Ambler, J.C. Eisenstein en J. Schooley*, J.Math.Phys. 3 (1962) 118, 760.
- 5) *R. Kubo en T. Tomita*, J.Phys.Soc. Japan 9 (1954) 888.
- 6) *W.J. Caspers*, Physica 26 (1960) 778; Comm. K.O.Lab.Suppl. no 118a.
- 7) *J.A. Tjon*, Physica 30 (1964) 1.
- 8) *R.H. Terwiel en P. Mazur*, Physica 32 (1966) 1813.
- 9) *P. Mazur en R.H. Terwiel*, Physica 36 (1967) 289.
- 10) *G. Sauermann*, Physica 32 (1966) 2017.
- 11) *J. Philippot en P. Borckmans*, Physica 32 (1966) 1289.
- 12) *W.J. Caspers*, Physica 25 (1959) 43; Comm.K.O.Lab.Suppl. no.115b.
- 13) *W.J. Caspers*, Physica 26 (1960) 809; Comm.K.O.Lab.Suppl. no.118c.
- 14) *G. Sauermann en H. Schwegler*, Z. Physik 209 (1968) 355.
- 15) *A.J. van Duyneveldt, H.R.C. Tromp en C.J. Gorter*, Physica 38 (1968) 205.
- 16) *R.C. Richardson, A. Landesman, E. Hunt en H. Meyer*, Phys.Rev. 146(1966)244.
- 17) *C.J. Gorter*, Physica 3 (1936) 503; Comm. K.O.Lab. no. 241e.
- 18) *J.C. Verstelle*, Proefschrift, Leiden, 1962.
- 19) *P.R. Locher en C.J. Gorter*, Physica 28 (1962) 797; Comm.K.O.Lab. no.334c.
P.R. Locher, Proefschrift, Leiden, 1962.
- 20) *H. ter Harmse*, Proefschrift, Leiden, 1966.

- 21) *G.K. White*, Experimental techniques in low-temperature physics (Clarendon Press, Oxford, 1959).
- 22) *M. Durieux*, Proefschrift, Leiden, 1960.
- 23) *A.J. de Vries*, Proefschrift, Leiden, 1965.
- 24) *J. Volger, F.W. de Vrijer en C.J. Gorter*, Physica 13 (1947) 621.
- 25) *H. Lieferring*, Scriptie doctoraal examen, Leiden, 1965. Niet gepubliceerd.
- 26) *S. Wittekoek, T.O. Klaassen en N.J. Poulis*, Physica 39 (1968) 293.
- 27) *D.M.S. Bagguley en J.H.E. Griffiths*, Proc. Roy. Soc. London A201 (1950) 366.
- 28) *H. van Kempen*, Proefschrift, Leiden, 1965.
- 29) *A.R. Miedema, H. van Kempen, T. Haseda en W.J. Huiskamp*, Physica 28 (1962) 119; Comm.K.O.Lab. no. 331a.
- 30) *S. Wittekoek, N.J. Poulis en A.R. Miedema*, Physica 30 (1964) 1051; Comm.K.O. Lab. no. 338b.
- 31) *G. Duyckaerts*, Bull.Soc.Roy.Sci. de Liège 10 (1941) 281.
- 32) *J.H. van Vleck*, J.Chem.Phys. 5 (1937) 320.
- 33) *W.J. Caspers*, Physica 26 (1960) 798; Comm.K.O.Lab. no.Suppl. no. 118b.
- 34) *S. Wittekoek*, Proefschrift, Leiden, 1967.
- 35) *F. Mazzi*, Acta Cryst. 8 (1955) 137.
- 36) *H. Abe en K. Ono*, J.Phys.Soc. Japan 11 (1956) 947.
- 37) *S. Saito*, Phys. Letters 24A (1967) 442.
- 38) *T. Haseda en A.R. Miedema*, Physica 27 (1961) 1102; Comm.K.O.Lab.no. 329c.
- 40) *R.B. Griffiths*, Phys. Rev. 135 (1964) A659.
- 41) *T. Oguchi*, Phys. Rev. 133 (1964) A1098.

- 42) *R.N. Rogers, F. Carboni en P.M. Richards*, Phys.Rev. Letters 19 (1967) 1016.
- 43) *J.A. Tjon*, Physica 30 (1964) 1903.
- 44) *C.J. Gorter en J.C. Verstelle*, J. of Applied Physics 39 (1968) 834.
- 45) *A.R. Miedema, H. van Kempen en W.J. Huiskamp*, Physica 29 (1963) 1266;
Comm.K.O.Lab. no. 336a.
- 46) *A.R. Miedema, R.F. Wielinga en W.J. Huiskamp*, Physica 31 (1965) 1585;
Comm.K.O.Lab. no. 345a.
- 47) *D.W. Wood en N.W. Dalton*, Proc. Phys. Soc. London 87 (1966) 755.
- 48) *R.F. Wielinga*, Proefschrift, Leiden, 1968.
- 49) *H. Suzuki en T. Watanabe*, Phys. Letters 26A (1967) 103.
- 50) *N.C. Ford Jr. en C.D. Jeffries*, Phys.Rev. 141 (1966) 381.
- 51) *A.J. Henderson en R.N. Rogers*, Phys.Rev. 152 (1966) 218.
- 52) *T. Okamura en M. Date*, Phys. Rev. 94 (1954) 314.
- 53) *M. Date*, J. Phys. Soc. Japan 11 (1956) 1016.
- 54) *F.W. de Vrijer en C.J. Gorter*, Physica 18 (1952) 549; Comm.K.O.Lab. no.289b.
F.W. de Vrijer, Proefschrift, Leiden, 1951.
- 55) *L.J. Smits, H.E. Derksen, J.C. Verstelle en C.J. Gorter*, Physica 22 (1956) 773;
Comm.K.O.Lab. no. 304d.
- 56) *N. Bloembergen, S. Shapiro, P.S. Pershan en J.O. Artman*, Phys.Rev. 114(1959)
445.
- 57) *B. Bleaney*, Proc. Roy. Soc. A204 (1950) 203.
- 58) *K.D. Bowers en J. Owen*, Reports on Progress in Physics 18 (1955) 304.
- 59) *D.G. Kapadnis*, Physica 22 (1956) 159; Comm.K.O.Lab. no. 303a.
- 60) *W.J. Caspers*, Appendix Physica 27 (1961)997; Comm.K.O.Lab. no.329a.
- 61) *R.G. van Welzenis*, Scriptie doctoraal examen, Leiden, 1964. Niet gepubliceerd.
- 62) *A.R. Miedema*, Proefschrift, Leiden, 1960.

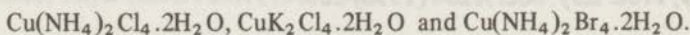
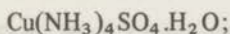
SUMMARY

The subject of this thesis is the relaxation process in paramagnetic spin-systems; in particular that part of the process is considered of which the response to a stepfield is an exponential function of the time: the Kronig-Bouwkamp relaxation.

The (spin-spin) relaxation time of this process has been evaluated by means of the calorimetric method, in which the absorption of energy from a high frequency field by a paramagnetic crystal causes a rise in temperature of the sample. The inverse of the circular frequency for which the absorption divided by the frequency shows a maximum, is then equal to the relaxation time (τ_s). It can be measured as a function of a constant magnetic field. The details of the equipment are described in chapter II. In this chapter also a method is described to measure the energy absorption without raising the temperature of the sample. This could be performed with nearly the same apparatus by measuring the volume of hydrogen evaporated as a consequence of the absorption of energy.

Some theoretical predictions about the value of the Kronig-Bouwkamp relaxation time are summarised in chapter I. As most of these papers are based on the expression for the relaxation tensor derived by Kubo and Tomita in 1954, only the linear response to a change of the external field by a stepfield in the high temperature limit (kT is much larger than the interaction between two spins or than the energy of a spin in the external or internal field) is considered. The case of strong exchange interaction in the absence of crystal field splitting has been treated most exhaustively.

The absence of a crystal field splitting term in the hamiltonian is realised in salts with $S = \frac{1}{2}$. Therefore we investigated (chapter III) the following Cu^{2+} -salts, which all have strong exchange interaction (with respect to the dipole-dipole interaction): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;



In fields where the Zeeman energy is small as compared to the exchange energy, there appeared to be no simple agreement with the theory (fig. III-3). In

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ the experimental value of τ_s in these relatively low fields is much smaller than the value computed from the strong exchange interaction. This discrepancy between the experimental and computed value of τ_s could be ascribed to the existence of spins which have only weak exchange interaction. There are indications that the spin-spin relaxation time shows the same behaviour in $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (fig. III-11). If so the linear chain structure of the strong exchange interaction in these salts is perhaps responsible for the deviation from the computed τ_s . It also appeared that a small anisotropy of the strong exchange interaction can be the cause of the short relaxation time. As $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ have no linear chain structure, anisotropy of the strong exchange interaction is very likely to cause the relatively short τ_s . It also accounts for some deviations in the experimental τ_s among these three salts.

From the observed field dependence of τ_s could be concluded that the assumption of Gaussian correlation functions (I-45) is not confirmed if the Zeeman energy is much smaller than the exchange energy. An exponential field dependence of τ_s is more likely, which indicates a Lorentzian correlation function (fig. III-6, 10).

In chapter IV the results of measurements on magnetically undiluted chromium alums with Rb, Cs, Tl and CH_3NH_3 are given. We distinguished three kinds of absorption: (1) in zero field; (2) when the Zeeman energy of a spin is smaller than the zero field splitting ($2D$); (3) when the Zeeman energy is larger than $2D$. In zero field the absorption divided by the square of the frequency is a Lorentzian function of the frequency in spite of the absence of exchange (narrowing) (fig. IV-9). This might be due to an exponential relaxation process establishing equilibrium between the Zeeman energy and the secular part of the crystal field energy. The second kind of absorption must be ascribed to cross-relaxation processes. Owing to the relatively large dipole-dipole interaction in these undiluted alums, no detailed information could be obtained from our results. The third absorption appeared to be strongly anisotropic (fig. IV-5, 6, 7). If it is attributed to a Kronig-Bouwkamp relaxation process, the anisotropy in the field dependence of τ_s (fig. IV-15) can be understood as well as the absence of influence of the zero field splitting on this field dependence except a constant shift (fig. IV-12, 13). For these salts (without exchange interaction) our measurements were in agreement with Gaussian correlation functions.

STELLINGEN

- I Voor een juiste interpretatie van de spin-spinrelaxatietijd in stoffen waarvoor $H_{ex} \gg H_{dd}$, is het gewenst metingen te verrichten tot in velden die enkele malen groter zijn dan het exchangeveld (H_{ex}).

(Hoofdstuk III van dit proefschrift)

- II In chroomalunin wijst de frequentieafhankelijkheid van de absorptie bij lage frequenties op het bestaan van een exponentieel relaxatieproces tussen het Zeeman-systeem en het systeem dat beschreven wordt door het seculaire deel uit de Hamiltoniaan van het spinsysteem.

(P.R. Locher en C.J. Gorter, *Physica* 28 (1962) 797;

Hoofdstuk IV van dit proefschrift)

- III De in hoofdstuk II, § 2 van dit proefschrift beschreven methode kan gebruikt worden om magnetische absorptie bij faseovergangen waarin de soortelijke warmte sterk verandert, calorimetrisch te meten.

- IV Het is te verwachten dat door de bepaling van de spin-spinrelaxatietijd in een magnetisch verdund zout waarvan de geconcentreerde vorm een lineaire-ketenstructuur bezit, experimentele gegevens verkregen kunnen worden over de invloed van deze structuur op de spin-spinrelaxatietijd.

- V De gebruikelijke methode om de 'Knight shift' te bepalen, waarbij slechts voor één waarde van de frequentie de verschuiving van de resonantielijnen wordt gemeten, kan tot verkeerde conclusies leiden.

- VI De opmerking van Grivet ¹⁾ dat het reële deel van de uitgangsimpedantie van de door hem beschreven dubbel-T-brug van dezelfde orde is als de in de brug voorkomende ohmse weerstand, vestigt er onvoldoende de aandacht op dat dit bij iets lagere frequenties dan 30 MHz niet juist is.

¹⁾ P. Grivet, *La résonance paramagnétique nucléaire*, 1955

VII De inleiding van Edmonds ¹⁾ over groepenrepresentaties kan gemakkelijk tot een verkeerd begrip omtrent reducibele representaties leiden.

1) A.R. Edmonds, Angular momentum in quantummechanics, Princeton University Press, 1960.

VIII De door Tomita ¹⁾ en Henderson en Rogers ²⁾ ingevoerde exchangeconstante is een factor 2 groter dan de door Miedema e.a. ³⁾ gedefiniëerde. Dit heeft tot gevolg dat de door Henderson en Rogers genoemde overeenstemming van hun resultaten met die van Miedema e.a. niet bestaat.

¹⁾ K. Tomita, Proceedings of the Int. Conf. on Theoretical Physics, Tokyo, 1953, blz. 800;

²⁾ A.J. Henderson Jr. en R.N. Rogers, Phys. Rev. 152 (1966) 218;

³⁾ A.R. Miedema, R.F. Wielinga en W.J. Huiskamp, Physica 31, (1965) 1585.

IX In zijn beschrijving van een methode om de recursieve procedures in een computerprogramma te vinden citeert Barron ¹⁾ Warschall's stelling over Booleaanse matrices ²⁾ onjuist.

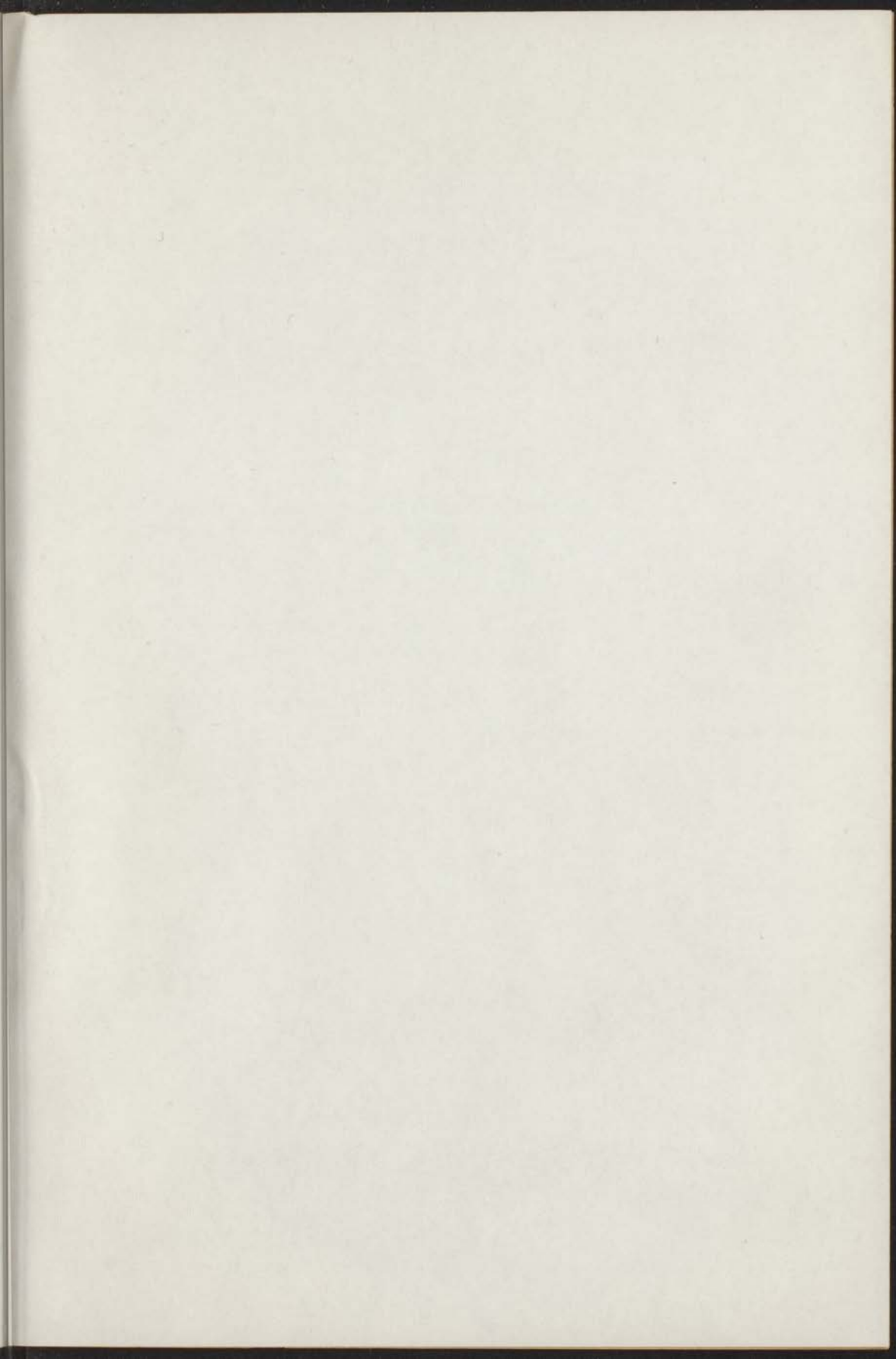
¹⁾ D.W. Barron, Recursive techniques in programming, MacDonald Computer Monographs, 1968;

²⁾ S. Warshall, J. Assoc. Computing Machinery 9 (1962) 11.

X Een algemeen propaedeutisch jaar zoals dit aan de Technische Hogeschool Twente bestaat aan het begin van het technisch hoger onderwijs, is in principe niet in overeenstemming met de in de nieuwe wet op het voortgezet onderwijs ('Mammoetwet') beoogde differentiatie in de hogere leerjaren van het voorbereidend wetenschappelijk onderwijs.

XI Voor een hardloper op de 100m betekent de maximaal toelaatbare (voor erkenning van een record) rugwind van $2,00\text{ m s}^{-1}$ een aanzienlijk groter voordeel dan de maximaal toegestane helling van de baan van 1 : 1000.

Stellingen behorende bij het proefschrift van K. van der Molen



- VII De behoeftes van Edmonds¹⁾ voor groenwoudplanten van gewasde en van ongewasde landbouwkultuur en andere vegetatievormen.

¹⁾ A. S. Edmonds, *Applied Silviculture in Queensland*, Brisbane University Press, 1962.

- VIII De door Tweedie²⁾ en Bradshaw en Duglas³⁾ ingevoerde beschoupingen van de groei- en groeifactor van de *Pinus Maritima* L.,⁴⁾ getoetend, die leidt tot gevolg dat de door Tweedie en Bradshaw geïntroduceerde samenwerking van juist geïntroduceerde en van het wilden L. 200 bestaat.

²⁾ K. Tweedie, *Proceedings of the 9th. Conf. on Tropical Forests*, Tokyo, 1951, pag. 200.

³⁾ A. S. Bradshaw, R. en W. D. Duglas, *Phys. Rev.* 121 (1946) 226.

⁴⁾ A. S. Bradshaw, R. F. Whittier en W. J. Whittier, *Physica* 11 (1945) 1225.

- IX In zijn beschrijving van een methode van de relatieve groeiwijze in een vegetatiegebied, getoetend door Edmonds¹⁾ Planchon's methode voor beschouping van de groei.

¹⁾ Edmonds, *Applied Silviculture in Queensland*, Queensland University Press, 1962.

²⁾ J. Planchon, *L'Ann. Campagnes Agronom.* 7 (1907) 24.

- X Een algemeen perspektief van groei van de Technische Hogeschool Utrecht bestaat van het begin van het wetenschappelijk onderwijs, in de periode van de verandering van de in de periode van het voortgezet onderwijs (*Middelbaar*) hetgeen de verschillen tussen de beginselen van het voortgezet en het voortgezet onderwijs.

- XI Waar een methode van de 1910's bestaat de gemiddelde behoeftes (voor groei van een gewas) van L. 200 L² van eenzelfde groei van een gewas dat de gemiddelde behoeftes van de groei van L. 1000.

