

ENIGE ONDERZOEKINGEN OVER
PARAMAGNETISCHE RELAXATIE
TUSSEN 1 EN 100 MHz.

J. C. VERSTELLE

Universiteit Leiden



1 482 104 0

B. K.
GO... LABORATORIA
Postbus 9502
2300 RA LEIDEN
Tel.: 071 - 527 43 66 / 67

7 DEC 2004

ENIGE ONDERZOEKINGEN OVER
PARAMAGNETISCHE RELAXATIE
TUSSEN 1 EN 100 MHz.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE
WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT
TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS
Dr. G. SEVENSTER, HOOGLERAAR IN DE FACULTEIT DER
GODGELEERDHEID, PUBLIEK TE VERDEDIGEN OP
WOENSDAG 9 MEI 1962 TE 15 UUR

DOOR

JAN CATHARINUS VERSTELLE
GEBOREN TE MAKASSAR (IND.) IN 1926

DRUCO DRUKKERIJBEDRIJVEN - LEIDEN

7 DEC 1941
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF TORONTO
70 St. George Street
Toronto, Ontario
M5S 1A5

PROEFSCHRIJF
DE VERBODING VAN DE OORLOG VAN DOCTOR IN DE
RECHTEN EN WATSONIËRE VAN DE UNIVERSITEIT
TE BRNO, IN VERBAND MET DE RECHTEN VAN DE
RECHTEN VAN DE RECHTEN VAN DE RECHTEN VAN
DE RECHTEN VAN DE RECHTEN VAN DE RECHTEN VAN
DE RECHTEN VAN DE RECHTEN VAN DE RECHTEN VAN

TUSSEN 1 EN 100 MHz
PARAMAGNETISCHE RELAXATIE
ENIGE ONDERZOEKINGEN OVER

Promotor: Prof. Dr. C. J. Gorter

DE RECHTEN VAN DE RECHTEN VAN DE RECHTEN VAN
DE RECHTEN VAN DE RECHTEN VAN DE RECHTEN VAN

Inhoudsopgave	7
1. Algemeen beschouwingen over kristalovergangslinien	7
2. Het normale paraelektrische	12
3. De theorie van de magnetische systemen	18
4. De statistische aspecten van magnetische systemen	18
5. De kristalvelden van het spinstelsel	21
6. De aanpak van de verdeling van het spinstelsel	23
7. De statistische en gelykwaardige susceptibiliteit	24
8. Het spin-glas	26
9. Spin-roosterrelaxatie	28

Inhoudsopgave	43
1. Inleiding	43
2. De absorptiecoëfficiënt	43
3. De absorptiecoëfficiënt van de absorptiecoëfficiënt	47
4. De afwijking van het langtrijnspectrum	47
5. De absorptiecoëfficiënt	49
6. De absorptiecoëfficiënt	50

Aan mijn Ouders

Inhoudsopgave	55
---------------	----

Aan Dieneke

Inhoudsopgave	56
1. De afwijking van de afwijking $CaCl_2 \cdot 2H_2O$	56
2. De afwijking van de afwijking $CaCl_2 \cdot 12H_2O$	57
3. De afwijking van de afwijking $CaCl_2 \cdot 12H_2O$	57
4. De afwijking van de afwijking $CaCl_2 \cdot 12H_2O$	58
5. De afwijking van de afwijking $CaCl_2 \cdot 12H_2O$	59
6. De afwijking van de afwijking	101
7. De afwijking van de afwijking $CaCl_2 \cdot 12H_2O$	109

Premier Prof. Dr. W. G. ...

...

...

INHOUD

	blz.
Hoofdstuk I	7
1. Algemene beschouwingen over relaxatieverschijnselen	7
2. Het normale paramagnetisme	13
3. De thermodynamica van magnetische systemen	16
4. De statistische aspecten van magnetische systemen	18
5. De hamiltoniaan van het spinsysteem	21
6. De soortelijke warmte van het spinsysteem	23
7. De adiabatische en geïsoleerde susceptibiliteit	24
8. Spin-spinrelaxatie	26
9. Spin-roosterrelaxatie	38
Hoofdstuk II	43
Korte samenvatting	43
1. De absorptieopstelling	43
2. De hulpapparatuur van de absorptieopstelling	47
3. De ijking van het hoogfrequent veld	49
4. De dispersieopstelling	54
5. De brugopstelling	60
Hoofdstuk III	68
Korte samenvatting	68
1. Cobaltammonium-tuttonzout $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	69
2. De chroomalun $\text{Cr}(\text{M}^+)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	81
3. IJzerammoniumalun $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	92
4. Mangaanammonium-tuttonzout $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	95
5. Koperammonium-tuttonzout $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	98
6. D.P.P.H.	101
7. Koperchloride $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	106

Hoofdstuk IV

INHOUD

blz.

108

Korte Samenvatting

108

1. Discussie van de metingen aan het cobaltammonium-tuttonzout

108

2. De Kronig-Bouwkamp-relaxatieverschijnselen

115

3. De relaxatieverschijnselen in de chroomzouten en in het verdunde ijzeraluin

123

Summary

126

Literatuur

128

Hoofdstuk V

Korte samenvatting

1. De afmetingsveranderingen

2. De bijdragen van de afmetingsveranderingen

3. De fitting van het hoogtemoment

4. De afmetingsveranderingen

5. De afmetingsveranderingen

Hoofdstuk VI

Korte samenvatting

1. Cobaltammonium-tuttonzout $Co(NH_3)_6^{2+} \cdot SO_4^{2-} \cdot 6H_2O$

2. De chromaat CrO_4^{2-} (NO_3^-) $\cdot 12H_2O$

3. Chromaatsulfaat CrO_4^{2+} (NO_3^-) $\cdot 12H_2O$

4. Potassiumdichromaat $K_2Cr_2O_7$ (NO_3^-) $\cdot 6H_2O$

5. Potassiumdichromaat $K_2Cr_2O_7$ (NO_3^-) $\cdot 6H_2O$

6. D.S.P.M.

7. Experimentele Ca Ca^{2+} H_2O

HOOFDSTUK I

par. 1. Algemene beschouwingen over relaxatieverschijnselen.

Het verloop van de magnetisatie van een paramagnetische stof na een verandering van het magnetische veld waarin de stof zich bevindt, wordt zeer algemeen paramagnetische relaxatie genoemd. Deze enkele term vat een veelheid van processen samen, die in het algemeen geenszins, zoals de naam zou suggereren, met een eenvoudige exponentiëel in de tijd naderen van de magnetisatie tot de nieuwe evenwichtswaarde te beschrijven is.

De systemen waarin de relaxatieverschijnselen bestudeerd kunnen worden, blijken, zo complex te zijn, dat men haast niet kan hopen dat er één alles omvattende theorie gevonden kan worden. Niettemin is het aan de hand van vereenvoudigde modellen mogelijk om van vele van de relaxatiemechanismen, die na en naast elkaar werkzaam zijn tijdens het proces, een beschrijving te geven. Omgekeerd kan men uit het werkzaam zijn van bepaalde mechanismen weer een beter inzicht krijgen in het systeem zelf.

Het bestaan van verschillende modellen is er oorzaak van dat, naast enkele algemene eigenschappen en voorwaarden waaraan alle modellen moeten voldoen, het nodig is om van geval tot geval een nadere specificering van de gemaakte veronderstellingen te geven. Voor zover dat mogelijk is zal in dit hoofdstuk aangegeven worden welke deze veronderstellingen zijn.

De eerste nu te bespreken veronderstellingen en de eruit te maken gevolgtrekkingen zijn geenszins tot de theorie van de paramagnetische relaxatie alleen. Men zou ze samen kunnen vatten als de axioma's van een algemene (lineaire) relaxatietheorie. Het is om deze reden dat ze eerst besproken zullen worden, vóór dat nader op de fysische eigenschappen van paramagnetische stoffen wordt ingegaan.

Allereerst wordt verondersteld dat een, mogelijk van de tijd afhankelijk, magnetisch veld $\vec{H}(t)$ ter plaatse van de stof een mogelijk van de tijd afhankelijke, magnetisatie $\vec{M}(t)$ veroorzaakt, die lineair van dat veld afhangt, Hieronder wordt verstaan dat

de magnetisatie, die het gevolg is van twee gesuperponeerde velden, gelijk is aan de som van de magnetisaties die ieder veld afzonderlijk zou veroorzaken. Hoewel deze lineariteitsvoorwaarde ook geldt voor kleine veldvariatiën gesuperponeerd op een groot van de tijd onafhankelijk veld H_0 , waarbij de betrekking tussen de evenwichtsmagnetisatie M_0 niet lineair hoeft samen te hangen met H_0 , gaat men veel al toch uit van:

$$M_0 = \chi_0 H_0 \quad \text{I(1-1)}$$

waarin χ_0 , de susceptibiliteit een tensor van de tweede orde is, die niet van het veld afhangt. In het vervolg van dit proefschrift wordt van het tensoriële karakter van χ_0 afgezien; de magnetisatie-vector wordt gedacht samen te vallen met de veldvector, zoals voor poedervormige preparaten zonder voorkeursrichting ook altijd het geval zal zijn. Min of meer impliciet in deze veronderstelling besloten, is de veronderstelling die in het vervolg steeds gemaakt zal worden, dat een magnetisch veld $H(t)$ in het gehele volume dat de stof inneemt op een tijdstip een zelfde waarde heeft. Dit is bij de in het paramagnetische relaxatie onderzoek gebruikelijke van de tijd afhankelijke velden geen beperking.

Ten tweede wordt aangenomen dat de stof niet in de tijd verandert, zodat als de magnetisatie $M(t)$ een gevolg is van een veld $H(t)$, $M(t + \tau)$ de magnetisatie zal zijn veroorzaakt door een veld $H(t + \tau)$ voor iedere waarde van τ .

De derde veronderstelling zou men naar analogie met de overeenkomstige voorwaarde, die in de netwerktheorie gebruikt wordt, de stabiliteitsvoorwaarde kunnen noemen. Het houdt in dat een eindige actie slechts een eindige reactie kan hebben en wordt het best samengevat door het criterium, dat, als $M_\delta(t)$ het verloop van de magnetisatie is tengevolge van een eenheidspuls, $\delta(t - t_0)$, ten tijde t_0 , de integraal $\int_{-\infty}^{\infty} |M_\delta(t)| dt$ eindig zal zijn.

Deze drie voorwaarden openen de mogelijkheid het gehele wiskundige apparaat van de Fourieranalyse en -transformatie te gebruiken bij de behandeling van de problemen. Het is daartoe wenselijk om de complexe rekenwijze in te voeren. Daartoe wordt een complexe susceptibiliteit $\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$ ingevoerd:

$$M_1 e^{i\omega t} = \chi(\omega) H_1 e^{i\omega t} \quad \text{I(1-2)}$$

of

$$M_1(\omega) = \chi(\omega) H_1 = \{ \chi'(\omega) - i \chi''(\omega) \} H_1 \quad \text{I(1-3)}$$

Het minteken voor het imaginaire gedeelte is hier gekozen, omdat $\chi''(\omega)$ een maat is voor de energieabsorptie uit het wisselveld. Deze bedraagt namelijk per seconde en per volume-eenheid stof:

$$W = -M \frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \omega \chi'' H_1^2 \quad \text{I(1-4)}$$

De verandering van $\chi'(\omega)$ als functie van de frequentie wordt dispersie genoemd.

Kiest men nu $H(t)$ zodanig dat aan de wiskundige eisen voor het bestaan van de Fouriergetransformeerde voldaan is, dan kan men voor $H(t)$ schrijven:

$$H(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \eta(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad \text{I(1-5)}$$

waarin

$$\eta(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} H(t) e^{-i\omega t} dt \quad \text{I(1-6)}$$

zodat het verband tussen $M(t)$ en $\chi(\omega)$ nu wordt:

$$M(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \chi(\omega) \eta(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad \text{I(1-7)}$$

Kiest men voor $H(t)$ het verloop volgens een negatieve sprong:

$$H(t) = H_0 + h \quad \text{voor } t \leq 0$$

$$H(t) = H_0 \quad \text{voor } t > 0$$

dan zal:

$$M(t) = \chi_0 H_0 - \frac{h}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi(\omega)}{\omega} e^{i\omega t} d\omega \quad \text{I(1-8)}$$

of

$$M(t) = M_0 + h\phi(t) \quad \text{I(1-9)}$$

waarin men

$$\phi(t) = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi(\omega)}{\omega} e^{i\omega t} d\omega \quad \text{I(1-10)}$$

de relaxatiefunctie noemt. $\phi(t)$ is dus de Fourier-getransformeerde van $-\chi(\omega)/i\omega$.

Omgekeerd is:

$$\frac{\chi(\omega)}{\omega} = -i \int_{-\infty}^{\infty} \phi(t) e^{-i\omega t} dt \quad \text{I(1-11)}$$

zodat, daar $\phi(t)$ reëel is:

$$\chi'(\omega) = -\omega \int_{-\infty}^{\infty} \phi(t) \sin \omega t dt \quad \text{I(1-12)}$$

en

$$\chi''(\omega) = \omega \int_{-\infty}^{\infty} \phi(t) \cos \omega t dt \quad \text{I(1-13)}$$

Het reële deel van de susceptibiliteit is dus een even functie van ω en het imaginaire deel een oneven functie:

$$\chi'(\omega) = \chi'(-\omega) \text{ en } \chi''(\omega) = -\chi''(-\omega) \quad \text{I(1-14)}$$

Als vierde veronderstelling neemt men nu aan dat $M(t)$ niet zal veranderen voordat een veldverandering heeft plaatsgevonden. Dit wordt ook wel causaliteitsvoorwaarde genoemd. Neemt men in het geval van de negatieve sprong aan, dat de stof zich reeds van $t = -\infty$ in het veld $H_0 + h$ heeft gevonden, dan zal ten tijde $t = 0$ de magnetisatie de evenwichtswaarde $M = \chi_0(H_0 + h)$ hebben. Dit betekent dat $\phi(t) = \chi_0$ voor $t < 0$. Uit I(1-11) volgt dan dat:

$$\chi'(\omega) = \chi_0 - \omega \int_0^{\infty} \phi(t) \sin \omega t dt \quad \text{I(1-12}^a\text{)}$$

en

$$\chi''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} \phi(t) \cos \omega t dt \quad \text{I(1-13}^a\text{)}$$

Door de functie $\phi(t)$ te generaliseren voor $t < 0$, met de veronderstelling $\hat{\phi}(t) = \hat{\phi}(-t)$, kan men de tweezijdige Fourier-transformaties I(1-11, 12, 13) aanhouden, waarbij rekening gehouden moet worden met een factor twee.

Na kortere of langere tijd moet verwacht worden dat de magnetisatie $M(t)$ naar de nieuwe evenwichtswaarde $M(\omega) = \chi_0 H_0$ streeft, of $\lim_{t \rightarrow \infty} \phi(t) = 0$. Er is hierbij verondersteld dat het preparaat in warmtecontact staat met een thermostaat. Is dat niet het geval, dan zal in het algemeen χ_0 geen constante zijn, of moet men aannemen dat $\phi(t)$ niet naar nul streeft voor grote waarde van t .

De vier gemaakte veronderstellingen hebben tot gevolg dat tussen $\chi'(\omega)$ en $\chi''(\omega)$ betrekkingen bestaan, de z.g. Kramers-Kronig relaties:

$$\chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega_1 \chi''(\omega_1) - \omega \chi''(\omega)}{\omega_1^2 - \omega^2} d\omega_1 \quad \text{I(1-15)}$$

$$\chi''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi'(\omega_1) - \chi'(\omega)}{\omega_1^2 - \omega^2} d\omega_1 \quad \text{I(1-16)}$$

Men vindt deze relaties meestal in een andere vorm, zonder de van ω_1 onafhankelijke term in de teller. De integralen zijn dan evenwel hoofdwaarde-integralen; in de hier gegeven vorm niet. De tweede term levert geen bijdrage tot de integraal. De eerste betrekking kan ook in de volgende vorm geschreven worden:

$$\chi'(\omega) - \chi_0 = \frac{2\omega^2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi''(\omega_1)/\omega_1 - \chi''(\omega)/\omega}{\omega_1^2 - \omega^2} d\omega_1 \quad \text{I(1-15}^a\text{)}$$

hetgeen samenhangt met de belangrijke betrekking, die uit I(1-15) volgt voor $\omega = 0$

$$\chi_0 - \chi_{\infty} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi''(\omega_1)}{\omega_1} d\omega_1 \quad \text{I(1-17)}$$

Verder kunnen nog talloze betrekkingen uit de Kramers-Kronig relaties afgeleid worden (B o d e ¹⁰¹). Enige hiervan zijn:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \omega \chi''(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} (\chi'(\omega_1) - \chi_{\infty}) d\omega_1 \quad \text{I(1-18)}$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \omega (\chi'(\omega) - \chi_{\infty}) = 0 \quad \text{I(1-19)}$$

Vooraf betrekking I(1-18) geeft een belangrijk resultaat in verband met de later te bespreken eigenschap van de functie $\chi''(\omega)/\omega$ uit quantummechanische beschouwingen volgend, n.l. dat de momenten van deze functie:

$$M_{2n} = \frac{\int_0^{\infty} \{ \chi''(\omega)/\omega \} \omega^{2n} d\omega}{\int_0^{\infty} \{ \chi''(\omega)/\omega \} d\omega} \quad \text{I(1-20)}$$

eindig moeten zijn. Hieruit volgt namelijk dat het oppervlak onder de $\chi'(\omega) - \chi_{\infty}$ curve gelijk nul moet zijn:

$$\int_0^{\infty} (\chi'(\omega) - \chi_{\infty}) d\omega = 0 \quad \text{I(1-21)}$$

Een uitdrukking voor de momenten uitgedrukt in de afgeleiden van $\phi(t)$ ten tijde $t = 0$ verkrijgt men door differentiatie naar t van betrekking I(1-10)

$$\frac{\left. \frac{d^{2n}\phi(t)}{dt^{2n}} \right|_{t=0}}{\phi(0)} = (i)^n \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \{ \chi(\omega)/\omega \} \omega^n d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} \{ \chi(\omega)/\omega \} d\omega}$$

Men moet hier de gegeneraliseerde functie $\hat{\phi}(t) = \hat{\phi}(-t)$ beschouwen. Bovenstaande betrekking en de hieronder staande betrekkingen die daaruit afgeleid zijn, zijn slechts geldig wanneer $\hat{\phi}(t)$ en de afgeleiden van $\hat{\phi}(t)$ in het punt $t = 0$ continu en differentiëerbaar zijn.

Daar $\chi'(\omega)$ een even en $\chi''(\omega)$ een oneven functie is van ω_1 volgt hieruit

$$\frac{\left. \frac{d^{2n}\phi(t)}{dt^{2n}} \right|_{t=0}}{\phi(0)} = (i)^{2n} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \{ \chi''(\omega)/\omega \} \omega^{2n} d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} \{ \chi''(\omega)/\omega \} d\omega} \quad \text{I(1-22)}$$

$$\frac{\left. \frac{d^{2n+1}\phi(t)}{dt^{2n+1}} \right|_{t=0}}{\phi(0)} = (i)^{2n} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \{ \chi'(\omega) - \chi_0 \} \omega^{2n} d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} \{ \chi''(\omega)/\omega \} d\omega} \quad \text{I(1-23)}$$

Op analoge wijze leidt men uit I(1-11) af

$$\frac{d^{2n}}{d\omega^{2n}} \left(\frac{\chi'(\omega)}{\omega} \right) \Big|_{\omega=0} = 0, \quad \text{I(1-24)}$$

$$\frac{d^{2n}}{d\omega^{2n}} \left(\frac{\chi''(\omega)}{\omega} \right) \Big|_{\omega=0} = (i)^{2n} \int_0^{\infty} \phi(t) t^{2n} dt$$

en

$$\frac{d^{2n+1}}{d\omega^{2n+1}} \left(\frac{\chi'(\omega)}{\omega} \right) \Big|_{\omega=0} = (-i)^{2n+2} \int_0^{\infty} \phi(t) t^{2n+1} dt, \quad \text{I(1-25)}$$

$$\frac{d^{2n+1}}{d\omega^{2n+1}} \left(\frac{\chi''(\omega)}{\omega} \right) \Big|_{\omega=0} = 0$$

De toepassingsmogelijkheid van deze uitdrukkingen voor de momenten, zowel van de susceptibiliteit als van de relaxatiefunctie is beperkt. De bestaande quantummechanische theorieën geven formele uitdrukkingen voor de momenten van $\chi''(\omega)/\omega$. Practisch is het berekenen van de vierde en hogere momenten vrijwel onuitvoerbaar. Het feit evenwel dat deze momenten eindig zijn sluit de mogelijkheid uit dat $\phi(t)$ nabij $t = 0$, exponentieel af zal nemen volgens $\exp. (-t/\tau)$. Een asymptotisch naderen tot een dergelijk exponentieel verloop voor $t \rightarrow \infty$ is evenwel niet uitgesloten, zoals uit de betrekkingen I(1-24) en I(1-25) volgt.

par. 2. Het normale paramagnetisme.

Men verstaat onder normaal paramagnetische stoffen, de stoffen waarvan de magnetisatie in eerste benadering omgekeerd evenredig is met de temperatuur, volgens de wet van Curie:

$$M = \frac{aH}{T} \quad \text{I(2-1)}$$

Ook wanneer afwijkingen van deze wet optreden, zoals bij stoffen die aan de z.g. Curie-Weiss wet voldoen:

$$M = \frac{aH}{T - \theta} \quad \text{I(2-2)}$$

blijft men, zolang $T \gg \theta$ van normaal paramagnetisme spreken. In het algemeen zal er ook een, in de meeste gevallen kleine, van de temperatuur onafhankelijke bijdrage tot de susceptibiliteit zijn.

De constante a in I(2-1) en I(2-2) wordt, wanneer men de magnetisatie per moleculair volume van de onderzochte stof beschouwt, de constante van Curie, C , genoemd.

V a n V l e c k ¹⁰²⁾ heeft een quantummechanische afleiding gegeven van de susceptibiliteit:

$$\chi_o = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = N \frac{\sum_{n, n'} \left| \mu_{n, n'}^{(H)} \right|^2}{kT \sum_n 1} + N \frac{\sum_{n, m} \left| \mu_{n, m}^{(H)} \right|^2}{(E_m - E_n) \sum_m 1} \quad \text{I(2-3)}$$

waarin de eerste term de Curie-term is en de tweede term de van de temperatuur onafhankelijke bijdrage tot de susceptibiliteit geeft. N is het getal van Avogadro ($6,025 \times 10^{23}$), k de Boltzmannconstante ($1,380 \times 10^{-16}$ erg/°K) en $\mu_{n, n'}^{(H)}$ en $\mu_{n, m}^{(H)}$ zijn matrixelementen van de operator van de component van het magnetisch moment in de richting van het uitwendig veld tussen de energieniveaux gekarakteriseerd door quantumgetallen die samengevat zijn in de nummers n , n' en m . Bij de afleiding van I(2-3) heeft V a n V l e c k gebruik moeten maken van de voorwaarde dat het spectrum van de energieniveaux te verdelen is in een laagst gelegen groep z.g. laagfrequente niveaux (n, n') waarvande onderlinge energieafstanden veel kleiner zijn dan kT en andere niveaux (m) die op een energieafstand, die veel groter is dan kT , van de laagfrequente groep liggen. De laatste eis voor de niveaux (m) kan vervallen mits deze niveaux geen bijdrage geven tot het magnetische moment: $\mu_{m, m}^{(H)} = 0$ en ook niet door matrixelementen van het magnetisch moment met de laagfrequente niveaux verbonden zijn: $\mu_{n, m}^{(H)} = 0$. In de benadering dat bij unitaire transformaties de golf functies van de laagfrequente niveaux slechts onder elkaar transformeren, zal $\sum_{n, n'} \left| \mu_{n, n'}^{(H)} \right|^2$ invariant zijn. Dit is een voorbeeld van het z.g. principe der spectroscopische stabiliteit. Voor een verzameling van vrije ionen met totaal impulsmoment, J , vindt men dan, daar volgens dit principe:

$$\begin{aligned} \sum_{n, n'} \left| \mu_{n, n'}^{(x)} \right|^2 &= \sum_{n, n'} \left| \mu_{n, n'}^{(y)} \right|^2 = \sum_{n, n'} \left| \mu_{n, n'}^{(z)} \right|^2 = \\ &= 1/3 \sum_{n, n'} \left| \mu_{n, n'} \right|^2 = 1/3 g^2 \mu_o^2 J(J+1)(2J+1) \end{aligned} \quad \text{I(2-4)}$$

voor de constante van Curie:

$$C = N \frac{g^2 \mu_0^2 J(J+1)}{3k} \quad \text{I(2-5)}$$

Hierin is g de Landé-factor en μ_0 het Bohr-magneton ($0,9273 \times 10^{-20}$ erg Oe $^{-1}$). Tevens volgt uit het principe der spectroscopische stabiliteit dat de invloed van wisselwerking tussen de ionen onderling en de invloed van bijvoorbeeld elektrische kristalvelden, mits deze invloeden klein blijven ten opzichte van kT , geen verandering van C tot gevolg hebben.

Aan de voorwaarden van Van Vleck is in zouten met kationen van de ijzergroep op enkele uitzonderingen na, in een ruim temperatuur gebied voldaan. Van deze uitzonderingen zullen enkele cobaltzouten later uitvoeriger behandeld worden. Het bestaan van een min of meer geïsoleerde groep laagfrequente niveaus in de meeste van deze zouten vindt zijn oorzaak in de opheffing van de ontarding van het laagste baanniveau in het vrije ion door de inwerking van elektrische kristalvelden. De energiesplitsingen die hiermee gepaard gaan zijn van de orde 10^4 cm $^{-1}$. Dit heeft tot gevolg dat in eerste benadering het baanmoment vastgevroren is, zodat slechts het spinmoment zich nog vrij kan instellen in een magnetisch veld. Dit leidt tot de z.g. "spin-only" waarde van het magnetische moment, zoals dat tot uitdrukking komt in de betrekking voor C voor deze zouten, waarin J vervangen wordt door S , het spin-quantum getal:

$$C = N \frac{g^2 \mu_0^2 S(S+1)}{3k} \quad \text{I(2-6)}$$

waarin g in deze benadering de waarde heeft van die voor een vrije spin; 2,0023. In tweede benadering moet de invloed van de spin-baankoppeling in aanmerking genomen worden. De correcties die hiermee gepaard gaan zullen van de orde zijn van de verhouding van de spin-baankoppelingsconstante en de afstand van het onderste baanniveau tot het volgende. Deze correcties uiten zich door:

1. een veelal grotere susceptibiliteit dan uit I(2-6) zou volgen en
2. magnetische anisotropie, daar de anisotropie van de kristalvelden zich via deze spin-baankoppeling in de susceptibiliteit doet voelen.

Beide correcties kunnen in rekening gebracht worden door g een andere en anisotrope waarde toe te kennen.

Ook in de gevallen waar de baanontarding niet of niet geheel is opgeheven kan in een beperkt temperatuurgebied een goede beschrijving worden verkregen van de eigenschappen van magnetische ionen met behulp van spinoperatoren. Men voert hierbij een effectief spinquantumgetal S' in, waarbij $2S' + 1$ de ontardingsgraad is van het grondniveau. In het algemeen zullen nu echter op betrekkelijk korte afstand van het grondniveau andere niveaus voorkomen. De beschrijving met behulp van deze z.g. spin-hamiltoniaan is dan slechts te gebruiken voor temperaturen waarvoor kT veel kleiner is dan de energieafstand tot de eerstvolgende niveaus, waarbij tevens de splitsingen in de laagste groep, klein moeten blijven ten opzichte van kT . Is dit laatste niet het geval, dan is de wet van Curie niet meer geldig. In hoofdstuk IV zal hierop verder ingegaan worden bij de interpretatie van de metingen aan enige cobaltzouten.

par. 3. De thermodynamica van magnetische systemen.

Veronderstelt men de magnetisatie per volume-eenheid, \vec{M} , van een systeem in een magnetisch veld \vec{H} homogeen, dan kan men de eerste hoofdwet van de thermodynamica schrijven in de vorm:

$$dQ = dU + V \vec{M} \cdot d\vec{H} \quad \text{I (3-1)}$$

waarin V het volume van het preparaat is waaraan gemeten wordt. De mogelijkheid om de eerste hoofdwet anders te schrijven, waarbij men de inwendige energie anders definieert, is o.a. door Broer¹⁰³⁾ gediscuteerd. In de gegeven vorm is U de z.g. spectroscopische energie, waarbij, als het systeem van de ene quantummechanische toestand (n) naar een ander (m) overgaat, de verandering van de inwendige energie gegeven wordt door: $\Delta U = E_m - E_n = \hbar\omega_{mn}$.

Er zijn nu verschillende mogelijkheden om het systeem te definiëren, al naar gelang van wat men tot bij het systeem behorend, rekent. Het meest voor de hand liggend is het paramagnetische preparaat in zijn geheel als systeem te beschouwen. Dit heeft ten gevolge, dat de in de verdere theorie belangrijke grootheden, zoals de soortelijke warmtes bij constant veld of bij constante magnetisatie, behalve bij zeer lage temperaturen, vrijwel niet

bepaald worden door de magnetische eigenschappen van de stof. Het is daarom wel gebruikelijk het systeem gesplitst te denken in een gedeelte, dat een overigens identieke stof, maar opgebouwd uit niet magnetische ionen, beschrijft en het systeem, het z.g. spinsysteem, dat slechts de magnetische eigenschappen van de stof beschrijft. In I(3-1) is U dan gelijk aan de energie van het spinsysteem. Dit betekent, dat bij de definitie van U in I(3-1) en de gevolgtrekkingen die hieruit in combinatie met de tweede hoofdwet van de thermodynamica gemaakt kunnen worden, dit spinsysteem als een zelfstandig systeem beschouwd wordt, dat in thermodynamische zin in evenwicht kan zijn, zodat er een eigen temperatuur aan toegekend kan worden, onafhankelijk van de temperatuur van het kristal, waarin de ionen zich bevinden. De mogelijkheid om deze splitsing te maken, hangt af van de aard en grootte van de wisselwerking tussen de twee deelsystemen en zal van stof tot stof en voor iedere stof onder verschillende omstandigheden, onderzocht moeten worden. Vooruitlopend op de behandeling van de relaxatietheorie, die de uiteindelijke rechtvaardiging van deze splitsing moet geven, zal I(3-1) in het vervolg doorgaans op het spinsysteem toegepast worden.

Voor het gemak aannemende dat \vec{M} en \vec{H} evenwijdige vectoren zijn, kunnen nu alle bekende thermodynamische relaties uitgedrukt in, p , V , T , S enz., vertaald worden in relaties tussen M , H , T , S enz. door p te vervangen door M en V door H . Zo vindt men voor de soortelijke warmte bij constante magnetisatie:

$$C_M = C_H + T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M \quad \text{I(3-2)}$$

$$= C_H - T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2 / \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \quad \text{I(3-3)}$$

waarin $C_H = (\partial U / \partial T)_H$, de soortelijke warmte bij constant veld voorstelt. In I(3-3) heeft $(\partial M / \partial H)_T = \chi_o$, voor paramagnetische stoffen dus altijd een positieve waarde. Dit heeft ten gevolge dat $C_H > C_M$.

Verder is:

$$dQ = C_H \left(\frac{\partial T}{\partial M} \right)_H dM + C_M \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_M dH \quad \text{I(3-4)}$$

waaruit, met $dQ = 0$, volgt voor de adiabatische susceptibiliteit

$$\chi_{\text{ad}} = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_S = \frac{C_M}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \frac{C_M}{C_H} \chi_0 \quad \text{I(3-5)}$$

De hier gedefinieerde grootheden hebben, zoals uit het voorgaande blijkt, slechts betekenis als het spinsysteem in intern evenwicht is en blijft.

par. 4. De statistische aspecten van magnetische systemen.

Om de diverse grootheden, waartussende thermodynamica relaties geeft, te berekenen, moet men een beroep doen op de statistische mechanica ende quantummechanica. De statistische mechanica geeft het verband met de thermodynamica, voor canonieke verdelingen, met behulp van de toestandssom:

$$Z_{\text{tot}} = \sum_n e^{-E'_n/kT} = \text{Tr} e^{-\mathcal{H}_{\text{tot}}/kT} \quad \text{I(4-1)}$$

\mathcal{H}_{tot} is hierin de hamiltoniaan van het gehele apparaat met de eigenwaarden E'_n . Om aansluiting te krijgen bij de vorige paragraaf zal evenwel naar een uitdrukking gezocht moeten worden waarin Z_{tot} geschreven wordt als functie van \mathcal{H} , waarbij voor \mathcal{H} de eerder genoemde en in de volgende paragraaf nader te specificeren spin-hamiltoniaan genomen kan worden. De in de vorige paragraaf gemaakte splitsing tussen spinsysteem en kristalrooster komt neer op de mogelijkheid om de hamiltoniaan van de gehele stof te schrijven als som van twee termen, die in eerste benadering met elkaar commuteren:

$$\mathcal{H}_{\text{tot}} = \mathcal{H}_{\text{kr}} + \mathcal{H} \quad \text{I(4-2)}$$

zodat

$$Z_{\text{tot}} = Z_{\text{kr}} Z \quad \text{I(4-3)}$$

De sommatie over de toestanden van het kristalrooster kan nu apart geschieden en verder buiten beschouwing gelaten worden, zodat het spinsysteem beschreven wordt door:

$$Z = \sum_n e^{-E_n/kT} = \text{Tr} e^{-\mathcal{H}/kT} \quad \text{I(4-4)}$$

waarbij E_n de eigenwaarden zijn van de spin-hamiltoniaan \mathcal{H} . Ook nu staan alle bekende betrekkingen tussen Z en de thermodynamische functies tot onze beschikking.

de vrije energie:

$$F = -kT \log Z \quad \text{I(4-5)}$$

de entropie:

$$S = k \left\{ \frac{\partial}{\partial T} (T \log Z) \right\}_H \quad \text{I(4-6)}$$

de energie:

$$U = kT^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial T} (\log Z) \right\}_H \quad \text{I(4-7)}$$

de magnetisatie:

$$M = - \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_T = kT \left\{ \frac{\partial}{\partial H} \log Z \right\}_T \quad \text{I(4-8)}$$

de soortelijke warmte bij een constant veld:

$$C_H = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_H = kT \left\{ \frac{\partial^2}{\partial T^2} (T \log Z) \right\}_H \quad \text{I(4-9)}$$

de soortelijke warmte bij constant magnetisatie, bij toepassing van I(3-3)

$$C_M = C_H - T \frac{\left[\left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial}{\partial H} kT \log Z \right)_T \right\}_H \right]^2}{\left\{ \frac{\partial^2}{\partial H^2} kT \log Z \right\}_T} \quad \text{I(4-10)}$$

de statische susceptibiliteit χ_o :

$$\chi_o = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial^2}{\partial H^2} kT \log Z \right)_T \quad \text{I(4-11)}$$

en met I(3-5), I(4-10) en I(4-11)

$$\chi_{\text{ad}} = \chi_o \left\{ 1 - \frac{\left[\left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial}{\partial H} kT \log Z \right)_T \right\}_H \right]^2}{\left(\frac{\partial^2}{\partial T^2} kT \log Z \right)_H \left(\frac{\partial^2}{\partial T^2} kT \log Z \right)_T} \right\} \quad \text{I(4-12)}$$

Een equivalente, maar beter hanteerbare wijze om de ensemblegemiddelden van meetbare grootheden te berekenen, levert het gebruik van de quantummechanische dichtheidsmatrix:

$$\rho = \frac{e^{-\mathcal{H}/kT}}{\text{Tr } e^{-\mathcal{H}/kT}} \quad \text{I(4-13)}$$

waarbij het, canonieke, ensemblegemiddelde van een grootheid A , met de overeenkomstige quantummechanische operator A_{op} , wordt voorgesteld door:

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(A_{\text{op}}\rho) = \frac{\text{Tr } A_{\text{op}} e^{-\mathcal{H}/kT}}{\text{Tr } e^{-\mathcal{H}/kT}} \quad \text{I(4-14)}$$

Men vindt bijvoorbeeld voor de energie U :

$$\begin{aligned} U = \langle \mathcal{H} \rangle &= \text{Tr}(\mathcal{H}\rho) = \frac{\text{Tr } \mathcal{H} e^{-\mathcal{H}/kT}}{\text{Tr } e^{-\mathcal{H}/kT}} \\ &= kT^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \log (\text{Tr } e^{-\mathcal{H}/kT}) \right\} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log Z \end{aligned} \quad \text{I(4-15)}$$

en voor het magnetische moment M :

$$\begin{aligned} M = \langle M_{\text{op}} \rangle &= \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial H} \right\rangle_T = \frac{\text{Tr} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial H} \right)_T e^{-\mathcal{H}/kT}}{\text{Tr } e^{-\mathcal{H}/kT}} \\ &= kT \left\{ \frac{\partial}{\partial H} \log \text{Tr } e^{-\mathcal{H}/kT} \right\}_T = kT \left\{ \frac{\partial}{\partial H} \log Z \right\}_T \end{aligned} \quad \text{I(4-16)}$$

Opgemerkt moet nog worden, dat evenals bij de toestandssom voor het gehele preparaat eigenlijk de dichtheidsmatrix:

$$\rho_{\text{tot}} = \frac{e^{-\mathcal{H}_{\text{tot}}/kT}}{\text{Tr } e^{-\mathcal{H}_{\text{tot}}/kT}}$$

gebruikt moet worden. Een analoge redenering als voor de toestandssom rechtvaardigt het gebruik van I(4-13).

par. 5. De hamiltoniaan van het spinsysteem.

Om de in de vorige paragraaf gedefinieerde grootheden te kunnen berekenen moet de hamiltoniaan van het spinsysteem bekend zijn. In de eerste plaats staat daarvoor de in par. 2 genoemde spinhamiltoniaan tot onze beschikking. Deze geeft de bijdrage van ieder magnetisch ion afzonderlijk, te weten:

1^o) een term, die de koppeling van ieder ion met het uitwendig veld \vec{H} geeft, de Zeeman-energie:

$$(\mathcal{H}_Z)_i = -g_i \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{S}_i \quad \text{I(5-1)}$$

2^o) een term, die de splitsing van de onderste energieniveaux ten gevolge van elektrische velden ter plaatse van het ion geeft. Naar gelang van de symmetrie van de elektrische velden, wordt deze term gesplitst in stukken waarin deze symmetrieën weer spiegeld zijn:

$$(\mathcal{H}_{el})_i = D_i \{S_{i\bar{z}}^2 - 1/3 S_i(S_i + 1)\} + E_i(S_{i\bar{x}}^2 - S_{i\bar{y}}^2) + \dots \quad \text{I(5-2)}$$

Hierin zijn de assen van het coördinatenstelsel ($\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$) gelegd langs de magnetische anisotropie-assen van het magnetisch ion.

3^o) een term die de invloed van het magnetische moment van de kern van het ion geeft, de hyperfijnstructuur term, $\mathcal{H}_{h.f.s.}$ waarvan de juiste vorm voor het hier beschreven onderzoek niet direct van belang is.

Naast deze termen moet de wisselwerking tussen de ionen in rekening gebracht worden:

1^o) de dipool-dipoolwisselwerking tussen twee ionen:

$$(\mathcal{H}_{dip})_{i,j} = \frac{g^2 \mu_0^2}{r_{ij}^3} \left\{ \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 3 \frac{(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{S}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right\} \quad \text{I(5-3)}$$

2^o) de plaatsruil- of exchangewisselwerking (voor zover aanwezig) tussen de ionen, ten gevolge van het overlappen van de golffunc-

ties. Ook exchangewisselwerking via tussengelegen ionen, de z.g. superexchange, kan voorkomen. Men neemt hiervoor in het algemeen een isotrope exchangeterm tussen ionenparen:

$$(\mathcal{H}_{\text{ex}})_{i,j} = J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad \text{I(5-4)}$$

De hamiltoniaan van het spinsysteem zal dus de som over alle ionen en ionenparen van de gegeven termen bevatten:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{\text{el}} + \mathcal{H}_{\text{h.f.s.}} + \mathcal{H}_{\text{dip}} + \mathcal{H}_{\text{ex}} \quad \text{I(5-5)}$$

Men is gewoon om het zwaartepunt van de energieniveaux in de oorsprong te nemen:

$$\text{Tr } \mathcal{H} = 0$$

Dit is voor de gegeven termen I(5-1) t/m I(5/4) het geval.

Het is wel instructief zich een voorstelling te maken van de enorme complexiteit van de energieniveaux in een spinsysteem, dat met de hierboven beschreven hamiltoniaan beschreven wordt. Neemt men voor het gemak een systeem van N ionen met spin $\frac{1}{2}$ aan, in een uitwendig veld H , dan zal zonder de wisselwerking het energieniveaupatroon opgebouwd zijn uit N equidistante niveaux, op een afstand $g\mu_0 H$ van elkaar gelegen. In het onderste niveau zullen alle spins in de richting van het veld staan. In het daarop volgende zullen $N-1$ spins in de richting van het veld staan en één spin tegen het veld in. Dit niveau zal dus N -voudig ontaard zijn. Het daarop volgende niveau zal $N(N-1)$ -voudig ontaard zijn, het daar opvolgende niveau zal $N(N-1)(N-2)$, enz. tot vanaf het middelste niveau de ontaardingsgraad weer afneemt, tot in het bovenste niveau alle spins tegen het veld in gericht staan. De afstand tussen het onderste en bovenste niveau bedraagt $Ng\mu_0 H$. Een zeer kleine storing door bijvoorbeeld dipool-dipoolwisselwerking heft de ontaarding van de niveaux op en er zal een quasi-continuum van 2^N niveaux ontstaan. Gesteld dat de totale energiestreking niet veel van de oorspronkelijke zal afwijken, betekent dit voor de gemiddelde afstand tussen twee opvolgende niveaux een energieverval: $N 2^{-N} g\mu_0 H$, een onvoorstelbaar kleine waarde, waarbij vergeleken de energiequanta, $\hbar\omega$, van de laagste frequenties, die experimenteel opgewekt kunnen worden, astronomisch groot zijn. Aan de andere kant kan men zich afvragen in hoeverre de in alle theoretische afleidingen gemaakte veronder-

stelling, dat de energiever verschillen klein zijn ten opzichte van kT , nog betekenis kan hebben, waar de totale energiespreiding de macroscopische waarde $Ng\mu_0 H$ heeft. Het is niet mogelijk een afdoend antwoord op deze vraag te geven, zonder een meer gedetailleerd beeld van het spectrum van de energieniveaux en de overgangswaarschijnlijkheden tussen de niveaux, dan tot nu toe bekend is. Broer heeft er op gewezen dat de dichtheid van de niveaux in de buurt van het zwaartepunt van het spectrum ($E = 0$) een zeer scherp maximum zal vertonen, hetgeen een antwoord op de vraag zou kunnen geven.

par. 6. De soortelijke warmte van het spinsysteem.

Met de hamiltoniaan uit vorige paragraaf is het nu mogelijk om met behulp van de betrekkingen van par. 3 en par. 4 de soortelijke warmtes C_H en C_M te berekenen. Uit I(4-15) is door differentiatie naar T en met de benadering:

$$e^{-\mathcal{H}/kT} \approx 1 \quad \text{I(6-1)}$$

af te leiden:

$$C_H = \frac{1}{kT^2} \left\{ \frac{\text{Tr } \mathcal{H}^2}{\text{Tr } 1} - \frac{(\text{Tr } \mathcal{H})^2}{(\text{Tr } 1)^2} \right\} \quad \text{I(6-2)}$$

Daar $\text{Tr } \mathcal{H} = \text{Tr } \mathcal{H}_z = \text{Tr } \mathcal{H}_{el} = \dots = 0$, zal dus:

$$C_H = \frac{1}{kT^2} \left\{ \frac{\text{Tr } \mathcal{H}_z^2}{\text{Tr } 1} + \frac{\text{Tr } \mathcal{H}_{el}^2}{\text{Tr } 1} + \frac{\text{Tr } \mathcal{H}_{h.f.s.}^2}{\text{Tr } 1} + \frac{\text{Tr } \mathcal{H}_{dip}^2}{\text{Tr } 1} + \frac{\text{Tr } \mathcal{H}_{ex}^2}{\text{Tr } 1} \right\} \quad \text{I(6-3)}$$

gewoonlijk wordt C_H per grammolecuul stof gegeven. Verder volgt uit I(3-2), met gebruikmaking van de wet van Curie als toestandvergelijking:

$$C_H = C_M + CH^2 \quad \text{I(6-4)}$$

waarin C de constante van Curie is. De enige term in I(6-3) die

afhankelijk is van H , is $\text{Tr } \mathcal{H}_z^2 / kT^2 \text{Tr } 1$. In de gebruikte benadering voor de afleiding van de wet van Curie, blijkt deze dan ook gelijk te zijn aan CH^2 . C_M bevat dus de bijdragen van alle andere termen in I(6-3):

$$C_M = \frac{1}{kT^2} \left(\frac{\text{Tr } \mathcal{H}^2}{\text{Tr } 1} \right)_{H=0} = \frac{b}{T^2} = \frac{b_{e1}}{T^2} + \frac{b_{h.f.s.}}{T^2} + \frac{b_{dip}}{T^2} + \frac{b_{ex}}{T^2} \quad \text{I(6-5)}$$

Ook voert men wel een inwendig veld H_i in volgens:

$$C_M = \frac{1}{2} \frac{CH_i^2}{T^2} = \frac{C}{T^2} \left(H_{e1}^2 + H_{h.f.s.}^2 + H_{dip}^2 + H_{ex}^2 \right) \quad \text{I(6-6)}$$

zodat

$$b/C = \frac{1}{2} H_i^2 \quad \text{I(6-7)}$$

De verschillende inwendige velden in I(6-6) kunnen uitgerekend worden met behulp van de afzonderlijke termen in I(6-3). Eenvoudige fysische betekenis heeft slechts het veld H_{dip} , dat inderdaad als een wisselend inwendig magnetisch veld opgevat kan worden ter plaatse van een ion, opgewekt door de andere ionen in het kristal. Met behulp van I(5-3) vindt men:

$$H_{dip}^2 = \epsilon^2 \mu_0^2 S(S+1) 2 \sum_{i < j} r_{ij}^{-6} \quad \text{I(6-8)}$$

De adiabatische susceptibiliteit volgens I(3-5) gedefinieerd is dus:

$$\chi_{ad} = \frac{C_M}{C_H} \chi_o = \frac{b}{b + CH^2} \chi_o = (1 - F) \chi_o \quad \text{I(6-9)}$$

waarin:

$$F = \frac{CH^2}{b + CH^2} \quad \text{I(6-10)}$$

par. 7. De adiabatische en geïsoleerde susceptibiliteit.

Een punt waarvan de theoretische aspecten veel aandacht hebben

getrokken is de vraag of de in par. 3 op thermodynamische wijze gedefinieerde adiabatische susceptibiliteit χ_{ad} gelijk is aan de op quantummechanische adiabatische, in de zin van Ehrenfest, gedefinieerde susceptibiliteit, χ_{is} . In de laatste betekenis beschouwt men dus de verandering van de magnetisatie bij een zodanig langzame verandering van het veld, dat het spinsysteem in de zelfde eigentoestand blijft. Voor een spinsysteem bestaande uit ionen zonder onderlinge wisselwerking, maar waarbij in de hamiltoniaan behalve de Zeeman-term nog andere termen voorkomen, zal het spinsysteem in het algemeen niet meer in thermodynamisch evenwicht zijn na een verandering van het veld, waarbij geen overgangen plaats vinden. Statistisch gezien vindt men dan geen canoniëke verdeling meer, passend bij het nieuwe veld: er is geen temperatuur van het spinsysteem te definiëren. Het spreekt dan geenszins vanzelf dat de op twee verschillende manieren gedefinieerde susceptibiliteiten χ_{ad} en χ_{is} aan elkaar gelijk zouden zijn. Formeel kan men χ_{is} uitrekenen door de betrekking I(4-8) of I(4-16) naar H te differentieren, maar daarbij echter de Boltzmann factoren, $\exp -\mathcal{H}/kT$, als constant te beschouwen. Onder anderen hebben Broer¹⁰⁴⁾, Miss Wright¹⁰⁵⁾ en Caspers¹⁰⁶⁾ op deze wijze gevonden, dat in het algemeen:

$$\chi_{is} = a \chi_{ad} \quad \text{I(7-1)}$$

waarin het getal a een waarde heeft tussen 0 en 1. In het bijzonder zal in grote velden:

$$\chi_{is} = 4/5 \chi_{ad} \quad \text{I(7-2)}$$

voor isotrope systemen bestaande uit ionen met spin 1 of 3/2. Dit blijft schijnbaar gelden als men een dipool-dipoolwisselwerking tussen de ionen aanneemt en zou dan ook gelden voor het geval $S = 1/2$. Een exchangeterm in de hamiltoniaan vermindert de evenredigheidsfactor. Caspers heeft er evenwel op gewezen dat men in het geval met dipool-dipoolwisselwerking niet zonder meer de gewone quantummechanische storingstheorie mag toepassen als de beschouwde systemen macroscopische afmetingen hebben. Hij heeft na invoering van enkele hypothesen over de ligging en het verloop van de energieniveaux in een dergelijk macroscopisch systeem met dipool-dipoolwisselwerking, kunnen bewijzen dat χ_{is} en χ_{ad} wel gelijk zijn. Hij merkt daarbij echter

op dat de gevonden waarde van χ_{is} in betrekking I(7-1) en I(7-2) voor kleine systemen wel degelijk fysische betekenis heeft. Plaatst men de stof in een veld met een van de tijd afhankelijk deel: $\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{h} \cos \omega t$, $\vec{H}_0 \parallel \vec{h}$, dan zal er bij een voldoende groot veld \vec{H}_0 een frequentie $\omega_1(H_0)$ te vinden zijn, waarbij voor $\omega \ll \omega_1$, $\chi_{is} = \chi_{ad}$, maar waarbij voor frequenties $\omega \gg \omega_1$, de wisselwerking tussen de ionen niet meer in staat zal zijn het gehele spinsysteem in thermodynamische zin in evenwicht te houden. Men kan zich het spinsysteem als het ware in kleine subsystemen verdeeld denken, waarvoor I(7-1) en I(7-2) gelden. Wordt de frequentie van het wisselveld nog groter gekozen, dan zullen er overgangen tussen de niveaus geïnduceerd worden, die aanleiding geven tot een uiteindelijk verdwijnen van de susceptibiliteit. Het zijn deze processen in het spinsysteem:

$$\chi_{ad} \rightarrow a \chi_{ad} \rightarrow 0$$

die men met de term spin-spinrelaxatie aanduidt.

par. 8. Spin-spinrelaxatie.

Resumerende wordt het systeem, dat nu beschouwd wordt, gedacht te voldoen aan de volgende voorwaarden:

- 1^o) het systeem wordt beschreven door de spin-hamiltoniaan, zoals die in par. 5 gegeven is,
- 2^o) het systeem is geïsoleerd van zijn omgeving,
- 3^o) de temperatuur wordt zo hoog gedacht, dat het mogelijk is om bij de berekening van de magnetisatie in de reeksontwikkeling naar machten van $1/T$, de termen evenredig met $1/T^2$, $1/T^3$, te verwaarlozen,
- 4^o) het systeem bevindt zich voor tijden $t < 0$ in een veld, $H + H_1$, langs de z-as van het coördinatenstelsel; H_1 is zo klein dat slechts effecten lineair in H_1 worden beschouwd,
- 5^o) het systeem is voor $t < 0$ in canoniek evenwicht; de dichtheidsmatrix ρ is

$$\rho = \frac{e^{-\beta(\mathcal{H} - H_1 M_z)}}{\text{Tr } e^{-\beta(\mathcal{H} - H_1 M_z)}}$$

waarin $\beta = 1/kT$,

6°) ten tijde $t = 0$, wordt het veldje H_1 plotseling uitgeschakeld. De vraag is nu hoe de component van de magnetisatie, M_z , van het systeem als functie van de tijd verloopt. Formeel wordt dit gegeven voor $t > 0$ door

$$\langle M_z(t) \rangle = \text{Tr } \rho(t) M_z = \text{Tr } \rho M_z(t) \quad \text{I(8-1)}$$

waarin

$$\rho(t) = e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} \rho e^{i\mathcal{H}t/\hbar} \quad \text{I(8-2)}$$

en

$$M_z(t) = e^{i\mathcal{H}t/\hbar} M_z e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} \quad \text{I(8-3)}$$

Met gebruikmaking van de genoemde verwaarlozingen hebben o.a. Kubo en Tomita¹⁰⁷⁾ hieruit afgeleid:

$$\langle M_z(t) \rangle - M_0 = H_1 \beta \langle \langle M_z M_z(t) \rangle \rangle \quad \text{I(8-4)}$$

waarin

$$M_0 = \text{Tr} \frac{M_z e^{-\beta \mathcal{H}}}{\text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}}} \quad \text{I(8-5)}$$

en

$$\langle \langle M_z M_z(t) \rangle \rangle = \frac{\text{Tr} M_z M_z(t)}{\text{Tr} 1}$$

I(8-4) is, bij de genoemde benaderingen, ook af te leiden door in I(8-1) $\langle M_z(t) \rangle$ te beschouwen als functie van H_1 en in een reeks naar H_1 te ontwikkelen

$$\langle M_z(t) \rangle = \langle M_z(t) \rangle \Big|_{H_1=0} + H_1 \left. \frac{\partial \langle M_z(t) \rangle}{\partial H_1} \right|_{H_1=0} + \dots$$

Uit het behandelde in par. 1 volgt nu uit I(8-4) voor de relaxatiefunctie

$$\phi_T(t) = \beta \langle \langle M_z M_z(t) \rangle \rangle \quad \text{I(8-6)}$$

Het verschil met de daar gedefinieerde relaxatiefunctie is dat $\phi_T(t)$ niet naar nul gaat voor $t \rightarrow \infty$. Dit is in te zien door aan te nemen dat het spinsysteem voor $t \rightarrow \infty$ weer naar een nieuw canonic evenwicht streeft, zij het met een andere temperatuur:

$$\rho' = \lim_{t \rightarrow \infty} \rho(t) = \frac{e^{-\beta' \mathcal{H}}}{\text{Tr } e^{-\beta' \mathcal{H}}} \quad \text{I(8-7)}$$

Met de voorwaarde dat de energie van het systeem voor $t > 0$ niet meer verandert daar het systeem geïsoleerd is, volgt met behulp van I(8-7) voor het verband tussen β en β' :

$$\beta' = \beta \left\{ 1 - H_1 \frac{\langle\langle \mathcal{H} M_z \rangle\rangle}{\langle\langle \mathcal{H}^2 \rangle\rangle} \right\} \quad \text{I(8-8)}$$

Nu zal dus:

$$\langle M_z(\infty) \rangle = \text{Tr } \rho' M_z = -\beta' \langle\langle M_z \mathcal{H} \rangle\rangle = M_0 + H_1 \beta \frac{\langle\langle \mathcal{H} M_z \rangle\rangle}{\langle\langle \mathcal{H}^2 \rangle\rangle} \quad \text{I(8-9)}$$

Men kan een andere relaxatiefunctie $\phi_{\text{ad}}(t)$ definiëren volgens:

$$\begin{aligned} \phi_{\text{ad}}(t) &= \frac{\langle M_z(t) \rangle - \langle M_z(\infty) \rangle}{H_1} = \frac{\langle M_z(t) \rangle - M_0}{H_1} + \frac{M_0 - \langle M_z(\infty) \rangle}{H_1} = \\ &= \phi_T(t) - \beta \frac{\langle\langle \mathcal{H} M_z \rangle\rangle^2}{\langle\langle \mathcal{H}^2 \rangle\rangle} = \beta \left\{ \langle\langle M_z M_z(t) \rangle\rangle - \frac{\langle\langle \mathcal{H} M_z \rangle\rangle^2}{\langle\langle \mathcal{H}^2 \rangle\rangle} \right\} \end{aligned} \quad \text{I(8-10)}$$

zodat volgens par. 6

$$\begin{aligned} \phi_{\text{ad}}(t) &= \beta \langle\langle M_z M_z(t) \rangle\rangle - \frac{C_H - C_M}{C_H} \chi_0 = \\ &= \beta \langle\langle M_z M_z(t) \rangle\rangle - (\chi_0 - \chi_{\text{ad}}) \end{aligned} \quad \text{I(8-11)}$$

De relaxatiefunctie $\phi_{\text{ad}}(t)$ voldoet aan alle voorwaarden die in het begin van par. 1 zijn opgenoemd. Het berekenen van de correlatiefunctie $\langle\langle M_z M_z(t) \rangle\rangle$ levert grote moeilijkheden op, zodat slechts in enkele sterk vereenvoudigde gevallen praktische resultaten verkregen zijn. De vereenvoudigingen bestaan dan meestal uit het weg laten van enkele termen uit de hamiltoniaan van het systeem. Een vrijwel algemeen gemaakte vereenvoudiging is dat de

g -factor voor alle ionen in het spinsysteem gelijk is. Achtereenvolgens zullen nu de belangrijkste resultaten besproken worden.

A. Systemen zonder elektrische splittingsen: $\mathcal{H}_{e1} = 0$.

a) Systemen zonder exchangewisselwerking: $\mathcal{H}_{ex} = 0$, zonder uitwendig veld: $H = 0$.

Dit geval, waarbij slechts de dipool-dipoolwisselwerkingsterm in de hamiltoniaan voorkomt, is reeds door *W a l l e r* ¹⁰⁸⁾ behandeld. Volgens de in par. 1 behandelde betrekkingen tussen de relaxatiefunctie en de complexe susceptibiliteit zal:

$$\frac{\chi''(\omega)}{\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{ad}(t) \cos \omega t dt \quad \text{I(8-13)}$$

In dit geval is $\phi_{ad}(t) = \phi_T(t)$. De momenten van de functie $\chi''(\omega)/\omega$ worden gegeven door I(1-22). Zo is het tweede moment:

$$\begin{aligned} \langle \omega^2 \rangle &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega)}{\omega} \omega^2 d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega)}{\omega} d\omega} = - \frac{\langle \ddot{M}_z \ddot{M}_z(0) \rangle}{\langle M_z M_z(0) \rangle} \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \frac{\langle [\mathcal{H}, [\mathcal{H}, M_z]] M_z \rangle}{\langle M_z^2 \rangle} \end{aligned} \quad \text{I(8-14)}$$

met $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{dip}$

B r o e r ¹⁰⁹⁾ veronderstelt in zijn behandeling van het spin-spinrelaxatieprobleem een Gauss-vorm van de functie $\chi''(\omega)/\omega$. Dit komt dus neer op de veronderstelling dat $\phi_{ad}(t)$ volgens een Gauss-functie van de tijd verloopt:

$$\phi_{ad}(t) = \chi_0 e^{-\alpha t^2} \quad \text{I(8-15)}$$

waarin

$$\alpha = \frac{1}{2} \langle \omega^2 \rangle \quad \text{I(8-16)}$$

Berekeningen van het vierde moment door *M i s s W r i g h t* ¹⁰⁵⁾

K u b o, T o m i t a ¹⁰⁷⁾ en anderen tonen aan dat de gemaakte veronderstelling een vrij goede benadering geeft. Ook de experimentele resultaten aan stoffen, waarin de dipool-dipoolwisselwerking het meest bijdraagt tot de hamiltoniaan, geven goede overeenstemming met de Gauss-vorm (zie o.a. L o c h e r ¹¹⁰⁾).

b) Systemen met dipool-dipool- en exchangewisselwerking, zonder uitwendig veld: $H = 0$.

Hoewel de functie $\chi''(\omega)/\omega$ in dit geval een zelfde waarde van het tweede moment heeft als in het geval zonder exchange (als gevolg van het feit, dat \mathcal{H}_{ex} en M_z commuteren), wordt de invloed van de exchangeterm in het vierde en hogere momenten duidelijk merkbaar. G o r t e r en V a n V l e c k ¹¹¹⁾ hebben er op gewezen dat dit het zelfde mechanisme is als de z.g. "exchange-narrowing" bij paramagnetische resonantie. V a n V l e c k, K u b o en T o m i t a en vele anderen hebben aangetoond, dat, indien $\mathcal{H}_{ex} \gg \mathcal{H}_{dip}$, $\phi_{ad}(t)$, behalve voor kleine waarden van t , het karakter vertoont van een exponentieel naar 0 naderende functie van de tijd:

$$\phi_{ad}(t) \longrightarrow \chi_0 e^{-t/\tau} \quad \text{I(8-17)}$$

waarin de relaxatietijd τ , bij verwaarlozing van termen van de orde $\ll \mathcal{H}_{dip}^2 \gg / \ll \mathcal{H}_{ex}^2 \gg$ gegeven wordt door: (zie A b r a g a m ¹¹⁶⁾)

$$1/\tau = \left\{ \frac{\pi \langle \omega^2 \rangle^3}{2 \langle \omega^4 \rangle} \right\}^{1/2} \quad \text{I(8-18)}$$

Voor het geval dat de exchangewisselwerking van dezelfde orde van grootte is als de dipool-dipoolwisselwerking, heeft men nog geen eenvoudige uitdrukking voor $\phi_{ad}(t)$ of voor $\chi''(\omega)/\omega$ weten te vinden. Formeel is het natuurlijk mogelijk om $\chi''(\omega)/\omega$ in zijn momenten uit te drukken, maar de berekening van de zesde en hogere momenten zijn praktisch vrijwel niet meer uit te voeren. Wel zijn pogingen gedaan om $\phi_{ad}(t)$ of $\chi''(\omega)/\omega$ te benaderen door functies die zowel het Gauss- als het Lorentz-(Debye)karakter bezitten. Een voorbeeld hiervan is door o.a. L o c h e r ¹¹⁰⁾ beschreven:

$$\frac{\chi''(\omega)}{\omega} = A \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} e^{-\alpha^2 \omega^2 \tau^2} \quad \text{I(8-19)}$$

waarin de normeringsconstante A de waarde heeft:

$$A = e^{-\alpha^2} / \operatorname{Erfc} \alpha$$

De constanten α en τ kunnen zodanig aangepast worden, dat het tweede en het vierde moment de juiste waarde hebben. Hoewel I(8-19) min of meer ad hoc is ingevoerd, omdat er een eenvoudige beschrijving van het gemengde Gauss-Lorentz karakter mee gegeven wordt, blijkt uit nog ongepubliceerde beschouwingen van J. A. T j o n over paramagnetische relaxatie en resonantie, dat de keuze theoretisch gerechtvaardigd kan worden.

Veel van de gegevens over spin-spinrelaxatie zijn verkregen uit experimenten bij relatief lage frequenties, $\omega \ll \langle \omega^2 \rangle^{1/2}$. Deze metingen geven in het algemeen slechts informatie over de waarde van $\chi''(\omega)/\omega$ voor $\omega = 0$. Volgens betrekking I(1-24) geldt dan:

$$\left. \frac{\chi''(\omega)}{\omega} \right|_{\omega=0} = \int_0^{\infty} \phi_{\text{ad}}(t) dt \quad \text{I(8-20)}$$

In 't geval $\phi_{\text{ad}}(t)$ exponentieel verloopt volgens I(8-17) is $\chi''(\omega)/\omega$ voor $\omega = 0$ gelijk aan τ , de relaxatietijd.

c) Systemen met dipool-dipool- en exchangewisselwerking in een uitwendig veld H .

De afhankelijkheid van de spin-spinrelaxatie van een uitwendig veld is het eerst bestudeerd door K r o n i g en B o u w k a m p ¹¹²⁾. Hun beschouwing kwam er op neer, dat in een groot uitwendig veld een spin slechts dan van de ene toestand naar een andere toestand kan overgaan, als het uitwendige veld ter plaatse van de spin gecompenseerd wordt door het inwendige veld veroorzaakt door de andere spins in het systeem. Aannemende dat de kans, dat het inwendige veld een bepaalde waarde H heeft volgens een gaussische functie: $\exp(-\gamma H^2)$ van H afhangt, kwamen zij tot het resultaat dat de relaxatietijd volgens

$$\tau = \tau_0 e^{\gamma H^2} \quad \text{I(8-21)}$$

van het veld af moet hangen.

B r o e r heeft dit resultaat bestreden, overwegende dat het tweede moment van de functie, $\chi''(\omega)/\omega$, vrijwel volledig bepaald wordt door twee maxima resp. ter plaatse van de frequenties $\omega_L = g\mu_0 H/\hbar$ en $2\omega_L$. Een derde maximum bij $\omega = 0$ zou bij grote

waarden van H een te verwaarlozen bijdrage tot het tweede moment geven, in tegenspraak met de theorie van Kronig en Bouwkamp. Het standpunt van Broer was niet houdbaar toen experimenteel bleek dat er relaxatieverschijnselen optraden, met het karakter van de Kronig-Bouwkamp-relaxatie. Onafhankelijk van elkaar en op verschillende wijze hebben toen Caspers¹¹³⁾ enerzijds en Bloembergen c.s.¹¹⁴⁾ anderzijds afgeleid dat het maximum bij $\omega = 0$ en de functie $\chi''(\omega)/\omega$, voor grote waarden van het uitwendige veld H , inderdaad met een relaxatiemechanisme te maken heeft dat in grote trekken met dat van Kronig en Bouwkamp overeen komt. Vermeld moet nog worden vrij recent werk van Tjon, die iets andere resultaten dan Caspers en Bloembergen c.s. heeft verkregen, maar dit werk nog niet gepubliceerd heeft. Wat betreft de z.g. Larmorlijnen bij ω_L en $2\omega_L$ moet dan tenslotte genoemd worden het werk van Hung Cheng¹¹⁵⁾.

Het is niet mogelijk om al deze theorieën in het bestek van dit hoofdstuk in extenso te bespreken. Caspers gaat uit van de relaxatiefunctie $\phi_T(t)$ volgens I(8-6) en splitst die volgens:

$$\phi_T(t) = \beta \left\{ \sum_i M_{zii}^2 + \sum_{i \neq j} M_{zij}(t) M_{zji} \right\}$$

Hij bewijst nu dat de laatste term rechts exponentieel volgens $e^{-t/\tau}$ naar nul nadert voor $t \rightarrow \infty$, voor $N \rightarrow \infty$ en $H \gg H_1$, waarbij N het aantal deeltjes in het spinsysteem is. Daartoe ontwikkelt hij de operator $M(t)$ naar machten van het gedeelte van \mathcal{H}_{dip} , dat niet met M_z commuteert en zoekt uit deze reeksontwikkeling de termen bij elkaar die evenredig zijn met M_z . De andere termen veronderstelt hij bij te dragen tot de Larmorlijnen. De coëfficiënten van M_z die uiteraard van de tijd afhangen, voldoen aan een integro-differentiaal vergelijking die een asymptotische oplossing heeft van de vorm:

$$\phi_{ad}(t) = A e^{-t/\tau} \quad \text{I(8-22)}$$

Essentieel in dit bewijs schijnt te zijn de mogelijkheid om ergens in de loop van het bewijs de volgorde van de limietovergang $\lim_{N \rightarrow \infty}$ en een integratie naar de tijd te kunnen verwisselen. De fysische betekenis van deze formeel wiskundige hypo-

these is niet duidelijk maar hangt wellicht samen met het irreversibele karakter van het relaxatieverschijnsel.

De relaxatietijd τ , die Caspers vindt, wordt in eerste benadering gegeven door

$$1/\tau = \int_0^{\infty} dt \frac{\langle\langle [M_z, \mathcal{H}_{II}(t)] \mathcal{H}_{II} M_z \rangle\rangle}{\langle\langle M_z^2 \rangle\rangle} \quad \text{I(8-23)}$$

waarin \mathcal{H}_{II} dat gedeelte van de wisselwerkinghamiltoniaan is, dat niet met M_z commuteert

$$\mathcal{H}_{II}(t) = e^{i\mathcal{H}_I t/\hbar} \mathcal{H}_{II} e^{-i\mathcal{H}_I t/\hbar} \quad \text{I(8-24)}$$

waarbij \mathcal{H}_I , het seculaire gedeelte van de totale hamiltoniaan, wel met M_z commuteert

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_I + \mathcal{H}_{II} \quad \text{I(8-25)}$$

met

$$\mathcal{H}_I = -HM_z + \mathcal{H}_0 \quad \text{I(8-26)}$$

en

$$\mathcal{H}_{II} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_{-1} + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_{-2} \quad \text{I(8-27)}$$

waarbij

$$[M_z, \mathcal{H}_m] = m g \mu_o \mathcal{H}_m \quad m = -2, -1, 0, 1, 2 \quad \text{I(8-28)}$$

Voor de berekening van $1/\tau$ wordt de Fourier-getransformeerde van de integrand in I(8-23) beschouwd:

$$\frac{\langle\langle [M_z, \mathcal{H}_{II}(t)], \mathcal{H}_{II} M_z \rangle\rangle}{\langle\langle M_z^2 \rangle\rangle} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad \text{I(8-29)}$$

zodat

$$1/\tau = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{i\omega t} d\omega = \quad \text{I(8-30)}$$

$$= \frac{1}{2} F(0) - \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) \left(\frac{1}{\omega} \right)_P d\omega$$

Hierbij is gebruik gemaakt van de betrekking:

$$\int_0^{\infty} e^{i\omega t} dt = \pi \delta(\omega) + i \left(\frac{1}{\omega} \right)_P \quad \text{I(8-31)}$$

De functie $F(\omega)$ heeft maxima bij de frequenties ω_L en $2\omega_L$. De momenten van $F(\omega)$ kunnen op de gebruikelijke wijze verkregen worden door I(8-29) links en rechts van het gelijktteken te differentieren en dan $t = 0$ te nemen.

Een eenvoudig beeld van $F(0)$ kan men zich vormen door $F(0)$ te beschouwen als de kans, dat het spinsysteem van één toestand in een andere overgaat zonder dat de energie verandert. Het eenvoudigste proces waarbij dit gebeurt, is wanneer twee spins in tegengestelde richting omklappen. De speciale vorm van de dipool-dipoolwisselwerking veroorzaakt, dat ook de overgang, waarbij vier spins twee aan twee in tegengestelde richting omklappen, belangrijk is. De invloed van de andere spins uit zich in de breedte van de maxima van de functie $F(\omega)$. De hogere orde termen in $1/\tau$ die in het voorgaande verwaarloosd zijn, hebben betrekking op ingewikkelder processen waarbij drie of meer spins omklappen.

B l o e m b e r g e n c.s. berekenen met tijdafhankelijke storingstheorie in eerste orde de overgangswaarschijnlijkheid van een spinovergang, waarbij de energie die de spin in het veld had: $\hbar\omega = g\mu_0 H$ wordt omgezet in wisselwerkingsenergie. Deze kans wordt vermenigvuldigd met een vormfunctie $g(\omega)$ voor $\omega = 0$, waarmee de invloed van de andere spins in het systeem wordt verrekend. Het resultaat wat betreft τ is gelijk aan dat van C a s p e r s.

Daarnaast staat het ongepubliceerde werk van T j o n, die met behulp van enkele hypothesen, zoals het ergodische veronderstellen van het spinsysteem, gebruik makend van een "master-equation" en de veronderstelling, dat er één relaxatietijd is, afleidt, dat het spinsysteem exponentieel volgens $e^{-t/\tau}$ naar evenwicht zal streven. De relaxatietijd die hij vindt, is die van C a s p e r s vermenigvuldigd met een functie $\langle\langle \mathcal{H}_0^2 \rangle\rangle / \langle\langle \mathcal{H}^2 \rangle\rangle$:

$$\tau_{Tjon} = \frac{\langle\langle \mathcal{H}_0^2 \rangle\rangle}{\langle\langle \mathcal{H}^2 \rangle\rangle} \tau_{Caspers} \quad \text{I(8-32)}$$

Een ander essentieel verschil met het resultaat van C a s p e r s is, dat volgens T j o n de eis, dat de Zeemanterm in de hamil-

toniaan veel groter is dan de wisselwerkingstermen, vervalt als de exchangeterm zeer veel groter is dan de dipool-dipoolwisselwerkingsterm. In het laatste geval geldt I(8-32) ook voor $H = 0$ en is $\tau_{Tjon} \approx \tau_{Caspers}$. Pogingen om met behulp van experimenten te beslissen welke van de gevonden relaxatietijden de beste aansluiting geeft, worden bemoeilijkt door het feit dat het berekenen van de momenten van de functie $F(\omega)$, voor de stoffen waarbij de z.g. Kronig-Bouwkamp-relaxatie gemeten is, enorm bewerkelijk is. Het is daarom dat voor deze functie een Gauss-vorm wordt aangenomen met een aangepast tweede moment. Uit I(8-23) en I(8-29) vindt men dan:

$$1/\tau_1 = 2\pi \frac{1}{\hbar^2} \frac{m_1}{\langle\langle S_z^2 \rangle\rangle} \frac{1}{(2\pi \langle\omega^2\rangle_1)^{1/2}} e^{-(g\mu_0 H)^2 / 2\hbar^2 \langle\omega^2\rangle_1} \quad \text{I(8-33)}$$

$$1/\tau_2 = 2\pi \frac{1}{\hbar^2} \frac{4m}{\langle\langle S_z^2 \rangle\rangle} \frac{1}{(2\pi \langle\omega^2\rangle_1)^{1/2}} e^{-(2g\mu_0 H)^2 / 2\hbar^2 \langle\omega^2\rangle_2} \quad \text{I(8-34)}$$

waarin

$$m_1 = \int_{-\infty}^{\infty} F_{1,-1}(\omega) d\omega = \langle\langle \mathcal{H}_1 \mathcal{H}_{-1} \rangle\rangle \quad \text{I(8-35)}$$

$$m_2 = \int_{-\infty}^{\infty} F_{2,-2}(\omega) d\omega = \langle\langle \mathcal{H}_2 \mathcal{H}_{-2} \rangle\rangle \quad \text{I(8-36)}$$

$$\langle\omega^2\rangle_1 = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\langle\langle [\mathcal{H}_0, \mathcal{H}_1] [\mathcal{H}_{-1}, \mathcal{H}_0] \rangle\rangle}{\langle\langle \mathcal{H}_1 \mathcal{H}_{-1} \rangle\rangle} \quad \text{I(8-37)}$$

$$\langle\omega^2\rangle_2 = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\langle\langle [\mathcal{H}_0, \mathcal{H}_2] [\mathcal{H}_{-2}, \mathcal{H}_0] \rangle\rangle}{\langle\langle \mathcal{H}_2 \mathcal{H}_{-2} \rangle\rangle} \quad \text{I(8-38)}$$

Met behulp van storingstheorie heeft H u n g C h e n g ¹¹⁵⁾ regels opgesteld voor het berekenen van het oppervlak en de momenten van alle mogelijke absorptie banden, zowel in het geval dat het hoogfrequent wisselveld loodrecht staat op het constante uitwendige veld, als voor het geval dat de velden parallel staan. Men kan zich afvragen of het geoorloofd is storingstheorie voor een systeem als het spinsysteem te gebruiken. H u n g C h e n g zelf maakt het voorbehoud dat zijn methode slechts dan juist zal

zijn, als de storende term in de hamiltoniaan, in dit geval de wisselwerkingsterm, voldoende klein is, Volgens de beschouwing van Caspers die in par. 7 behandeld is, zal dit nooit het geval zijn als men systemen met macroscopische afmetingen beschouwt. Maar ook voert Caspers aan dat bij grote veldwaarden en hoge frequenties de met storingsrekening verkregen waarden van $\chi(\omega)$ wel degelijk betekenis hebben. Dit zal het geval zijn als $\chi(\omega)$ van de waarde χ_{ad} afgenomen is tot χ_{is} , d.w.z., bij frequenties die veel groter zijn dan het omgekeerde van de Kronig-Bouwkamp-relaxatietijd. Het lijkt dus alleszins redelijk om aan te nemen dat Hung Cheng's berekeningen betreffende de Larmorlijnen in evenwijdige velden juist zijn. Zijn resultaten leveren voor de "nulde" en tweede momenten van beide Larmorlijnen:

$$\int_0^{\infty} f_{1L}(\omega - \omega_L) d\omega = 2 \frac{\langle\langle \mathcal{H}_1 \mathcal{H}_{-1} \rangle\rangle}{\langle\langle \mathcal{H}^2 \rangle\rangle} \quad \text{I(8-39)}$$

$$\int_0^{\infty} f_{2L}(\omega - 2\omega_L) d\omega = 2 \frac{\langle\langle \mathcal{H}_2 \mathcal{H}_{-2} \rangle\rangle}{\langle\langle \mathcal{H}^2 \rangle\rangle} \quad \text{I(8-40)}$$

$$\langle\omega^2\rangle_{1L} = \frac{\int_0^{\infty} f_{1L}(\omega - \omega_L)(\omega - \omega_L)^2 d\omega}{\int_0^{\infty} f_{1L}(\omega - \omega_L) d\omega} = \quad \text{I(8-41)}$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} \frac{\langle\langle [\mathcal{H}_0, \mathcal{H}_1][\mathcal{H}_{-1}, \mathcal{H}_0] \rangle\rangle}{\langle\langle \mathcal{H}_1 \mathcal{H}_{-1} \rangle\rangle}$$

$$\langle\omega^2\rangle_{2L} = \frac{\int_0^{\infty} f_{2L}(\omega - 2\omega_L)(\omega - 2\omega_L)^2 d\omega}{\int_0^{\infty} f_{2L}(\omega - 2\omega_L) d\omega} = \quad \text{I(8-42)}$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} \frac{\langle\langle [\mathcal{H}_0, \mathcal{H}_2][\mathcal{H}_{-2}, \mathcal{H}_0] \rangle\rangle}{\langle\langle \mathcal{H}_2 \mathcal{H}_{-2} \rangle\rangle}$$

Deze tweede momenten zijn gelijk aan die van de frequentieverdelingsfuncties $F_{1,-1}(\omega)$ en $F_{2,-2}(\omega)$ van Caspers.

d) Systemen met een elektrische kristalveldsplitsing.

Laat men de andere termen in de totale hamiltoniaan voor een

ion voorlopig nog even buiten beschouwing, dan zal de elektrische veld-term I(5-2) al aanleiding geven tot een gehele of gedeeltelijke opheffing van de ontarding voor spinwaarden groter dan $\frac{1}{2}$. Een verschil moet gemaakt worden voor gehele en halftallige waarden van S . Voor gehele S kan de ontarding geheel opgeheven worden, afhankelijk van de symmetrie van het elektrische veld ter plaatse van het magnetische ion. Voor halftallige S splitsen de $2S + 1$ niveaus op in $S + \frac{1}{2}$ paren. De ontarding van deze z.g. Kramers-doubletten kan niet verder opgeheven worden door elektrische velden van welke aard dan ook. Matricelementen van het magnetische moment tussen door splitsing ontstane niveaus met energieverval ΔE geven aanleiding tot absorptie van energie uit een hoogfrequent veld van de frequentie: $\omega = \Delta E/\hbar$. Deze absorpties komen in vele opzichten overeen met wat in de kernspinresonantie-terminologie "zuivere quadrupoolresonantie" genoemd wordt. Veel van wat er over deze quadrupoolresonantie berekend is, kan ongewijzigd overgenomen worden voor het geval van absorpties in een electronenspinsysteem (zie bijv. A b r a g a m ¹¹⁶). Behalve de besproken absorptie zal er ook een laagfrequente absorptieband zijn als er wisselwerking tussen de ionen in het systeem aangenomen wordt. De intensiteiten van de verschillende absorptiebanden zijn eenvoudig te berekenen met behulp van de kwadraten van de matricelementen tussen de verschillende niveaus. Verder is er niet veel bekend over de vorm en de momenten van deze absorptiebanden. Berekeningen voor sommige kristallen worden bemoeilijkt door het feit dat er meer magnetische ionen in de eenheidscel van het kristal voorkomen, ieder met een andere symmetrieas van het elektrische veld, dat de splitsingen veroorzaakt.

Voor het geval dat de stof in een sterk magnetisch veld geplaatst is, waarbij de Zeemanterm in de hamiltoniaan veel groter is dan de elektrische term zullen de energieniveaus van een enkel ion die van de vrije spin benaderen. Verwacht kan worden, dat in dit geval de verschijnselen niet veel zullen verschillen van die onder c behandeld. De Larmorlijnen zullen daarbij echter opgesplitst zijn, omdat de energieniveaus niet geheel equidistant zijn voor een bepaalde waarde van H . Ook kan men een Kronig-Bouwkamp-relaxatieverschijnsel verwachten; de waarde van de constante in de exponent van $\tau = \tau_0 \exp \gamma H^2$ zal vermoedelijk sterk van de constanten D , E , enz. in de hamiltoniaan afhangen. De wisselwerkingsenergie moet daarbij niet de veel kleiner zijn dan de elektrische splitsingsenergie, om de afwijkingen van de

vrije spintoestandente kunnen compenseren. Is dat het geval, dan zal het spinsysteem niet in evenwicht komen in een tijd kort ten opzichte van de spin-roosterrelaxatietijd.

Wanneer de Zeemanenergie van de orde van grootte is van de elektrische splitsingsenergie kan het voorkomen, voor zeer bepaalde waarden van het veld H en de hoek die H maakt met de symmetrieas van het elektrische veld, dat de energiever schillen tussen enige van de een-ion niveaus precies gelijk zijn. Dit kan aanleiding geven tot overgangen bij constante energie, waarbij de magnetisatie toch verandert. De wisselwerking tussen de ionen maakt het mogelijk dat ook bij velden, die niet precies aan de eisen voldoen, dergelijke overgangen plaats hebben (zie: *V e r s t e l l e, D r e w e s, G o r t e r* ¹¹⁷). *C a s p e r s* ¹¹³) heeft in een uitbreiding van zijn theorie voor de Kronig-Bouwkamp-relaxatie bewezen, dat ook deze energieloze overgangen in het spinsysteem samen gaan met relaxatieverschijnselen, met een relaxatietijd τ_3 van de vorm:

$$\tau_3 = \tau_{03} e^{\gamma(H-H_0)^2} \quad \text{I(8-43)}$$

waarin H_0 een veld is dat in het één-ion-spectrum juist met een energieloze overgang correspondeert. Een analyse van een reëel zout waarbij in een interval van veldwaarden en hoeken meer van dergelijke velden H kunnen voorkomen is niet gegeven.

Ook *B l o e m b e r g e n* c.s. ¹¹⁴) behandelen in hun theorie over cross-relaxatie effecten het zelfde probleem. Veel meer dan een kwalitatieve beschrijving geven ook zij niet. Evenals *C a s p e r s* verwachten zij dat de relaxatietijden sterk anisotroop zullen zijn. Dit lijkt niet in overeenstemming te zijn met de experimentele resultaten die in hoofdstuk III en IV beschreven zullen worden.

par. 9. De spin-roosterrelaxatie-verschijnselen.

De rechtvaardiging van de in voorgaande paragrafen gemaakte veronderstelling, dat het spinsysteem geïsoleerd is van zijn omgeving, berust op het feit dat de energieuitwisseling met deze omgeving zeer langzaam gaat ten opzichte van de tijd waarin de relaxatiefunctie $\phi_{ad}(t)$ naar nul gaat. De koppeling tussen de warmte trillingen in het kristal en het spinsysteem zal dus klein moeten zijn. Deze koppeling zal men, volgens de in par. 4 ge-

ven splitsing van de hamiltoniaan voor het gehele preparaat in de termen \mathcal{H}_{kr} en \mathcal{H} , geheel in de laatste term voor het spinsysteem moeten terug vinden. \mathcal{H}_{kr} is immers gedefinieerd als dat gedeelte van \mathcal{H}_{tot} , dat gelijk is aan de hamiltoniaan van een zelfde hoeveelheid stof, waarvan de overigens identieke ionen geen magnetische eigenschappen hebben. De mogelijkheden van energieuitwisseling met het rooster kan men dus nagaan door achtereenvolgens de termen in de spin-hamiltoniaan te beschouwen:

- a) de dipool-dipoolwisselwerkingsterm; door de warmtetrillingen zullen de afstanden tussen de ionen gemoduleerd worden,
- b) de exchangeterm; ook hier zal de afstand tussen de ionen gemoduleerd worden,
- c) de elektrische-splitsingsterm; hier zal het elektrische veld ter plaatse van een magnetisch ion veranderen; via de spin-baankoppeling zullen dan de constanten D , E , enz. gemoduleerd worden,
- d) de Zeemanenergie; hierin wordt de g -waarde via de spin-baankoppeling beïnvloed door de in het ritme van de kristaltrillingen veranderende elektrische velden ter plaatse van het magnetische ion.

W a l l e r ¹⁰⁸⁾, die mogelijkheid a) beschouwde, heeft al gewezen op twee belangrijke processen die bij de energieuitwisseling tussen "rooster" en spinsysteem een rol zullen spelen. In de eerste plaats het z.g. directe proces, waarbij een quantum van de roostertrillingen (fonon), geëmitteerd of geabsorbeerd wordt, terwijl het spinsysteem van één toestand in een andere overgaat. De energie van het fonon zal daarbij van de orde $g\mu_0 H$ zijn. Indien $kT \gg g\mu_0 H$ zal de door de fononen gestimuleerde emissie over de spontane emissie overwegen. Het aantal overgangen zal dus evenredig zijn met het aantal fononen met een geschikte frequentie. Dit aantal is slechts een kleine fractie van het bij de temperatuur T aanwezige totale aantal fononen. Het is om deze reden, dat het z.g. indirecte of quasi-Raman proces hoewel het een tweede orde-proces is, vooral bij hogere temperaturen een zeer belangrijke rol gaat spelen. In dit proces wordt een fonon van willekeurige energie verstrooid, daarbij energie uit het spinsysteem opnemend of energie er aan afstaand. Nu kunnen alle aanwezige fononen aan het energieuitwisselingsproces deelnemen.

De door W a l l e r uit a) berekende relaxatietijden bleken veel te lang te zijn. Verdere berekeningen van H e i t l e r, T e l l e r ¹¹⁸⁾ en F i e r z ¹¹⁹⁾ toonden aan dat dit ook voor de mogelijkheid c) het geval was. K r o n i g ¹²⁰⁾ en

V a n V l e c k ¹²¹⁾ hebben de mogelijkheid d) beschouwd. Hun berekeningen geven wel relaxatietijden van de goede orde van grootte; de afhankelijkheid van de temperatuur en van het uitwendige veld zijn slechts in overeenstemming met de experimentele resultaten van sommige verdunde zouten (B ö l g e r ¹²²⁾). Deze nog weinig bevredigende stand van zaken wat betreft de microscopische theorie van de spin-roosterrelaxatietijd geldt niet voor twee bijzondere gevallen; de mogelijkheid b) waarbij de exchangeterm in de spin-hamiltoniaan zeer sterk overweegt en de mogelijkheid d) voor stoffen waarbij de energieniveaux te verdelen zijn in twee groepen, waarvan de hoogst gelegen groep ligt op een afstand van de laaggelegen groep, die groter is dan kT maar kleiner dan $k\theta_D$ (θ_D is de Debye-temperatuur). In beide gevallen zijn dit in het algemeen stoffen, waarbij relatief belangrijke afwijkingen van de wet van Curie verwacht mogen worden en beide gevallen voorbeelden van het niet geldig zijn van de veronderstellingen dat het spinsysteem in evenwicht is gekomen, in een tijd die kort is ten opzichte van de spin-roosterrelaxatietijd.

Het geval dat de exchangeterm in de hamiltoniaan zeer groot is ten opzichte van de andere termen is behandeld door B l o e m b e r g e n en W a n g ¹²³⁾. Zij merken op dat juist omdat de exchangeterm zo groot is, het contact tussen spinsysteem en rooster bijzonder effectief moet zijn omdat bij overgangen in het spinsysteem fononen met grote energie geëmitteerd of geabsorbeerd kunnen worden. De spin-spinrelaxatietijd is echter lang. B l o e m b e r g e n en W a n g geven het sterk vereenvoudigde beeld van verschillend energiereservoirs in het spinsysteem. Men zou dit kunnen splitsen in: 1) een Zeemanenergiereservoir en 2) een exchange-energiereservoir, ieder met een eigen temperatuur. De mogelijkheid van deze splitsing baseren zij op het commuteren van de betreffende termen in de hamiltoniaan (zie ook V a n V l e c k ¹²⁴⁾). Het contact tussen beide reservoirs komt tot stand via de dipool-dipoolwisselwerking die met geen van beide commuteert. De tijd voor het in evenwicht komen van het gehele spinsysteem is nu gelijk aan de tijd nodig voor het op gelijke temperatuur komen van beide energiereservoirs. Het contact van het exchangereservoir met het rooster is evenwel zo goed, dat aangenomen kan worden dat de temperatuur van dit reservoir gelijk is aan die van het rooster. De "bottleneck" van de energieafvoer van het spinsysteem bevindt zich tussen Zeeman-energie- en exchange-energiereservoir, met andere woorden: de

spin-roosterrelaxatietijd is gelijk aan de spin-spinrelaxatietijd. De spin-spinrelaxatietijd kan berekend worden volgens de methode in par. 8.

Het andere geval, waarbij zich op een afstand kleiner dan $k\theta_D$ van de laagst gelegen niveaux nog een groep niveaux bevindt, is behandeld door Finn, Orbach en Wolf¹²⁵⁾. Orbach¹²⁶⁾ zelf heeft deze theorie nog uitgebreid voor de reeds door Kronig en Van Vleck behandelde gevallen c) en d). Hun theorie komt neer op het feit dat een ion in een van de lage toestanden door een fonon aangeslagen kan worden naar een van de hoger gelegen toestanden en daaruit bij emissie van een fonon van iets veranderde frequentie weer terug kan vallen in een van de laag gelegen niveaux. Dit proces is essentieel anders dan het quasi-Ramanproces, waarbij het ion via een virtuele tussentoestand van de ene laaggelegen naar de andere laaggelegen toestand overgaat. De waarschijnlijkheid van zulke processen is evenredig met de Boltzmannfactor voor het hooggelegen niveau:

$$1/\tau_r = d e^{-\Delta/kT} \quad \text{I(9-1)}$$

waarin Δ de energieafstand tussen hoog- en laaggelegen niveaux is en d een constante die niet van het veld afhangt. Orbach vat alle belangrijke processen in c) en d) samen volgens:

$$1/\tau_r = aH^4T + bH^2T^7 + cT^9 + de^{-\Delta/kT} \quad \text{I(9-2)}$$

voor stoffen met een tweevoudig ontaard grondniveau (Kramers-doublet) en

$$1/\tau_r = aT + c'T^7 + d'e^{-\Delta/kT} \quad \text{I(9-3)}$$

voor stoffen met twee enkelvoudige laagste niveaux.

Wanneer de laatste termen in I(9-2) en I(9-3) een belangrijke bijdrage tot $1/\tau_r$ geven, worden tevens de hogere niveaux bezet. Formeel moet men dan ook de hoger gelegen niveaux van alle ionen in het spinsysteem bij dat systeem rekenen. Dit systeem voldoet niet aan de voorwaarden van Van Vleck voor de geldigheid van de wet van Curie. Ook is de theorie van de spin-spinrelaxatieprocessen die in de vorige paragraaf behandeld is, niet meer toe te passen op het gehele systeem.

Uit het voorgaande blijkt dat de spin-roosterrelaxatietijden

in het algemeen zeer sterk van de temperatuur afhangen. In het algemeen zal bij voldoende lage temperaturen aan de voorwaarden voldaan zijn dat de spin-roosterrelaxatie optreedt bij zo lage frequenties dat men mag veronderstellen dat het spinsysteem op elk ogenblik in intern evenwicht is, met een eigen temperatuur T_s , onafhankelijk van de temperatuur T_r van het rooster. In deze benadering kan men de spin-roosterrelaxatieverschijnselen met het formalisme van Casimir en Dupre¹²⁷⁾ beschrijven. Uitgaande van de veronderstelling dat de energiewisseling tussen spinsysteem en rooster evenredig is met het temperatuurverschil, $T_s - T_r$:

$$\frac{dQ}{dt} = -\alpha(T_s - T_r) \quad \text{I(9-4)}$$

vindt men dan:

$$\chi(\omega) = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{T_s} \left(\frac{C_M}{C_H} + \frac{C_H - C_M}{C_H} \frac{1}{1 + i\omega\tau_r} \right) \quad \text{I(9-5)}$$

of

$$\chi'/\chi_0 = 1 - F + \frac{1}{1 + \omega^2\tau_r^2} \quad \text{I(9-6)}$$

$$\chi''/\chi_0 = F \frac{\omega\tau_r}{1 + \omega^2\tau_r^2} \quad \text{I(9-7)}$$

waarbij

$$F = \frac{C_H - C_M}{C_H} \quad \text{I(9-8)}$$

en

$$\tau_r = \frac{C_H}{\alpha} \quad \text{I(9-9)}$$

HOOFDSTUK II

De experimentele opstellingen en methodes.

Korte samenvatting.

Er zijn drie verschillende opstellingen gebruikt voor het verkrijgen van de in dit proefschrift beschreven resultaten. Twee daarvan berusten op de van oudsher bekende methodes voor het meten van paramagnetische relaxatie: de calorimeteropstelling voor het meten van de warmteontwikkeling door absorptie en de zwevingsfrequentiemethode voor het meten van de susceptibiliteit van een paramagnetische stof in hoogfrequente wisselvelden.

Het nadeel dat met behulp van deze methodes of alleen χ'' of alleen χ' als functie van een uitwendig statisch veld en als functie van de frequentie verkregen wordt, is opgeheven bij de derde methode, waarbij gebruik gemaakt is van een wisselstroombrug. Behalve dat χ' en χ'' tegelijkertijd gemeten worden, biedt de brugmethode het voordeel, dat op veel eenvoudiger wijze dan bij de calorische methode χ'' in absolute maat te bepalen is. Hier staat tegenover dat de brug minder gevoelig is, althans bij de temperatuur van vloeibare waterstof. Aangegeven wordt hoe hier verbetering in te brengen ware.

par. 1. De absorptieopstelling.

De calorimetermethode voor de bepaling van χ'' is, sinds G o r t e r ²⁰¹⁾ er in 1936 voor het eerst gebruik van maakte, bij zeer lage temperaturen nog steeds de gevoeligste die voor het onderzoek beschikbaar is. Het principe ervan is zeer eenvoudig. In hoofdstuk I werd afgeleid dat, wanneer een paramagnetische stof in een wisselend magneetveld geplaatst wordt ener relaxatie optreedt, er per seconde een hoeveelheid warmte in een gram stof ontwikkeld wordt gelijk aan; $I(1-4)$

$$W = \pi \nu \chi_g'' h_o^2 g \quad \text{II(1-1)}$$

Deze warmteontwikkeling zal, mits de stof thermisch geïsoleerd is, aanleiding geven tot een temperatuurstijging, die een maat zal zijn voor χ_g'' . Tot nog toe zijn de enige thermometers, die in aanmerking komen om deze temperatuurstijging te meten, de gasthermometer en de susceptibiliteit van de stof zelf. Als voorbeeld van de tweede mogelijkheid zouden de eerste aanwijzingen voor het bestaan van paramagnetische absorptie kunnen dienen, die *Mac Dougall en Giauque* ²⁰²⁾ in 1934 verkregen, en verder de temperatuurmeting bij adiabatische demagnetisatie experimenten. Ook de kernspinresonantie- en relaxatiemetingen volgens een methode van *Ramsey en Pound* ²⁰³⁾, tevens gebruikt door *Anderson* ²⁰⁴⁾, zijn een voorbeeld van de toepassing van de magnetische eigenschappen van een stof als thermometer. Alle andere thermometers hebben het bezwaar dat ze zelf beïnvloed worden door de magnetische velden en de elektrische velden die ter plaatse van de stof heersen, of dat zij in twijfelachtig warmtecontact staan met het preparaat. Bij het gebruik van de gasthermometer wordt het gasthermometerreservoir gedeeltelijk gevuld met de te onderzoeken stof. Het preparaat is zodoende in het best te verwezenlijken contact met het werkzame bestanddeel van de thermometer. De temperatuurstijging van het preparaat deelt zich vrijwel onmiddellijk aan het thermometergas mede, althans bij temperaturen waar de gasthermometer bruikbaar is en de drukstijging die hiervan een gevolg is, is een maat voor de in de stof ontwikkelde warmte en dus voor χ_g'' . Betrekking II(1-1) geeft namelijk:

$$W = C \Delta T = \pi \nu \chi_g'' \overline{h_o^2} g t \quad \text{II(1-2)}$$

waarin C de totale warmtecapaciteit van preparaat, thermometerreservoir en -gas voorstelt, en t de tijdsduur in seconden waarin het hoogfrequent magnetisch veld ingeschakeld is. Verder is in II(1-2) een gemiddelde waarde van h_o^2 ingevoerd, in navolging van *Volger* ²⁰⁵⁾, dit in verband met het feit dat de amplitude van het hoogfrequent veld niet overal ter plaatse van het preparaat dezelfde waarde zal hebben. De temperatuurstijging, ΔT , wordt berekend met behulp van de betrekkingen:

$$\Delta T = \frac{\Delta p}{p} T \quad \text{II(1-3)}$$

waarin Δp de drukstijging en p de druk van het thermometergas is bij de temperatuur, T , waarbij gemeten werd. Δp werd afgelezen met behulp van een kathetometer op de manometer (M) (zie fig. II-1), die met een kwartscapillair (C) en een roestvrij

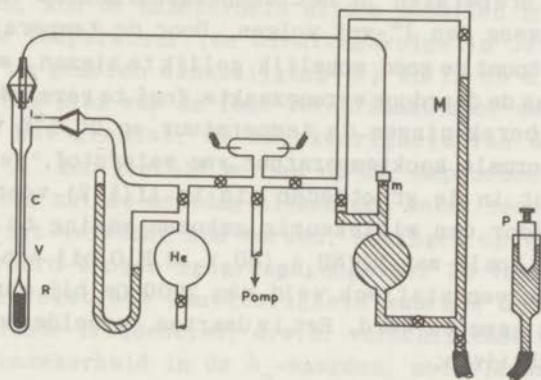


Fig. II-1

Schematische voorstelling van de gasthermometer voor de calorimetermethode.

stalen capillair in verbinding stond met het thermometerreservoir (R). De kwikmeniscus (m) werd op een constante hoogte gehouden door de verdringer (P) meer of minder in het kwik te schroeven. Het glazen vat (V) om het kwarts thermometervat (R) werd tijdens een meting leeggepompt om de "calorimeter" thermisch te isoleren van het waterstofbad. Na de meting, die als een gewone calorimeterproef verliep, - voorperiode, "stoken", naperiode -, was een weinig He-gas voldoende om het vat met inhoud weer op de temperatuur van het bad te brengen. Het buitenvat (V) paste juist tussen het kortgesloten einde van een Lechersysteem, waarmee het hoogfrequent magnetisch veld verkregen werd ter plaatse van het preparaat. Het kwartsvat (R) had een lengte van ongeveer 5 cm, een diameter van ongeveer 1 cm, het preparaat was 3 à 4 cm hoog en hing ca. 3 mm boven het uiteinde van het Lechersysteem.

Het was noodzakelijk kwartsglas te gebruiken voor het thermometervat daar glas te grote dielectrische verliezen vertoonde. De opwarming daardoor was in sommige gevallen groter dan de maximale opwarming door de te onderzoeken stof. Bij gebruik van kwartsglas bleek de opwarming, behalve bij de hoogste frequenties, verwaarloosbaar klein te zijn.

Bij de metingen werd de druk van het thermometergas ongeveer 76 cm Hg gekozen. De tijdsduur van het stoken werd zo genomen dat Δp tussen 0,5 en 1 cm lag. De temperatuurstijging bedroeg dan niet meer dan 2% van de meettemperatuur, hetgeen nog vrij veel is, indien men bedenkt dat de soortelijke warmte van de onderzochte preparaten in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof ruwweg een T^3 -wet volgen. Door de temperatuurstijging bij ieder meetpunt zo goed mogelijk gelijk te kiezen, werd getracht de invloed van de daardoor veroorzaakte fout te verminderen. Verder werd bij de berekeningen de temperatuur op 20,5°K inplaats van 20,4°K, de normale kooktemperatuur van waterstof, gesteld.

Een inzicht in de grootheden die in II(1-2) voorkomen, verkrijgt men door een willekeurig gekozen meting te beschouwen. Bijvoorbeeld zoals aan $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bij een temperatuur van 20,6°K in een statisch veld van 2000 Oe bij een frequentie van 11,9 MHz gemeten werd. Het is daartoe verhelderend om II(1-2) anders te schrijven;

$$\chi_g'' = \left(1 + \frac{C_{kw}}{C_z} \cdot \frac{g_{kw}}{g_z} + \frac{C_{he}}{C_z g_z} \right) \frac{T \cdot C_z (\Delta p/p)_{\min}}{\pi \cdot 60 h_o^2 \nu} \quad \text{II(1-4)}$$

waarin C_{kw} en C_z resp. de soortelijke warmtes zijn van het kwartsglas en het zout, C_{he} de warmtecapaciteit van het thermometergas, g_{kw} en g_z de gewichten van het thermometervat en het zout en $(\Delta p/p)_{\min}$ de relatieve druk- of temperatuurstijging per minuut stoken. In het voorbeeld was $h_o = 12,28$ Oe, zodat

$$\chi_g'' = (1 + 0,51 + 0,16) \frac{20,5 \cdot 4,30 \cdot 10^5}{\pi \cdot 60} \cdot \frac{3,84 \cdot 10^{-2}}{17,40 \cdot 10^8} = 0,168 \cdot 10^{-5} \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$$

De onzekerheid welk gewicht genomen moet worden voor het kwartsglas, dit in verband met het gedeelte van de capillair, dat ook nog opgewarmd wordt, blijkt uit bovenstaande tot 30% in het eindresultaat gereduceerd te worden. De onzekerheid in het volume gas dat nog opgewarmd wordt, wordt door een factor 10 gedeeld. De grootste onzekerheid blijkt te schuilen in de soortelijke warmte van de te meten stof, waarover inde meeste gevallen geen goede gegevens bestaan. Voor het kwartsglas werden waarden gebruikt uit de gegevens van *Landolt - Bornstein* afgeleid: $C_{kw} = 2,3 \cdot 10^5$ erg/g.graad. Het gewicht van het kwartsvat bedroeg in bovenstaand voorbeeld 3,0 g; het volume gas was 2,7 cm³ en het gewicht van het zout bedroeg 3,15 g.

Al met al kan men zeggen dat de onzekerheid in de absolute waarden van χ''_g bepaald wordt door de onzekerheid in de soortelijke warmte van de stof, een onzekerheid die in enkele gevallen niet beter was dan 20%. In de relatieve waarden van χ'' , gemeten op één meetdag, bij één frequentie, maar bij verschillende statistische velden, kon de onzekerheid alleen schuilen in $(\Delta p/p)_{\min}$, d.w.z. in de temperatuur (en dientengevolge in de soortelijke warmte), in de gemeten drukstijging Δp en in de tijdsduur van het stoken. Ook hier was de fout veroorzaakt door de soortelijke warmte weer het grootst. De nauwkeurigheid van de relatieve waarden van χ'' kon gesteld worden op 2%. Reproduceerbaarheidsmetingen op een zelfde meetdag bleken een beter resultaat te geven dan hieruit verwacht kon worden, metingen op verschillende dagen uitgevoerd konden inderdaad ongeveer 2% van elkaar verschillen. De relatieve nauwkeurigheid waarmee de χ'' -waarden bij verschillende frequenties, d.w.z. verschillende meetdagen en daarbij een onzekerheid in de h_0 -waarden, met elkaar vergeleken kunnen worden bleek in vrijwel alle gevallen ook 2 à 3% te bedragen.

par. 2. De hulpapparatuur van de absorptie opstelling.

Zoals reeds opgemerkt is, werd het hoogfrequente magnetische veld opgewekt met behulp van een Lechersysteem. De vorm hiervan (fig. II-2), zo gekozen om gasontladingen boven het waterstofbad



Fig. II-2

en in de vacuumruimte rond het capillair te voorkomen, maakt het vrijwel ondoenlijk om het veld binnen het systeem bij gegeven spanning aan het open uiteinde nauwkeurig te berekenen. Daarbij moet nog gedacht worden, dat bij zo lage frequenties, 12 tot 100 MHz, gemeten werd, dat het Lechersysteem beter als een spoel met één, min of meer rechthoekige, wikkeling opgevat kan worden. Dat dit inderdaad zo was, bleek uit de ijkingen van het hoogfrequente veld.

Het electronische gedeelte van de absorptieopstelling werd gebouwd naar een ontwerp van H. E. Derksen²⁰⁶⁾ en is nadien verbeterd en uitgebreid met een verbeterde voedingsapparaatuur en een electronische tijdschakelaar door G. W. J. Drees en P. Kuyper. In het kort het schema, (fig. II-3),

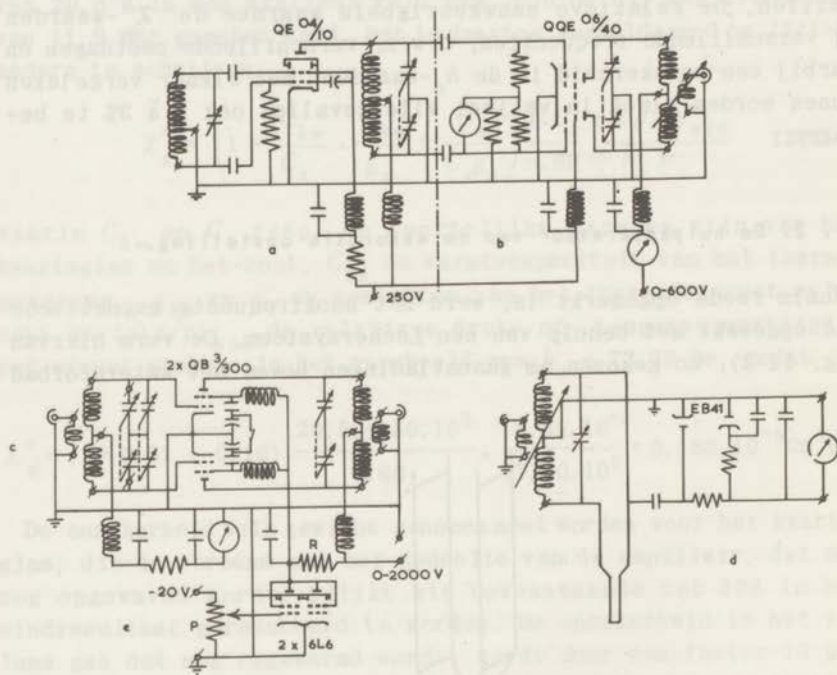


Fig. II-3

Zender en diode-voltmeter voor de calorimetermethode.

volgens, onderscheiden we een Hartley-oscillator (a), die signalen genereert met frequenties van 12 tot 40 MHz, gekoppeld aan een hoogfrequentversterker, dan wel frequentieverdrievoudiger

(b) die de eindtrap (c) volledig uit kan sturen. De anodekring van de eindtrap is via een "link-coupling" gekoppeld aan de koppelspoel die parallel aan het Lechersysteem staat. Het Lechersysteem met de koppelspoel kan afgestemd worden met een variabele vacuumcondensator. Alle afstembare kringen in en voor- en eindtrap en bij het Lechersysteem zijn uitwisselbaar. Ze garanderen wel een zuiver sinusvormig signaal, maar maken het afstemmen van de gehele zender nog al bewerkelijk. Voor frequenties boven 40 MHz moet de eindtrap nog geneutrodiniseerd worden, hetgeen bij deze balansversterker gemakkelijk kan geschieden door de condensatoren tussen de schermroosters van de eindbuizen.

Het uitgangsvermogen van de zender bedraagt maximaal 500 watt en kan grof ingesteld worden op de gewenste waarde met behulp van de anodespanning van de eindbuizen. Fijnregeling gebeurt met behulp van de schakeling (e). Door met de potentiometer P de stuurroosterspanning van de parallelgeschakelde 6L6-en te regelen, verandert de anodestroom van deze buizen en daarmee de spanningsval over de weerstand R. Op deze manier wordt tijdens het stoken de spanning boven aan het Lechersysteem op een constante waarde gehouden. Deze spanning werd gemeten met een zeer los gekoppelde diodevoltmeter (d). De tegengesteld geschakelde diodes, die speciaal voor dit doel uitgezocht werden, voorkomen een z.g. donkerstroom die de μ A-meter al zou doen uitslaan zonder dat de zender aan stond.

Van het beschikbare vermogen van de zender werd, dit was afhankelijk van de gebruikte frequentie, maar een klein gedeelte gebruikt, ongeveer 50 tot 100 watt. Dit vermogen werd gedeeltelijk in het Lechersysteem en koppelspoelen, gedeeltelijk als straling gedissipeerd, reden waarom een niet verzilverde cryostaat gebruikt moest worden.

par. 3. De ijking van het hoogfrequent veld.

Een van de moeilijkste problemen bij de bepaling van de absolute waarde van χ'' met de calorimeterstelling is het meten van de factor h_0^2 in formule II(1-2). De meest directe methode, het bepalen van de door het wisselveld geïnduceerde spanning in een spoeltje, dat ter plaatse van het preparaat bevestigd wordt, kon niet toegepast worden. Behalve de magnetisch geïnduceerde spanning bleek namelijk ook een door capacitieve koppeling ver-

oorzaakte spanning op te treden, die vooral bij de hogere frequenties tot allerlei resonantieverschijnselen aanleiding gaf. De electro-dynamometermethode die V o l g e r ²⁰⁵⁾ gebruikte, heeft dit bezwaar niet, daar hierbij van een kortgesloten spoeltje gebruik gemaakt wordt. Deze methode werd toegepast om $\overline{h_0^2}$ bij de hogere frequenties te meten. Verder werd een reeks metingen verricht waarbij de opwarming van een kwikdruppel in het hoogfrequente veld in het gehele frequentiegebied bepaald werd. Later werd nog een bevestiging gevonden in een serie metingen van de absorptie in $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Vooral deze laatste metingen geven een aanwijzing, (zie ook het eind van deze paragraaf) dat de gevonden ijk-kromme van $\overline{h_0^2}$ tegen de frequentie, bij constante spanning bovenaan het Lechersysteem binnen enkele procenten nauwkeurig is. Tevens is hiermee een mogelijkheid aangetoond om het koperchloride als ijkpreparaat te gebruiken. Een voordeel hiervan is, dat de omstandigheden bij het ijken en bij de gewone metingen identiek zijn.

V o l g e r heeft een uitgebreide beschrijving gegeven van de door hem gebruikte dynamometer. De door ons gebruikte dynamometer was vrijwel gelijk aan de zijne; een rechthoekige lus van koperdraad ter grootte van het preparaat, gekit aan een dunne glazen capilair van ongeveer 70 cm lengte, waarop aan het boven-



Fig. II-4

einde een klein spiegeltje was bevestigd. Het geheel hing aan een kwartsdraad van ongeveer 50 cm lengte (fig. II-4). Met enige moeite kon het geheel zodanig in het Lechersysteem gebracht worden dat de lus vrij draaibaar op de plaats hing, waar anders het preparaat zich bevond.

Zij nu O het oppervlak van de lus, α de hoek die de normaal op dit oppervlak maakt met de richting van het wisselveld $h_0 \cos \omega t$ en L de coëfficiënt van zelfinductie van de lus, dan is de stroom die in de spoel geïnduceerd wordt:

$$i = \frac{\iint h_0 \cos \alpha \cos \omega t \, dO}{L} = - \frac{O \bar{h}_0}{L} \cos \alpha \cos \omega t$$

\bar{h}_0 is hierbij een over het oppervlak van de lus gemiddelde waarde van h_0 . Op de draadlus werkt dan een koppel:

$$\int \sin \alpha \cdot i \cos \omega t (\vec{b} \cdot [\vec{h} \cdot d\vec{s}]) = \frac{\sin 2\alpha}{2L} O^2 \bar{h}_0 \bar{h}_0 \cos^2 \omega t \quad \text{II(3-1)}$$

b is hierin de afstand van het draadelement ds tot de draaiingsas en \bar{h}_0 dus een met het gewicht b gemiddelde waarde van h_0 langs de omtrek van de lus. Volger heeft aangetoond, dat het product $\bar{h}_0 \cdot \bar{h}_0$ bij de gebruikte afmetingen vrijwel niet verschilt van de over de preparaatruimte gemiddelde waarde, \bar{h}_0^2 , die in de opwarming een rol speelt. Uit II(3-1) volgt, dat het koppel maximaal is voor $\alpha = \pm \frac{\pi}{4}$. Voor $\alpha = n \frac{\pi}{2}$ is het moment nul. $\alpha = 0$ en $\alpha = \pi$ zijn daarbij labiele standen, die nauwkeurig te bepalen zijn. Dit werd als hulpmiddel gebruikt om het systeem in de toestand $\alpha = \frac{\pi}{4}$ te brengen. Het bleek dat dit gemakkelijk met een nauwkeurigheid van 1° kon gebeuren.

Bij het aanzetten van het hoogfrequent veld, zal het lusje zich uit het veld willen draaien, voorzover als het daardoor optredende torsiemoment $D\phi$ van de kwartsdraad dit toelaat, zodat in de evenwichtstoestand:

$$\bar{h}_0^2 = \frac{4L D \phi}{O^2 \cos 2\phi} \quad \text{II(3-2)}$$

waarin $\phi = \alpha - \frac{\pi}{4}$. Gepoogd werd om de slinging om de evenwichtstoestand te dempen door een constant magneetveld met behulp van een magneet, die toch aanwezig was. Het bleek echter dat dit magneetveld invloed had op de metingen, hetgeen geweten werd aan ferro-

magnetische verontreinigingen. Om de invloed van eventuele magnetische velden van de omgeving te elimineren werd daarom gemeten met beide nulstanden $\frac{\pi}{4}$ en $-\frac{\pi}{4}$, zonder uitwendig veld. Deze metingen reproduceerden goed. De torsieconstante D werd uit een slinger-proefje bepaald door de kwartsdraad te belasten met een koperen ringetje met bekend traagheidsmoment. De afmetingen van het spoeltje waren: lengte 49,60 mm, de breedte 4,80 mm, diameter draad 0,40 mm. De waarde van L , die hieruit volgt kan berekend worden met behulp van de formule van Grover en Rossa²⁰⁷⁾, was: 67,0 cm. Dit werd ook experimenteel gevonden met behulp van een Q-meter. De torsieconstante D bedroeg $1,158 \text{ g.cm}^2/\text{sec}^2$. Deze dynamometer was bruikbaar voor waarden van h_0 tot 4 Oe. Pogingen om met een kleinere lus en een dikkere kwartsdraad grotere velden te meten mislukten, waarschijnlijk door niet elastische vervormingen van de kwartsdraad; het systeem kwam na een afwijking niet meer in de evenwichtstoestand terug.

De ijking van het hoogfrequent veld met behulp van een kwikdruppel berust op het opwarmen van de kwikdruppel ten gevolge van de stromen die het wisselveld aan de oppervlakte induceert. Casimir²⁰⁸⁾ heeft dit probleem geanalyseerd. Hij vindt dat in een bolvormige geleider per seconde aan warmte ontwikkeld wordt: (vergelijk II(1-2))

$$W = C\Delta T = a\omega^{\frac{1}{2}} h_0^2 \quad \text{II(3-3)}$$

waarin a een constante is die van het geleidingsvermogen en de straal van de geleider af hangt. Aangezien, ten eerste: de kwikdruppel, op de bodem van het gasreservoir gelegen, niet bolvormig is; ten tweede: h_0 ter plaatse van de druppel niet gelijk is aan, maar wel evenredig met, de gemiddelde waarde van h_0 in het gehele preparaat en ten derde: het soortelijke geleidingsvermogen van kwik bij de gebruikte temperaturen ($14-20^\circ\text{K}$) sterk beïnvloed wordt door verontreinigingen, werden de metingen gebruikt om het relatieve verloop van h_0 te bepalen, als functie van de frequentie, bij een constante spanning aan het open uiteinde van het Lechersysteem. Door deze metingen bij hoge frequenties aan te passen aan de dynamometermetingen was het mogelijk om de ijking voor het gehele frequentiegebied absoluut te maken; zie fig. II-5.

Bij het constant houden van de spanning aan het open uiteinde van het Lechersysteem hebben verschillende overwegingen een rol gespeeld:

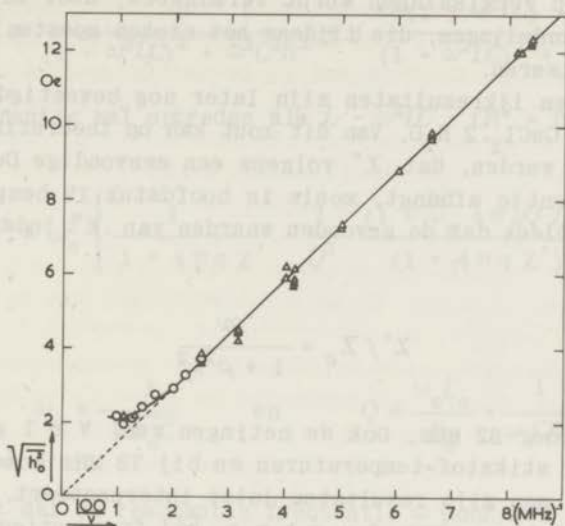


Fig. II-5

Het hoogfrequentveld ter plaatse van het preparaat in het Lecher-systeem als functie van ν^{-1} .

\circ absolute metingen m.b.v. electrodynamometer
 \triangle aangepaste relatieve metingen m.b.v. kwikdruppel

1) Zoals reeds opgemerkt is, moet men verwachten dat het Lecher-systeem bij frequenties, waarvan de golflengten groot zijn ten opzichte van de afmetingen van het systeem, zich zal gedragen als een zelfinductie bestaande uit een min of meer rechthoekige winding. Ruwweg kan men dus stellen, dat de stroom door het systeem, $i = e_0 / \omega L$ zal bedragen, als de zelfinductie van deze winding L is en e_0 de gemeten spanning is. Daar $h_0 \propto i$ is, zal, als e_0 constant gehouden wordt, $h_0 \propto 1/\omega$ moeten zijn. Als controle zou men dan bij extrapolatie naar $\omega = \infty$ van de rechte, die verkregen wordt door h_0 als functie van $1/\omega$ uit te zetten, $h_0 = 0$ moeten vinden.

2) In het bestreken frequentiegebied kon voor de meeste der onderzochte stoffen verwacht worden, dat χ'' evenredig met de frequentie zou toenemen, althans bij lage waarden van het statische uitwendige veld. Uit de formule II(1-2) voor χ'' volgt dan dat, als $h_0 \propto 1/\omega$, gelijke temperatuurstijgingen bij verschillende frequenties verwacht konden worden, als e_0 constant gehouden werd. Men wist dus van te voren wat er te verwachten was; dit was een belangrijk punt bij deze trage en nogal omslachtige metingen.

3) De kans op vergissingen wordt verminderd, door althans één van de vele handelingen, die tijdens het stoken moesten gebeuren, te standaardiseren.

De verkregen ijkresultaten zijn later nog bevestigd door χ'' metingen aan $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Van dit zout kan op theoretische gronden verwacht worden, dat χ'' volgens een eenvoudige Debye-vorm van de frequentie afhangt, zoals in hoofdstuk IV besproken zal worden. Het bleek dat de gevonden waarden van χ'' inderdaad voldeden aan:

$$\chi'' / \chi_0 = \frac{\rho\nu}{1 + \rho^2\nu^2}$$

met $\rho\nu = 1$ voor 82 MHz. Ook de metingen van Volger aan dit zout bij stikstof-temperaturen en bij 78 MHz komen hiermee overeen, als men zijn resultaten juist interpreteert. Nog ongepubliceerde metingen van Locher bij frequenties boven 200 MHz voldoen ook aan bovenstaande formule.

par. 4. De dispersieopstelling.

Ook de frequentiezwevmethode voor het meten van χ' is reeds vroeg gebruikt bij het onderzoek naar paramagnetische relaxatie.

Het principe is het meten van de zelfinductie van de spoel, opgevuld met de te onderzoeken stof. Noemt men de zelfinductie van de lege spoel L_0 en karakteriseert men de verliezen ervan door een weerstand R_0 , in serie met de spoel, dan geldt voor de gevulde spoel:

$$Z = R_0 + j\omega L_0(1 + 4\pi q\chi) \quad \text{II(4-1)}$$

waarin q de vulfactor is.

Met $\chi = \chi' - j\chi''$ geeft dit

$$Z = R_0(1 + 4\pi q \frac{\omega L_0}{R_0} \chi'') + j\omega L_0(1 + 4\pi q\chi') = R + j\omega L \quad \text{II(4-2)}$$

Maakt de spoel deel uit van een trillingsketen, waarbij een condensator parallel aan de spoel staat, dan zal, als de verliezen van de condensator verwaarloosd kunnen worden,

$$Z = \frac{R}{(1 - \omega^2 LC)^2 + \omega^2 C^2 R^2} + j \frac{\omega L(1 - \omega^2 LC) - \omega CR^2}{(1 - \omega^2 LC)^2 + \omega^2 C^2 R^2}$$

Fase-resonantie zal optreden als $L - \omega^2 LC - CR^2 = 0$ dus

$$\omega^2 = \omega_0^2 \left\{ \frac{1}{1 + 4\pi q \chi'} - \frac{1}{Q^2} \frac{(1 + \frac{\omega}{\omega_0} 4\pi q Q \chi'')^2}{(1 + 4\pi q \chi')^2} \right\} \quad \text{II(4-3)}$$

waarin

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{L_0 C}} \quad \text{en} \quad Q = \frac{\omega_0 L_0}{R_0} = \frac{1}{\omega_0 C R_0}$$

Het blijkt dat de resonantie frequentie ω door het inbrengen van het preparaat hoofdzakelijk door χ' beïnvloed wordt, zolang het product $Q \chi''$ niet te groot wordt. Grofweg kan dit als volgt ingezien worden. De vulfactor q was bij de metingen ongeveer 0,1, de spoelqualiteit $\omega_0 L_0 / R_0$ ongeveer 80. De statische (volume) susceptibiliteit was in het ongunstigste geval van de orde 10^{-3} . Aangezien bij relaxatiemetingen χ' en χ'' op zijn hoogst ook een dergelijke waarde kunnen hebben, in tegenstelling bij resonantiemetingen, volgt hieruit, dat, waar $\omega \approx \omega_0$ zal zijn, in het ongunstigste geval de tweede term rechts van het gelijkteken niet meer dan enkele procenten tot de frequentievariatie, veroorzaakt door de eerste, zal bijdrage en dus:

$$\omega^2 \approx \omega_0^2 \left(1 - \frac{1}{Q^2} - 4\pi q \chi' - \frac{1}{Q} 8\pi q \chi'' \right) \quad \text{II(4-4)}$$

In de meeste gevallen was χ'' nog een factor 10 of meer kleiner dan χ' , zodat geen moeite is gedaan om correcties aan te brengen.

De methode van meten bestond er uit de hierboven beschreven resonantiekering op te nemen in een oscillatorschakeling en de frequentie van de opgewekte trilling te vergelijken met een door een kwartskristal gestabiliseerde vaste frequentie. Door menging van beide signalen, werd de verschilfrequentie verkregen. Het is deze zwevingsfrequentie waaraan deze methode zijn naam ontleent. Het preparaat kan in en uit de spoel getrokken worden. De ver-

andering in de verschilfrequentie van meet- en kristaloscillator werd gemeten met behulp van een frequentiemeter van Hewlett & Packard type 500 B. Zie voor het blokschema fig. II-6.

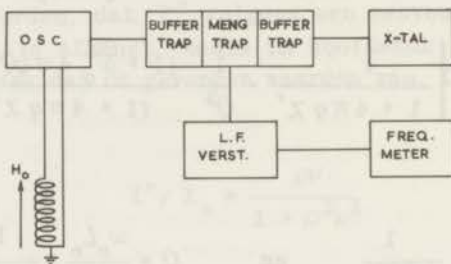


Fig. II-6

Blokschema dispersieopstelling

Aangezien er behalve een magnetisch veld binnen de meetspoel ook een elektrisch veld aanwezig was, was het noodzakelijk een afscherming binnen de spoel aan te brengen. Dit werd verwezenlijkt door een groot aantal koperdraadjes in de veldrichting op een kokertje binnen de spoel aan te brengen, die aan de niet geaarde kant van de spoel met elkaar verbonden en geaard waren. Het kokertje kon zodoende tevens gebruikt worden als geleide buisje voor het glazen vaatje waarin het preparaat was gesmolten. Noodzakelijkerwijs werd de vulfactor hierdoor iets verminderd, alsook de qualiteitsfactor van de spoel, de winst in de nauwkeurigheid waarmee de effecten gemeten konden worden, compenseerde deze nadelen volkomen.

Daar de nauwkeurigheid van de metingen bepaald werd door de constantheid van de meetoscillator, heeft het hier wel zin om nog iets dieper in te gaan op de vraag welke oscillatorschakelingen het best zullen voldoen. De keuze werd beperkt om de volgende redenen:

1^o) de meetspoel bevond zich onder in de cryostaat. Dit maakte vrij lange leidingen noodzakelijk. Deze moesten zodanig afgeschermd worden, dat geen storingen van buiten de frequentie konden beïnvloeden. Deze afgeschermd leidingen hadden een grote eigencapaciteit. Het meest voor de hand liggende was dus de spoel aan één zijde te aarden, geen aftakkingen op de spoel en geen inductieve koppelingen te gebruiken, zodat maar een toevoerlei-

ding nodig was. Dit sluit oscillatoren van het Hartley- en Meissner-type uit.

2°) de capaciteit van de afgeschermd toevoerleiding, welke parallel aan de spoel aan aarde lag, maakte deel uit van de resonantiekring. Om de oscillatorfrequentie nog variabel te maken, zodat tenminste op enige kristalfrequenties afgestemd kon worden, bleek dat de totale kringcapaciteit nogal groot werd. Dit stelde vrij zware eisen aan het actieve deel van de oscillator-schakeling in verband met de genereer voorwaarden. De frequentie-stabiliteit van de oscillator werd er echter gunstig door beïnvloed.

3°) de stroom door de spoel mocht niet te groot worden. De energiedissipatie in spoel en preparaat zou tot een warmteontwikkeling aanleiding kunnen geven, die niet snel genoeg afgevoerd zou kunnen worden. Hiervan werd bij een Colpitts- en een Clapp-oscillator, die in de loop van de tijd ook geprobeerd werden, wel eens last ondervonden.

4°) in het algemeen moet bij oscillatorschakelingen voorkomen worden, dat het oscillatorsignaal sterk vervormd is. De hogere harmonischen in het signaal beïnvloeden de constantheid van de frequentie in ongunstige zin. Het amplitudebegrenzende mechanisme van de schakeling speelt hierbij de voornaamste rol.

De eerste drie overwegingen hebben er toe geleid een soort Franklin-oscillator te gebruiken. In wezen bestaat dit type oscillator uit een tweetrapsversterker, waarvan het uitgangssignaal gedeeltelijk teruggekoppeld wordt naar de trillingskring, die met de ingangsklemmen verbonden is (fig. II-7). Men kan een der-

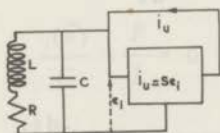


Fig. II-7

gelijke teruggekoppelde versterker tussen de ingangsklemmen voorstellen door een negatieve weerstand. Dit is het eenvoudigste in te zien door de werking van de versterker voor te stellen door $i_u = S e_1$. Voor een tweetrapsversterker als in (fig. II-9) heeft S de dimensie van een positieve conductantie. In het algemeen zal de ingangsimpedantie van de niet teruggekoppelde versterker zeer veel groter zijn dan de negatieve weerstand, die de terugkoppe-

ling beschrijft. Dan is de ingangsimpedantie gelijk aan de laatste weerstand:

$$Z_{in} = -\frac{e_i}{i_u} = -\frac{1}{S} \quad *)$$

Voor de parallelschakeling van de trillingskring met deze negatieve conductantie, $\eta(e) = -S$, waarvan de waarde afhankelijk gedacht wordt van de spanning, e , die er over staat, kunnen nu de volgende vergelijkingen opgeschreven worden: (zie fig. II-8)

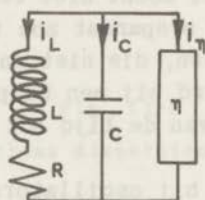


Fig. II-8

$$i_L + i_C + i_\eta = 0$$

of

$$i_L + C \frac{de}{dt} + \eta(e) e = 0$$

en

$$e = i_L R + L \frac{di_L}{dt}$$

waaruit men de volgende differentiaalvergelijking vindt:

*) Een interessante mogelijkheid tot het verwezenlijken van negatieve weerstanden bieden de tunneldiodes, die nog bij zeer lage temperaturen werkzaam zijn. Men zou hierbij niet meer gebonden zijn aan de lange toevoerleidingen naar de spoel onder in de cryostaat. Het gedrag van deze halfgeleider-elementen in een uitwendig magneetveld is mij echter niet bekend.

$$\frac{d^2 e}{dt^2} + \left\{ \frac{1}{C} \left(\eta(e) + e \frac{d\eta(e)}{de} \right) + \frac{R}{L} \right\} \frac{de}{dt} + \frac{\eta(e) R + 1}{LC} e = 0$$

Een algemene oplossing van deze vergelijking is niet te geven indien $\eta(e)$ als functie van e niet bekend is. Wel kunnen er enige algemene gevolgtrekkingen gemaakt worden.

Een oplossing met een harmonisch karakter kan verwacht worden als de "wrijvings"-term tussen accoladen nul is. Als echter e een periodiek karakter heeft, zullen $\eta(e)$ en $\frac{d\eta(e)}{de}$ ook perio-

diek veranderen en dit sluit in het algemeen de mogelijkheid van een zuiver harmonisch variërende spanning e uit. De beste benadering tot het ideale geval wordt verkregen, als $\eta(e)$ een langzaam variërende functie van de amplitude \hat{e} van e is. In dat geval kan men $\eta(\hat{e})$ bij benadering als constant beschouwen. De oplossing van de vergelijking is dan:

$$e = \epsilon \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{\eta}{C} + \frac{R}{L} \right) \right\} \cos (\omega t + \alpha)$$

waarin

$$\omega = \left\{ \frac{\eta R + 1}{LC} - \frac{1}{4} \left(\frac{\eta}{C} + \frac{R}{L} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

De amplitude van de opgewekte sinusvormige spanning wordt gegeven door de vergelijking:

$$\frac{\eta(\hat{e})}{C} + \frac{R}{L} = 0$$

In de praktijk wordt de amplitudebegrenzing meestal gerealiseerd met behulp van het systeem: ingangscondensator, roosterlekweerstand en de gelijkrichtende werking van het rooster. Dit heeft het nadeel, dat $\eta(e)$ beslist niet meer lineair is en in de positieve toppen van de opgewekte spanning noodzakelijk positief wordt. Een betere werking kan verwacht worden als de spanning e zo klein gehouden wordt, dat $\eta(e)$ in het lineaire gebied werkzaam is en het regelende element met behulp van bijvoorbeeld een N.T.C. (d.w.z. negatieve temperatuurscoëfficiënt) weerstand verwezenlijkt wordt in een ander deel van de schakeling.

Voor het merendeel van de experimenten werd echter nog de oscillator volgens fig. II-9 gebruikt. Met vijf uitwisselbare

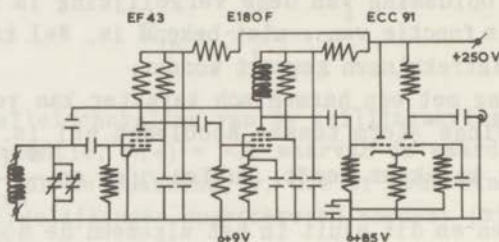


Fig. II-9

Schema van de oscillator schakeling in de dispersieopstelling

meetspoelen kon, in elkaar ruim overlappende frequentieintervallen, het gehele frequentiegebied tussen 0,1 en 20 MHz bestreken worden. De stabiliteit van de frequentie op korte termijn d.w.z.: voor de duur van ongeveer een minuut, voor deze metingen het punt waar het op aankomt, was ongeveer 1 op 10^8 .

De nauwkeurigheid waarmee de relatieve frequentieverandering, $d\omega/\omega_0$, gemeten kon worden bedroeg ongeveer 1 op 10^7 . Volgens formule II(4-4) volgt hieruit dat de kleinste waarde van χ' die nog gemeten kon worden dus 10^{-8} was. De absolute waarde van χ' werd verkregen door vergelijking van χ' met de waarde van χ' bij lage frequenties, zonder uitwendig veld. Volgens de formule I(9-6) van Casimir en Du Pre is χ' dan gelijk aan χ_0 , mits er geen dispersie ten gevolge van spin-spinrelaxatie bij nog lagere frequenties is opgetreden. Dit was na te gaan aan de hand van absorptiemetingen. De vulfactoren van de spoelen werden met elkaar vergeleken door metingen bij dezelfde frequentie in de overlappende gedeelten van het frequentiegebied dat met deze spoelen bestreken kon worden.

par. 5. De brugopstelling.

Hoewel het volgens de Kramers-Kronig relaties I(1-15), I(1-16) voldoende zou zijn om of slechts χ' of slechts χ'' als functie van de frequentie te kennen, is het praktisch vrijwel onmogelijk om van één van beiden over het gehele frequentiegebied voldoende gegevens te verkrijgen om de andere te kunnen berekenen. Het

bleek daarbij ook, dat de dispersiemetingen in het gebied van 0,1 tot 20 MHz niet voldoende nauwkeurige gegevens opleverde om een goed beeld van de optredende relaxatieverschijnselen te geven. Daar de calorische meetmethode hoewel gevoelig, nogal omslachtig en langdurig was, werd gezocht naar een andere methode om χ'' in dit frequentiegebied te meten. Er zijn twee mogelijkheden onderzocht. De eerste kwam neer op het meten van de spanning over een afgestemde kring, waarin de kringqualiteit veranderd werd door de verliezen in de spoel, veroorzaakt door de te onderzoeken stof. Er is hiervoor apparatuur gebouwd door H. E. D e r k s e n. Hoewel enkele veelbelovende resultaten verkregen werden, bleek de methode, door de gecompliceerde apparatuur te onbetrouwbaar. Hierna werd, toen beschikt kon worden over een Type 821-A Twin-T impedantie-meetbrug van General Radio, de mogelijkheid om deze te gebruiken, onderzocht. Inderdaad bleek deze brug, na enkele veranderingen goed te voldoen.

De gevoeligheid was niet zo groot als met de calorische methode bereikt kan worden, maar zou wellicht nog opgevoerd kunnen worden. Absolute metingen van χ'' waren er vrij gemakkelijk mee uitvoerbaar.

Er zijn verschillende methoden om de brugschakeling te analyseren. De ster-delta transformatie leidt wel het snelst tot het doel, niettemin wordt hier terwille van de grotere overzichtelijkheid, de knooppuntsanalyse gekozen.

Het brugcircuit is gegeven in fig. II-10. De spoel L, R vertegenwoordigt hier de te meten admittantie. De eigencapaciteit

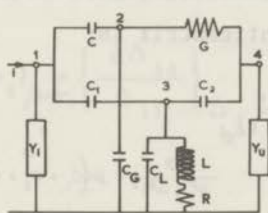


Fig. II-10

van de spoel en de capaciteit van de toevoerleidingen kunnen bij de variabele condensator C_L gedacht worden. De uitgangsadmittantie van de generator en de admittantie (hoofdzakelijk capacitef) van de toevoerleidingen worden opgenomen gedacht in Y_1 . De ingangsadmittantie van de buisvoltmeter over de uitgangsklemmen

inclusief de admittantie van de leidingen wordt voorgesteld door Y_u .

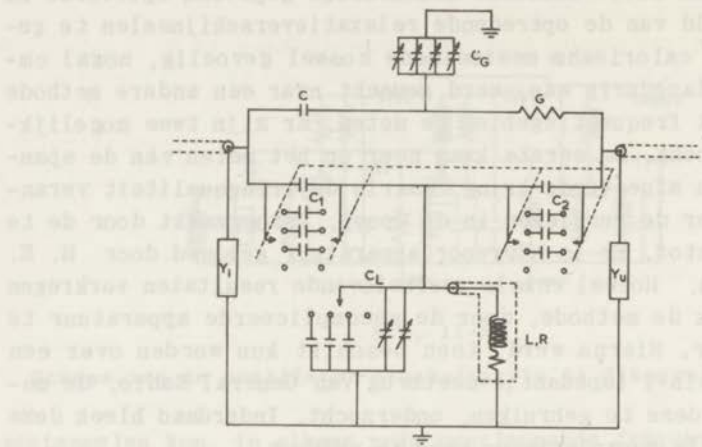


Fig. II-11

Schema van de gewijzigde parallel-T-brug, type General Radio 821-A.

Met behulp van de eerste wet van Kirchhoff: de som van de stromen, die in een knooppunt samenkomen is gelijk nul, is het nu mogelijk vier vergelijkingen op te stellen, waardoor het brugnetwerk, volgens Fig. II-11, volledig beschreven wordt; in matrixvorm gegeven door:

$$(i) = (Y)(e)$$

waarin (Y) , de admittantiematrix is:

$$(Y) = \begin{pmatrix} Y_1 + j\omega(C + C_1) & -j\omega C & -j\omega C_1 & 0 \\ -j\omega C & G + j\omega(C + C_2) & 0 & -G \\ -j\omega C_1 & 0 & \frac{R}{R^2 + \omega^2 L^2} + j\omega(C_1 + C_2 + C_L) - \frac{L}{R^2 + \omega^2 L^2} & -j\omega C_2 \\ 0 & -G & -j\omega C_2 & Y_u + G + j\omega C_2 \end{pmatrix}$$

en (i) en (e) resp. de matrices:

$$(i \ 0 \ 0 \ 0) \quad \text{en} \quad \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \end{pmatrix}$$

waarin e_1, e_2, e_3 en e_4 de spanningen zijn van de knooppunten ten opzichte van aarde, die met de regel van Cramer uit de vergelijkingen te berekenen zijn.

De evenwichtsvoorwaarden van de brug volgen uit:

$$e_4 = \frac{\Delta_{14}}{\Delta} i = 0, \text{ dus: } \Delta_{14} = 0$$

of

$$-\omega^2 G \left\{ CC_1 + CC_2 + CC_L + C_1 C_2 - \frac{CL}{R^2 + \omega^2 L^2} \right\} + j\omega \left\{ \frac{CGR}{R^2 + \omega^2 L^2} - \omega^2 C_1 C_2 (C_1 + C_G) \right\} = 0 \quad \text{II(5-1)}$$

Verder kan men e_4 voorstellen door:

$$e_4 = \frac{\Delta_{14}}{\Delta_{11}} e_1$$

Verondersteld zij nu, dat e_1 bij een kleine verandering van L, R of ω niet verandert, hetgeen overeenkomt met de veronderstelling dat Y_i groot is ten opzichte van de ingangsadmittantie van de brug. Dit zal nog aangetoond worden.

De verandering van e_4 ten gevolge van enige verandering van L, R of ω , uitgaande van de evenwichtstoestand $\Delta_{14} = 0$ wordt dan:

$$\{de_4\}_0 = \left\{ \frac{d\Delta_{14}}{\Delta_{11}} \right\}_{\Delta_{14}=0} e_1 \quad \text{II(5-2)}$$

of

$$\{de_4\}_0 = -e_1 \frac{C/L \cdot G \left(1 + j\frac{1}{Q}\right)}{(\Delta_{11})_0 \left(1 + \frac{1}{Q^2}\right)^2} \left[2 \left(1 + \frac{1}{Q^2} + j\frac{1}{Q}\right) \frac{d\omega}{\omega_0} + \left(1 + j\frac{1}{Q}\right) \frac{dL}{L} - j \left(1 + j\frac{1}{Q}\right) \left(\frac{1}{Q} \frac{dR}{R}\right) \right]$$

waarin:

$$Q = \omega_0 L/R$$

en ω_0 gegeven wordt door de nulvoorwaarden. dL/L en $Q^{-1} \cdot dR/R$ zijn volgens II(4-2) resp. gelijk aan $4\pi q \chi'$ en $4\pi q \chi''$.

Daar met de buisvoltmeter slechts de absolute waarde van e_4 gemeten kan worden, wordt nu verder slechts $|\{de_4\}_0|$ beschouwd.

$$\begin{aligned} |\{de_4\}_0| &= \frac{e_1}{|(\Delta_{11})_0|} \cdot \frac{C/L \cdot G}{\left(1 + \frac{1}{Q^2}\right)^{3/2}} \left[4 \left\{ \left(1 + \frac{1}{Q^2}\right)^2 + \frac{1}{Q^2} \right\} \left(\frac{d\omega}{\omega_0}\right)^2 + \right. \\ &+ \left. \left(1 + \frac{1}{Q^2}\right) (4\pi q \chi')^2 + \left(1 + \frac{1}{Q^2}\right) (4\pi q \chi'')^2 + \right. \\ &\left. + 4 \left(1 + \frac{2}{Q^2}\right) \frac{d\omega}{\omega_0} (4\pi q \chi') + \frac{4}{Q^3} \frac{d\omega}{\omega_0} (4\pi q \chi'') \right]^{1/2} \end{aligned}$$

De gang van zaken bij het meten was zo, dat de brug eerst in evenwicht gebracht werd: $\Delta_{14} = 0$, zonder preparaat in de spoel. Hierna werd het preparaat ingebracht, waardoor de brug uit evenwicht raakte. Door nu de frequentie van de generator te veranderen kon de uitgangsspanning e_4 weer minimaal gemaakt worden. De afgelezen frequentieverandering blijkt daarbij evenredig te zijn met χ' . Dit is als volgt in te zien:

Door differentiëren naar $\left(\frac{d\omega}{\omega_0}\right)$ van $|\{de_4\}_0|$ vindt men dat deze uitdrukking minimaal wordt voor:

$$\frac{d\omega}{\omega_0} = -\frac{1}{2} \frac{4\pi q}{\left(1 + \frac{1}{Q^2}\right)^2 + \frac{1}{Q^2}} \left\{ \left(1 + \frac{2}{Q^2}\right) \chi' + \frac{1}{Q^3} \chi'' \right\} \quad \text{II(5-3)}$$

De waarde in het minimum is dan

$$|\{de_4\}_0|_{\min} = \frac{e_1}{|(\Delta_{11})_0|} \frac{C/L \cdot G}{\left(1 + \frac{1}{Q^2}\right)^{3/2}} \frac{4\pi q}{\left\{ \left(1 + \frac{1}{Q^2}\right)^2 + \frac{1}{Q^2} \right\}^{1/2}} \left\{ \left(1 + \frac{1}{Q^2}\right) \chi' - \frac{1}{Q^3} \chi'' \right\} \quad \text{II(5-4)}$$

De gevoeligheidsfactor kan bepaald worden, door, uitgaande van

brugevenwicht, zonder preparaat in de spoel, de frequentie te veranderen.

De spanningsverandering $\left| \{de_4\}_o \right|_{ijk}$ is dan:

$$\left| \{de_4\}_o \right|_{ijk} = \frac{e_1}{|\Delta_{11}|_o} \cdot \frac{C/L \cdot G}{\left(1 + \frac{1}{Q^2}\right)^{3/2}} \cdot 2 \left\{ \left(1 + \frac{1}{Q^2}\right)^2 + \frac{1}{Q^2} \right\}^{1/2} \left(\frac{d\omega}{\omega_o} \right)_{ijk} \quad \text{II(5-5)}$$

waaruit volgt:

$$\left| \{de_4\}_o \right|_{\min} = \frac{1}{2} \frac{4\pi q}{\left(1 + \frac{1}{Q^2}\right)^2 + \frac{1}{Q^2}} \frac{\left| \{de_4\}_o \right|_{ijk}}{\left(\frac{d\omega}{\omega_o} \right)_{ijk}} \left\{ \left(1 + \frac{1}{Q^2}\right) \chi'' - \frac{1}{Q^3} \chi' \right\} \quad \text{II(5-6)}$$

Het blijkt dus dat $(d\omega/\omega_o)$ in zeer goede benadering alleen evenredig is met χ' en evenzo $\left| \{de_4\}_o \right|_{\min}$ evenredig met alleen χ'' .

De gevoeligheidsfactor is zeer makkelijk te bepalen, de termen met $\frac{1}{Q^2}$ en $\frac{1}{Q^3}$ kunnen verwaarloosd worden ($Q \approx 80$), zodat de enige onbekende factor in de bepaling van χ' en χ'' de vulfactor q is. Maar ook hier kon gebruik gemaakt worden van het feit dat χ' bij lage frequenties, zonder uitwendig veld, gelijk aan χ_o is, waarmee de vulfactor vast lag.

De generator die gebruikt werd om de brug te voeden was een Clapp-oscillator gevolgd door een kathodevolger. De apparatuur om de frequentieverschillen te meten was gelijk aan die van de dispersieopstelling. Als buisvoltmeter werd eerst een communicatieontvanger, type Eddystone 680 X toegepast die vanwege zijn grote ingangsruiis niet voldeed. Later werd de beschikking gekregen over een selectieve microvoltmeter, Rohde & Schwarz type USHV.

De gevoeligheidsfactor $\frac{\left| \{de_4\}_o \right|_{ijk}}{\left(\frac{d\omega}{\omega_o} \right)_{ijk}}$ was bij 1 MHz ongeveer $1 \mu V$ per Hz. Bij een vulfactor van ca. 0,1 en een gevoeligheid van de buisvoltmeter van $0,1 \mu V$ zou dit betekenen dat de kleinste waarde van χ'' die nog gemeten kon worden ongeveer 10^{-7} zou zijn. Deze gevoeligheid werd niet bereikt. Juist bij deze kleine waarden van χ'' werd de nauwkeurigheid beperkt door de ruis aan de ingang van de buisvoltmeter. Deze bedroeg enkele tienden μV (afhankelijk van de bandbreedte). Ook de frequentieinstabiliteit van de generator begon hier zijn invloed te doen gelden. Deze bedroeg

ongeveer 1 op 10^8 . Beide effecten samen maakten het meten van spanningen van de orde van $0,1 \mu V$ vrijwel onmogelijk. Zodra de uitgangsspanning van de brug groter was dan $1 \mu V$ waren metingen op enige procenten nauwkeurig mogelijk.

Er zijn enige mogelijkheden om de gevoeligheid van de opstelling te vergroten. Allereerst zou tussen de brug en de buisvoltmeter nog een versterker geplaatst kunnen worden. Dit is gedaan toen de Eddystoneontvanger nog gebruikt werd. Met de Rohde & Schwarz-meter was op deze wijze geen beter resultaat te verkrijgen. Ten tweede kan de ingangsspanning van de brug vergroot worden. Dit kan echter niet ongestraft willekeurig hoog gebeuren. Rekent men de spanning e_3 over de spoel uit, dan blijkt deze gemakkelijk een factor 10 groter te kunnen zijn dan e_1 . Evenals bij de behandeling van de dispersiemetingen aangevoerd is, zouden de grote stromen die dan door de spoel gaan lopen de temperatuur van het preparaat teveel kunnen doen stijgen. Verder is het mogelijk door juiste keuze van de brugcomponenten, $GC/L|\Delta_{11}|$, een grote waarde te geven. De meeste daarvan lagen echter vast bij de gebruikte brug. Een vierde methode die met de vorige in verband staat, is het afstemmen van in- en uitgangskringen met behulp van zelfinducties. De in- en uitgangsadmittanties van de brug, afgezien van Y_1 en Y_u , welke admittanties ingevoerd zijn om de uitwendige admittanties samen te vatten, blijken hoofdzakelijk capacitief te zijn. Rekening houdend met de nulvoorwaarden, de invloed van kleine afwijkingen hiervan wordt verwaarloosd en het feit dat $C_1 = C_2$, is de ingangsadmittantie:

$$Y_{in} = \frac{i}{e_1} = \frac{\Delta}{\Delta_{11}} = Y_1 + G \frac{\omega^2 C(2C + C_g)}{G^2 + \omega^2(C + C_g)^2} + j\omega \left\{ C + C_1 + C \frac{G^2 - \omega^2 C(C + C_g)}{G^2 + \omega^2(C + C_g)^2} \right\} \quad \text{II(5-7)}$$

en de uitgangsadmittantie:

$$Y_{uit} = \frac{\Delta}{\Delta_{44}} = Y_u + G \frac{\omega^2(C + C_g)(2C + C_g)}{G^2 + \omega^2(C + C_g)^2} + j\omega \left\{ C_1 + \frac{G(2C + C_g)}{G^2 + \omega^2(C + C_g)^2} \right\} \quad \text{II(5-8)}$$

De dimensionering van de brugcomponenten was nu zo dat $G^2 \gg (C + C_g)$ in het bestreken frequentie gebied, $G = 10^{-2} \Omega^{-1}$, $C = 25 \text{ pF}$, $C_g \approx 50 \text{ pF}$, $\omega \approx 10^7$, zodat:

$$Y_{\text{in}} \approx Y_1 + j\omega(2C + C_1) \quad \text{II(5-7a)}$$

en

$$Y_{\text{uit}} \approx Y_u + \frac{1}{G} \omega^2 (C + C_g)(2C + C_g) + j\omega(2C + C_g + C_1) \quad \text{II(5-8a)}$$

waarbij de conductantieterm in Y_{in} ten opzichte van de grote conductantie in Y_1 , de uitgangsadmittantie van een kathodevolger, verwaarloosd is. Er zijn nu enige gevolgtrekkingen te maken:

- 1) Bij de afleiding van II(5-2) is verondersteld dat de ingangsadmittantie van de brug klein was ten opzichte van de uitgangsadmittantie van de generator. Uit II(5-7) volgt dat deze veronderstelling gerechtvaardigd is.
- 2) Door een zelfinductie in Y_1 op te nemen, kan de capacatieve term in Y_{in} , dit is dus en het capacatieve gedeelte van Y_1 , afgestemd worden. Dit zal alleen bij de hogere frequenties effectief zijn.
- 3) Het afstemmen van het reactieve gedeelte van Y_{uit} kan een grote verbetering van de gevoeligheid van de schakeling geven. Wel moet rekening gehouden worden met het feit dat de demping van de afgestemde kring vrij klein is, als de ingangsadmittantie van de buisvoltmeter klein gekozen wordt.

HOOFDSTUK III

De meetresultaten

Korte samenvatting

Achtereenvolgens worden de resultaten gegeven van absorptie-, dispersie- en brugmetingen aan:

- 1) enige cobaltammonium-tutton preparaten,
- 2) enige chroomaluin preparaten,
- 3) enige ijzeraluin preparaten,
- 4) mangaanammonium-tuttonzout,
- 5) koperammonium-tuttonzout,
- 6) D.P.P.H.,
- 7) koperchloride.

Enkele van deze, en wel de calorimètermetingen aan de geconcentreerde chroomalunen, zijn nog uitgevoerd door L. J. Smits en H. E. Derksen³⁰¹⁾. De resultaten daarvan die oorspronkelijk door foutieve ijkingen ontsierd werden, zijn opnieuw bewerkt en opgenomen waar een vollediger beeld dat noodzakelijk maakte.

Bij het proberen van de brugmethode werd chroomkaliumaluin als proefpreparaat gebruikt, omdat hiervoor de meetresultaten van De Vrijer³⁰²⁾ als vergelijking ter beschikking stonden. Bij 1 en 2 MHz bleken deze metingen niet met de zijne overeen te stemmen. Op verschillende gronden zijn onze resultaten verkozen boven die van De Vrijer. De metingen bij 5 MHz bleken echter wel overeen te stemmen. Om aansluiting te krijgen bij de calorimeterresultaten bij hoge frequenties is wèl gebruik gemaakt van de metingen van De Vrijer bij 10 MHz.

De preparaten zijn hergekristalliseerd uit chemicaliën van Brocades, Stheeman en Pharmacia, Hopkin and Williams en de British Drughouses Ltd. De cobaltammonium-tutton preparaten zijn

afkomstig van Dr. v a n d e n B r o e k, voor wiens welwillendheid ik hier nog graag van mijn dankbaarheid getuig.

Het D.P.P.H. preparaat is vervaardigd in het Organisch Chemisch Laboratorium te Leiden, waarvoor ik hier ook mijn dank uitspreek.

Het is voor de experimentator in het algemeen gemakkelijker om niet, zoals in het eerste hoofdstuk gedaan is, de grootheden ω en τ te gebruiken voor resp. de cirkelfrequentie $2\pi\nu$ en de relaxatietijd, maar de grootheden ν en $\rho = 2\pi\tau$. In de volgende hoofdstukken zal daarom het tweede stel grootheden gebruikt worden. Hoewel het juist is om de uitdrukking relaxatietijd voor τ te gebruiken en ρ bijvoorbeeld de relaxatieparameter te noemen, lijkt de kans op verwarring vrij klein en zal in het vervolg ρ ook relaxatietijd genoemd worden. Ter onderscheiding van de verschillende relaxatieprocessen wordt de volgende notatie gebruikt:

ρ_r voor spin-roosterrelaxatie.

ρ voor spin-spinrelaxatie en wel in het bijzonder de Kronig-Bouwkamprelaxatie,

ρ_3 voor het door G o r t e r en D e V r i j e r zo genoemde derde relaxatie effect,

ρ' wordt gedefinieerd door de betrekking:

$$\rho' = \lim_{\nu \rightarrow 0} \chi'' / \chi_0 \nu$$

en is vroeger wel gebruikt om de spin-spinrelaxatie bij zeer lage frequenties te karakteriseren. (zie ook de opmerking bij betrekking I(8-20))

par. 1. Cobaltammonium-tuttonzout. $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Metingen van V a n d e n B r o e k ³⁰³⁾ en medewerkers in het temperatuurgebied van vloeibaar helium gaven bij de hoogste door hen gebruikte frequenties zulke merkwaardige resultaten, dat dit een reden was om deze preparaten ook bij de door ons gebruikte temperaturen en nog hogere frequenties te onderzoeken. Er is gemeten aan twee poederkristalpreparaten, te weten het geconcentreerde zout (1:0) en een met zinkammonium-tuttonzout magnetisch verdund preparaat, waarin de verhouding Co:Zn gelijk was aan 1:9,5.

Het vrije cobaltion heeft een $4F_{9/2}$ -toestand als grondtoestand. Een kubisch kristalveld splitst deze toestand op, met als laagste baanniveau een triplet. De spin-baankoppeling samen met de tetragonale component van het kristalveld splitst dit triplet verder op in zes Kramers-doubletten. Volgens berekeningen van A b r a g a m en P r y c e ³⁰⁴⁾ ligt het onderste doublet 245 cm^{-1} onder het eerstvolgende doublet. Zij waarschuwen echter dat de door hen berekende numerieke getallen met de grootst mogelijke reserve beschouwd moeten worden. Hierop wordt in hoofdstuk IV teruggekomen.

Zouden de getallen van A b r a g a m en P r y c e juist zijn dan zal bij temperaturen van vloeibare waterstof en lager alleen het onderste doublet bezet zijn. Paramagnetische resonantiemetingen van B l e a n e y en I n g r a m ³⁰⁵⁾, waarop A b r a g a m en P r y c e hun beweringen onder andere gebaseerd hebben, schijnen dit te bevestigen. Het is mogelijk het laagste doublet te beschrijven met een effectief spinquantumgetal, $S = \frac{1}{2}$. De splitsingsfactor is anisotroop, met een symmetrieas langs de symmetrieas van het kristalveld.

B l e a n e y en I n g r a m geven voor $g_{//}$ de waarde 6,45 en g_{\perp} : 3,06. Gemiddeld voor een poeder vindt men hiermee $g = \{1/3(g_{//}^2 + 2g_{\perp}^2)\}^{1/2} = 4,48$. De Curieconstante die hieruit volgt bedraagt per gramion: $1,905^{\circ}\text{K mol}^{-1}$.

De betrekkelijk dicht bij dit laagste doublet liggende andere niveaus zullen aanleiding geven tot een vrij grote van de temperatuur onafhankelijke bijdrage aan de susceptibiliteit. Maar dit deel van de susceptibiliteit zal, indien de door A b r a g a m en P r y c e berekende energiever verschillen juist zijn, niet dan bij zeer hoge frequenties (infrarood) bij relaxatieprocessen betrokken zijn.

Het isotoop Co^{59} , dat voor 97% voorkomt heeft een kernspin $7/2$. De bijdrage $b_{h.f.s.}$ van deze hyperfijnstructuur tot de constante b van de magnetische soortelijke warmte is volgens B e n z i e, C o o k e en W i t l e y ³⁰⁶⁾, M a l a k e r ³⁰⁷⁾ en V a n d e n B r o e k ³⁰³⁾ per gramion: $1,45 \cdot 10^5 \text{ erg} \cdot ^{\circ}\text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. De bijdrage b_{dip} van de magnetische wisselwerking tot b wordt door verschillende auteurs verschillend opgegeven, : D a n i e l s ³⁰⁸⁾, $1,02 \cdot 10^5$ N a k a m u r a ³⁰⁹⁾ $1,47 \cdot 10^5$, B l e a n e y en I n g r a m l.c.: $1,75 \cdot 10^5 \text{ erg} \cdot ^{\circ}\text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. V a n d e n B r o e k geeft $b/C = 0,183 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$, waaruit volgt voor de totale soortelijke warmteconstante $b = 0,34^8 \text{ erg} \cdot ^{\circ}\text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Vermoedelijk zal er dus nog een kleine bijdrage tot b van andere oorsprong zijn dan alleen b_{dip} en $b_{h.f.s.}$ (verg. M i e d e m a ³¹⁰⁾).

De dispersiemetingen.

De resultaten van de dispersiemetingen bij $20,5^{\circ}\text{K}$ aan het geconcentreerde preparaat zijn samengevat in fig. III-1. Er is ook ge-

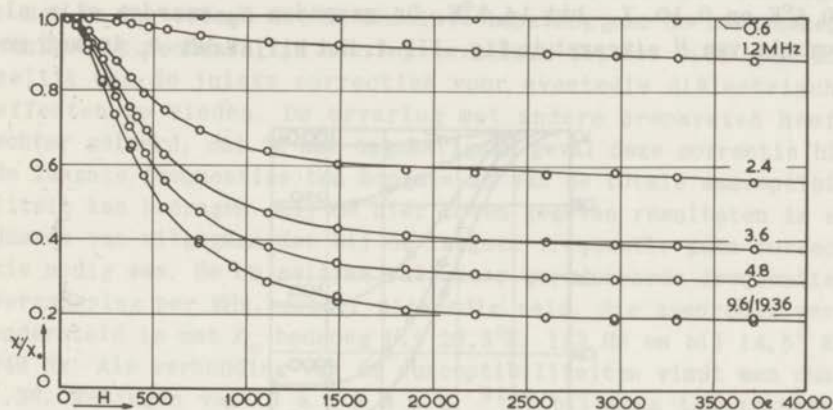


Fig. III-1

χ'/χ_0 als functie van H bij enige frequenties in $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; $T = 20,5^{\circ}\text{K}$.

meten bij $14,5^{\circ}\text{K}$; fig. III-2. Het relaxatiegebied lag hier net buiten het frequentiegebied dat met de dispersieoscillator bestreken kon worden. Wel kon hier door extrapolatie de relaxatietijd als functie van het statisch veld bepaald worden.

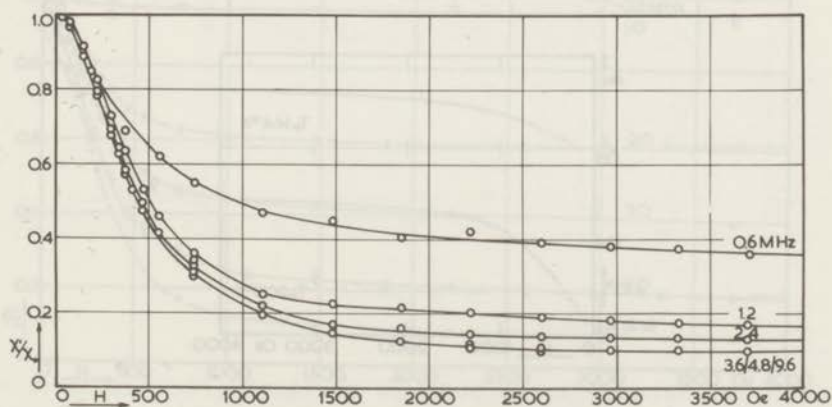


Fig. III-2

χ'/χ_0 als functie van H bij enige frequenties in $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; $T = 14,5^{\circ}\text{K}$.

De dispersiekrommen als functie van de frequentie (fig. III-3) lijken iets steiler dan met een eenvoudig relaxatieverloop volgens een Debye-functie overeen komt. Verder blijft er een van het veld onafhankelijke restsusceptibiliteit over: 0,18. χ_0 bij 20,5°K en 0,10. χ_0 bij 14,5°K. De gevonden ρ_r -waarden zijn als functie van H uitgezet in fig. III-4. Het blijkt dat ρ_r in het ge-

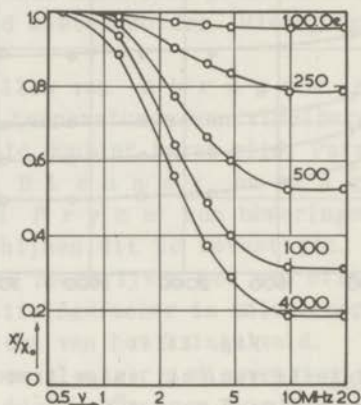


Fig. III-3

χ''/χ_0 als functie van de frequentie bij enige velden in $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; $T = 20,5^\circ\text{K}$.

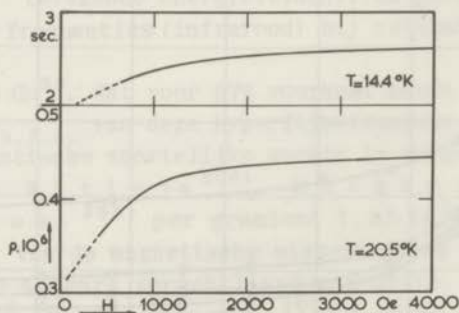


Fig. III-4

De relaxatietijd ρ_r als functie van H in $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ voor de temperatuur 14,4°K en 20,5°K.

hele veldgebied ongeveer evenredig is met T^{-5} . In hoofdstuk IV wordt hierop teruggekomen. Rekent men de restsusceptibiliteit niet mee, dan kan bij de hoogste frequenties χ'/χ_0 beschreven worden met een $(1-F)$ -kromme, waarin $b/C = 0,18^1 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$ bedraagt.

Het is in verband met de absolute bepaling van de restsusceptibiliteit noodzakelijk hier op te merken dat het niet goed mogelijk was de juiste correcties voor eventuele diëlectrische effecten te vinden. De ervaring met andere preparaten heeft echter geleerd, dat in het ongunstigste geval deze correctie bij de laagste frequenties ten hoogste 2% van de totale susceptibiliteit kan bedragen. Bij de hier boven gegeven resultaten is er daarom van uitgegaan dat bij de laagste frequentie geen correctie nodig was. De op gelijke vulfactor gereduceerde frequentieverandering per MHz, zonder uitwendig veld, die evenredig verondersteld is met χ_0 bedroeg bij $20,5^\circ\text{K}$: 182 Hz en bij $14,5^\circ\text{K}$: 248 Hz. Als verhouding van de susceptibiliteiten vindt men dus: 1,36. Metingen van Jackson³¹¹⁾ bij deze temperaturen geven de verhouding 1,34. Zou de wet van Curie gelden dan bedroeg deze verhouding: 1,41.

De dispersiemetingen aan het verdunde preparaat (fig. III-5, 6, 7) geven een analoog beeld als die aan het geconcentreerde zout. Wel treedt hier de moeilijkheid op dat ook zonder statisch veld de susceptibiliteit afneemt bij frequenties boven 3 MHz. Het was daarom niet mogelijk bij de metingen boven 3 MHz de gereduceerde

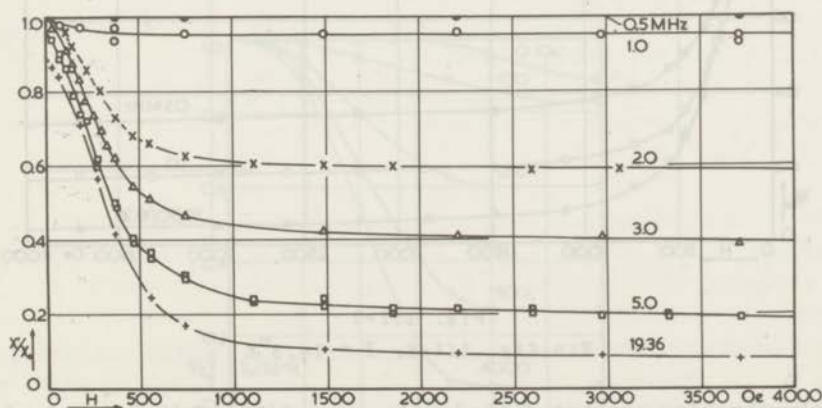


Fig. III-5

χ'/χ_0 als functie van H bij enige frequenties in verdund $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 1 Co:9,5 Zn; $T = 20,5^\circ\text{K}$.

frequentieveranderingen bij $H = 0$ evenredig met χ_0 te veronderstellen, zoals bij het geconcentreerde zout gedaan is. Wel was het mogelijk de metingen bij $14,5^\circ\text{K}$ op elkaar aan te passen, met

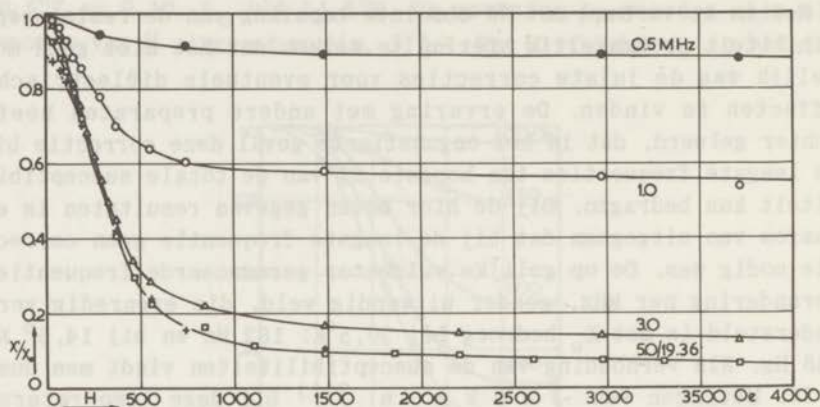


Fig. III-6

Zie fig. III-5. $T = 17,5^\circ\text{K}$

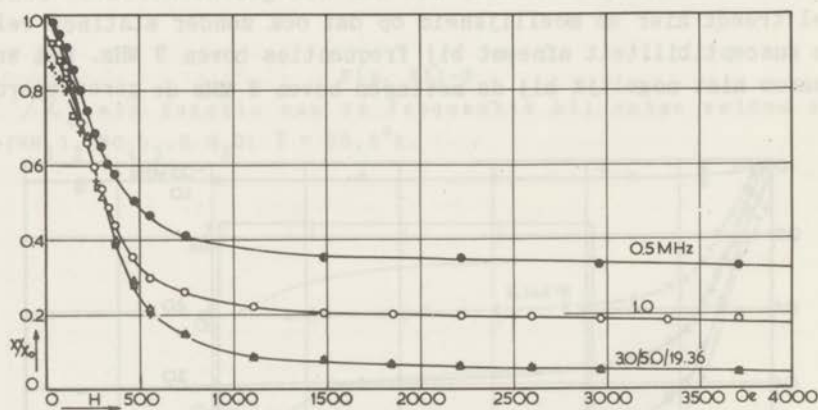


Fig. III-7

Zie fig. III-5. $T = 14,5^\circ\text{K}$

gebruikmaking van het feit dat de susceptibiliteit bij 3,0, 5,0 en 19,36 MHz in grote velden niet verandert. Daar de susceptibiliteit in het nulveld bij 3 MHz nog vrijwel gelijk is aan die bij nog lagere frequentie, zoals uit de gereduceerde frequentieveranderingen bleek, werd hier de susceptibiliteit aan χ_0 gelijk

gesteld. Op analoge wijze konden de metingen bij 17,5°K bij elkaar aangepast worden. Hierbij bleek dat de relaxatie in lage velden temperatuuraonafhankelijk was. Absorptiemetingen aan het zelfde preparaat hebben dit bevestigd. Hiervan uitgaande is voor de metingen van 20,5°K fig. III-5 getekend. Het is dus mogelijk dat de getekende kromme voor 20,5°K voor 19,36 en 5,0 MHz in verti-

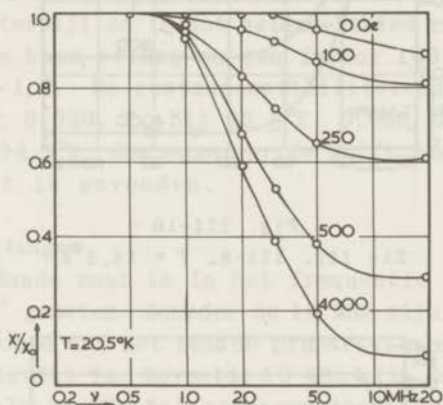


Fig. III-8

χ'/χ_0 als functie van de frequentie bij enige velden in verdund $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 1 Co:9,5 Zn bij $T = 20,5^\circ\text{K}$.

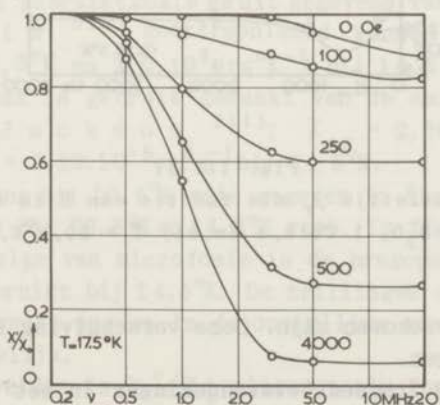


Fig. III-9

Zie fig. III-8. $T = 17,5^\circ\text{K}$

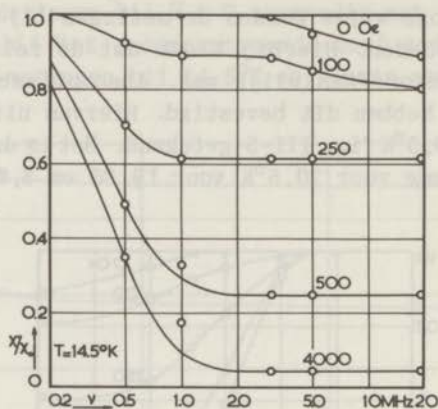


Fig. III-10

Zie fig. III-8. $T = 14,5^{\circ}\text{K}$

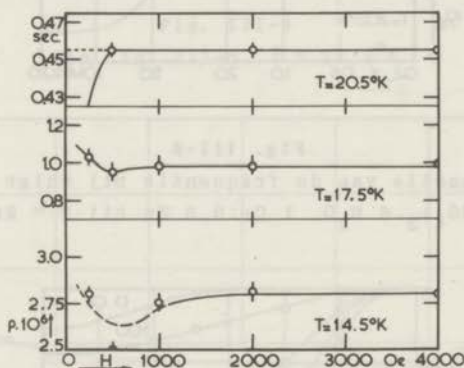


Fig. III-11

De relaxatietijd ρ_r als functie van H in verdund $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 1 Co:9,5 Zn, bij $T = 20,5^{\circ}\text{K}$, $T = 17,5^{\circ}\text{K}$ en $T = 14,5^{\circ}\text{K}$.

cale richting verschoven zijn. Deze verschuiving kan ten hoogste 3% van χ_0 bedragen.

De gereduceerde frequentieveranderingen in het nulveld bij de laagste frequenties waren 17,3 Hz bij $20,5^{\circ}\text{K}$, 19,5 Hz bij $17,5^{\circ}\text{K}$ en 23,8 Hz bij $14,5^{\circ}\text{K}$, in goede overeenstemming met de verdunning van 1 Co-ion op 9,5 Zn-ionen en de gevonden waarden bij het geconcentreerde zout.

Een duidelijk overzicht van de twee relaxatieprocessen vindt men in de dispersiekrommen in fig. III-8, 9 en 10. De hieruit gevonden waarden van de relaxatietijd ρ_r voor hoge velden zijn samengevat in fig. III-11. Ook hier blijkt ongeveer een T^{-5} wet gevolgd te worden. De relaxatietijden zijn vrijwel onafhankelijk van het statische veld. Opvallend is het feit, dat de gevonden relaxatietijden nagenoeg gelijk zijn aan die van het geconcentreerde zout, terwijl ze in het helium-gebied ruim een factor 10 verschillen in hoge velden en een factor 100 in lage velden, verg. fig. IV-1,2. De restsusceptibiliteiten bedragen in het verdunde zout: 0,080. χ_0 bij 20,5°K, 0,060. χ_0 bij 17,5°K en 0,045. χ_0 bij 14,5°K, dus ongeveer de helft van wat in het onverdunde zout is gevonden.

De absorptiemetingen.

Aan het verdunde zout is in het frequentie gebied van 1 tot 100 MHz ook χ'' gemeten. Beneden de 10 MHz zijn deze metingen met de brug uitgevoerd aan het zelfde preparaat als voor de dispersiemetingen gebruikt is. Boven de 10 MHz zijn de metingen uitgevoerd met behulp van de calorimetermethode. Het preparaat was afkomstig uit de zelfde oplossing als het andere. Gebruikt is 4,00 gr. De soortelijke warmte werd gelijk gesteld aan de door Hill en Smith³¹²⁾ bepaalde soortelijke warmte van zinkammonium-tuttonzout: $3,7 \cdot 10^5 \text{erg}(\text{g}^\circ\text{K})^{-1}$ bij 20,5°K en $1,3 \cdot 10^5 \text{erg}(\text{g}^\circ\text{K})^{-1}$ bij 14,5°K. Voor de warmtecapaciteit van het kwartsvat zijn waarden gebruikt zoals ze uit gegevens van Landolt-Bornstein³¹³⁾ geëxtrapoleerd kunnen worden: $2,3 \cdot 10^5 \text{erg}^\circ\text{K}^{-1}$ bij 20,5°K en $3,0 \cdot 10^5 \text{erg}^\circ\text{K}^{-1}$ bij 14,5°K. Voor de χ_0 -waarden per gram is gebruik gemaakt van de susceptibiliteitsmetingen van Jackson³¹¹⁾: $\chi_{0g} = 2,30 \cdot 10^{-5} \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ bij 20,5°K en $\chi_{0g} = 3,20 \cdot 10^{-5} \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ bij 14,5°K.

De brugmetingen bij 20,5°K zijn gegeven in fig. III-12. De absorptiemetingen bij 20,5°K en 14,5°K resp. in fig. III-13 en fig. III-14. Tengevolge van microfonie in de brugopstelling kon deze niet worden gebruikt bij 14,5°K. De trillingen die door de benodigde pomp opgewekt worden in de opstelling maakten nauwkeurige metingen onmogelijk.

Voor enkele velden is χ''/χ_0 uitgezet als functie van de frequentie in fig. III-15 en fig. III-16. Duidelijk is hier het verschil te zien tussen twee relaxatieprocessen: het sterk van de temperatuur afhankelijke proces in grote velden en het van de temperatuur onafhankelijke effect in lage velden.

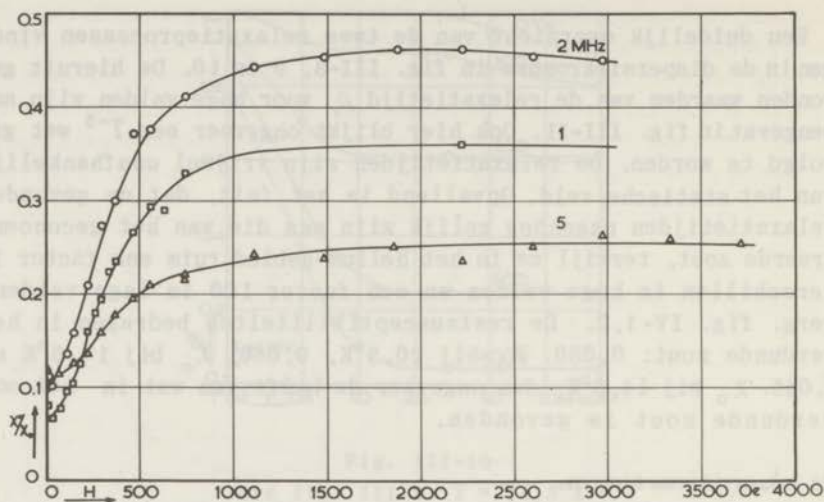


Fig. III-12

χ''/χ_0 als functie van H bij enige frequenties in verdund $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 1 Co:9,5 Zn bij $20,5^\circ\text{K}$. (brugmetingen)

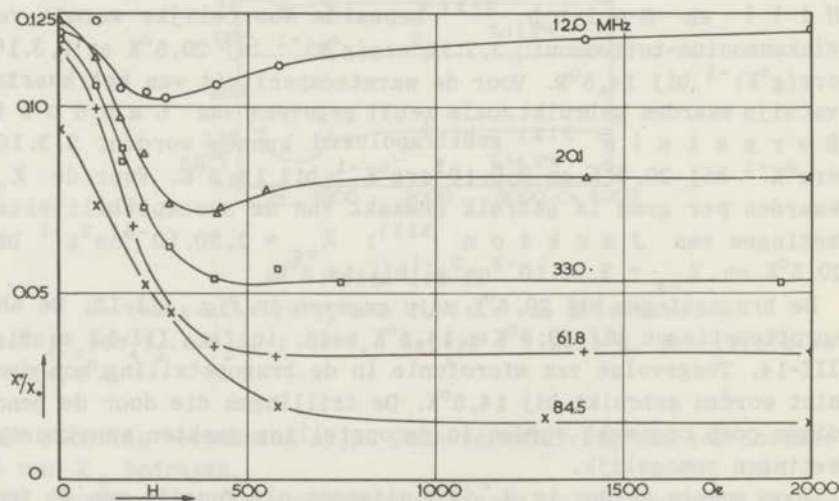


Fig. III-13

Zie fig. III-12. $T = 20,5^\circ\text{K}$ (calorimetermethode).

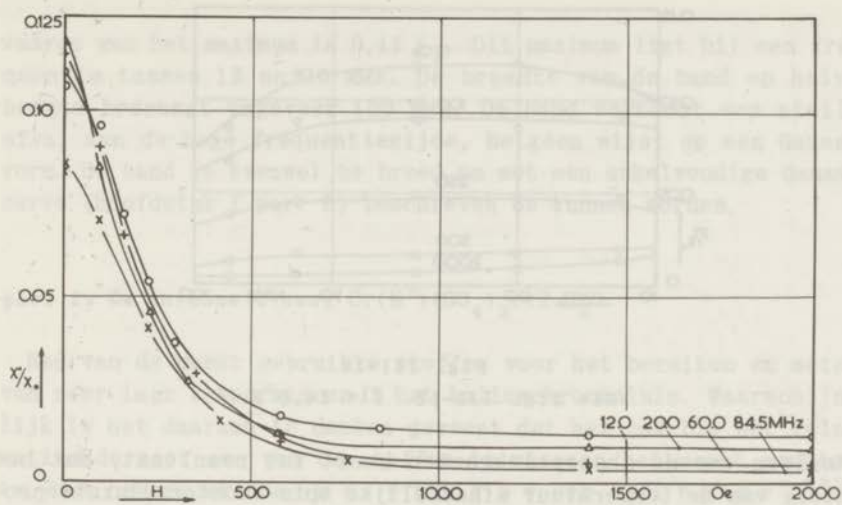


Fig. III-14

Zie fig. III-12. $T = 14,5^{\circ}\text{K}$ (calorimetermethode).

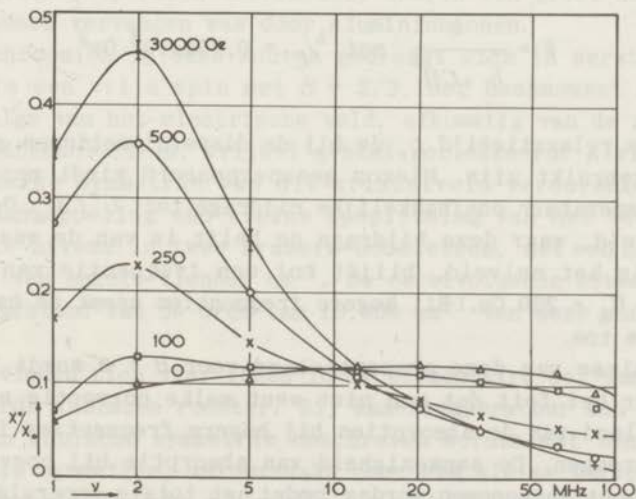


Fig. III-15

χ''/χ_0 als functie van de frequentie bij enige velden in verdund $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 1 Co:9,5 Zn; $T = 20,5^{\circ}$

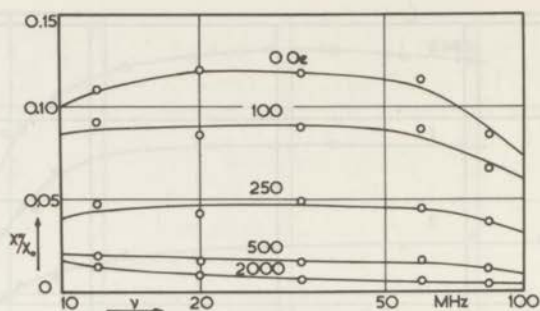


Fig. III-16

Zie fig. III-15. $T = 14,5^{\circ}\text{K}$.

Analyse van de absorptiekrommen heeft tot resultaat, dat het sterk van de temperatuur afhankelijke spin-roosterrelaxatieproces goed beschreven kan worden met de formule van Casimir en Dupré voor χ''/χ_0 . I(9-7):

$$\chi''/\chi_0 = F \frac{\rho_r \nu}{1 + \rho_r^2 \nu^2}$$

waarin:

$$F = \frac{b}{b + CH^2} \quad \text{met} \quad b/C = 0,085 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$$

en voor de relaxatietijd ρ_r de bij de dispersiemetingen gevonden waarden gebruikt zijn. Hierop gesuperponeerd vindt men dan de van de temperatuur onafhankelijke bijdrage tot χ''/χ_0 . De waarde van het veld, waar deze bijdrage de helft is van de waarde van χ''/χ_0 in het nulveld, blijft tot een frequentie van 30 MHz constant: $H_{1/2} = 220 \text{ Oe}$. Bij hogere frequenties neemt de halfwaarde breedte toe.

Een analyse van deze absorptieband voor $H = 0$ wordt bemoeilijkt door het feit dat men niet weet welke correctie nodig is om de invloed van de absorpties bij hogere frequenties in rekening te brengen. De aanwezigheid van absorptie bij hogere frequenties moet aangenomen worden, omdat het totale oppervlak onder de $\chi''/\chi_0 - H$ -curve gelijk moet zijn aan $\pi/2$. De volgende getallen worden dan ook met het nodige voorbehoud gegeven. De intensiteit van de absorptieband, bij $H = 0$, wordt geschat op maximaal $0,4 \chi_0$ en minimaal $0,3 \chi_0$, met een meest waarschijnlijke waarde van $0,35 \chi_0$. De met deze laatste waarde overeenkomende

waarde van het maximum is 0,11%. Dit maximum ligt bij een frequentie tussen 15 en 20 MHz. De breedte van de band op halve hoogte bedraagt ongeveer 100 MHz. De band vertoont een steile afval aan de hoge frequentiezijde, hetgeen wijst op een Gaussvorm. De band is evenwel te breed om met een enkelvoudige Gausscurve (hoofdstuk I par. 8) beschreven te kunnen worden.

par. 2. De chromaluinen, $\text{Cr}(\text{M}^+)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Een van de meest gebruikte stoffen voor het bereiken en meten van zeer lage temperaturen is het kaliumchromaluin. Waarschijnlijk is het daaraan te danken geweest dat het ook bij het relaxatieonderzoek een van de stoffen is waaraan het meest gemeten is. Het onderzoek van De Vrijer en Gorter³⁰²⁾ aan dit zout, waarbij een derde relaxatieeffect gevonden werd, is aanleiding geweest dit zout verder te onderzoeken bij hogere frequenties. Ook in chromammonium- en chromomethylaminealuin werd dit relaxatieeffect gevonden. Om de afhankelijkheid van magnetische verdunning na te gaan, werden verder nog enige kaliumchromaluin preparaten onderzocht, waarin een groot deel van de chromionen vervangen was door aluminiumionen.

Het chromion in deze zouten gedraagt zich in eerste benadering als een vrije spin met $S = 3/2$. Het baanmoment $L = 3$, is tengevolge van het elektrische veld, afkomstig van de zes omringende watermoleculen, vrijwel geheel geblokkeerd. Afwijking van de kubische symmetrie van dit kristalveld veroorzaken via de spin-baankoppeling een kleine opsplitsing van het viervoudige onderste niveau in twee Kramers-doubletten, met een onderlinge afstand van enkele tienden cm^{-1} . De eerstvolgende niveaus liggen op een afstand van de orde van 10.000 cm^{-1} van deze onderste niveaus.

Er bevinden zich vier ionen in de elementaire cel van het vlakgecenterde kubische rooster. Bij kamertemperatuur kan de afwijking van kubische symmetrie beschreven worden met een veld van trigonale symmetrie, veroorzaakt door een kleine vervorming van het wateroctaeder. De trigonale assen blijken vrijwel samen te vallen met de lichaamsdiagonalen van de elementaire cel. Beun³¹⁴⁾ heeft echter bij temperaturen beneden 1°K afwijkingen van de trigonale symmetrie gevonden. Waarschijnlijk hangt deze vermindering van symmetrie samen met veranderingen van het kristal, die in vele aluinen optreedt bij temperaturen in de

buurt van het kookpunt van vloeibare lucht. Uit metingen van B l e a n e y ³¹⁵⁾ is gebleken, dat de kleine splitsing van de onderste niveaus van de temperatuur afhankelijk is en dat er bij temperaturen lager dan het overgangspunt verschillende splitsingen kunnen optreden. Voor de drie aluinen waaraan gemeten is, geeft tabel III-1 een overzicht van deze verschijnselen.

Tabel III-1

T (°K)	cm ⁻¹		
	K	NH ₄	CH ₃ NH ₃
290	0,12	0,135	0,165
193	0,055	-	-
90	0,26	overgang	0,17
	0,15		
80	0,035	0,314	-
	-	0,252	
20	0,27	0,318	0,17
	0,15	0,240	
	(0,035)		

Splitsingsenergie in cm⁻¹ in kalium-, ammonium- en methylamine-chroomaluin als functie van de temperatuur volgens B l e a n e y.

Gezien de door B l e a n e y gevonden waarden van de splitsingsenergie van kaliumchroomaluin, is het niet verwonderlijk dat er een vrij grote spreiding in de *b/C*-waarden is gevonden bij verschillende temperaturen door verschillende onderzoekers. De gevonden waarden variëren van: $0,64 \cdot 10^6$ Oe² tot $0,86 \cdot 10^6$ Oe². Deze variatie is echter niet alleen van de temperatuur afhankelijk. De voorgeschiedenis van het kristal schijnt hierbij van groot belang te zijn. S t e e n l a n d en B e u n ³¹⁴⁾ hebben bij hun experimenten aan zeven eenkristallen de volgende gemiddelde splitsingen gevonden: $0,167$ cm⁻¹, $0,170$ cm⁻¹, $0,174$ cm⁻¹, $0,175$ cm⁻¹, $0,177$ cm⁻¹, $0,181$ cm⁻¹ en $0,183$ cm⁻¹, overeenkomend met *b/C* waarden, die variëren van $0,69 \cdot 10^6$ Oe² tot $0,82 \cdot 10^6$ Oe². In dit licht bezien is aan de waarschijnlijke verdeling, die S t e e n l a n d c.s. ³¹⁶⁾ geven voor de chroomionen, 32% met de splitsing van $0,27$ cm⁻¹, 42% met die van $0,15$ cm⁻¹ en 26% met

die van $0,035 \text{ cm}^{-1}$, een slechts zeer betrekkelijke waarde toe te kennen.

Van het chromammoniumaluin zijn lang niet zoveel experimentele gegevens beschikbaar als van het kaliumaluin. Waarschijnlijk vindt dit zijn oorzaak in het feit, dat deze kristallen breken bij het passeren van het overgangspunt. Starr³¹⁷⁾ geeft een onwaarschijnlijk grote waarde van b/C : $2,68 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$.

Ook het chrommethylaminealuin vertoont een overgang bij ongeveer 160°K (Baker³¹⁸⁾) waarbij de kubische symmetrie verdwijnt en een tetragonale symmetrie verschijnt. Baker vindt bij een onderzoek van de paramagnetische resonantie bij 90°K een splitsing van $0,178 \text{ cm}^{-1}$. De soortelijke warmte metingen van Kapadnis³¹⁹⁾ geven een kwadratisch gemiddelde van de splitsing van $0,19 \text{ cm}^{-1}$.

Of ook in de verdunningen van deze zouten, waarbij een aantal chromionen vervangen zijn door aluminiumionen, overgangen in de kristalstructuren optreden, is niet bekend. Wel is gebleken, dat de splitsing van de onderste energieniveaux van de verdunningsgraad afhankelijk is. Van der Marel³²⁰⁾ geeft voor verdunde kaliumchromaluin preparaten: 1 Cr: 20 Al en 1 Cr: 12 Al resp. de b/C -waarden: $0,91 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$ en $0,92 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$. Dit waren preparaten uit de zelfde oplossing, waaruit onze preparaten gekristalliseerd waren. Gewezen mag nog worden op het feit, dat het verband, tussen de mengverhouding van chroom- en aluminiumionen in de oplossing en de daaruit gekristalliseerde kristallen niet eenvoudig is. Met dank hebben wij dan ook gebruik gemaakt van de door Van der Marel bepaalde verdunningsgraden.

De dispersiemetingen.

Kaliumchromaluin, $\text{Cr K}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$.

In de loop van de jaren zijn in het temperatuurgebied van vloeibare waterstof vele malen dispersiemetingen gedaan aan verschillende preparaten, zowel aan poedervormige als aan eenkristallen. Het is niet mogelijk geweest een volledig beeld te verkrijgen van χ' als functie van de frequentie. Dit werd veroorzaakt door veranderingen in het kristal en daarmee in de b/C -waarde die bleken op te treden in de loop van de tijd. Waarschijnlijk hangen deze veranderingen samen met dehydratie van het kristal, hoewel dit niet aan de kristallen zelf te zien is. Als voorbeeld hiervan zijn voor twee eenkristallen de b/C -waarden getabelleerd, zoals ze in de loop van de tijd aan deze kristal-

len gemeten zijn. De kristallen zijn gegroeid uit een oplossing die in een kelder van het laboratorium was geplaatst en daar enige maanden heeft gestaan. Een van de kristallen werd zodanig geslepen, dat de (100)-as evenwijdig was aan het hoogfrequente magnetische veld in de spoel. Voor het andere kristal was dit de (111)-as of lichaamsdiagonaal van de elementaire cel. Om de kristallen werd parafine gegoten, enerzijds om beweging onmogelijk te maken, anderzijds om ze van de buitenlucht af te sluiten en zodoende dehydratie tegen te gaan.

Tabel III-2

d a t u m	b/C-waarden in 10^6 Oe^2	
	(100)	(111)
juni 1956	0,64	0,64
nov/dec 1958	0,69	-
febr. 1959	-	0,73
mei 1959	0,79	0,79

Verandering van de b/C-waarden in twee éénkristallen van kalium-chroomaluin in de loop van de tijd.

Ook aan enige poedervormige preparaten is dit verschijnsel gemeten. Hierbij bleek dat, zodra de kristallen witte puntjes gingen vertonen de b/C-waarde snel toenam, tot zelfs deze waarde niet meer te definiëren was, daar χ' als functie van het veld niet meer met een (1-F)-curve was te beschrijven. De hoogste b/C-waarde die gemeten is, was $0,82 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$. De waarde $0,69 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$, komt het meest voor. Het resultaat van deze metingen is geweest, dat de door D e V r i j e r gemeten anisotropie van het relaxatieverschijnsel door onze metingen niet bevestigd is. De twee eenkristallen gaven volkomen gelijke resultaten. Overigens deden zich de zelfde verschijnselen voor als D e V r i j e r beschreven heeft. Bij frequenties hoger dan 1 MHz in statische velden beneden 1000 Oe zakt χ' onder de (1-F)-waarde. Bij grotere velden wordt de (1-F)-waarde weer benaderd. (fig. III-17).

Dit z.g. derde relaxatie effect is onafhankelijk van de temperatuur. In verband met de resultaten aan de andere zouten in deze chroomaluin-groep wordt er hier nog op gewezen, dat χ'/χ_0 als functie van het veld een monotoon dalende functie is.

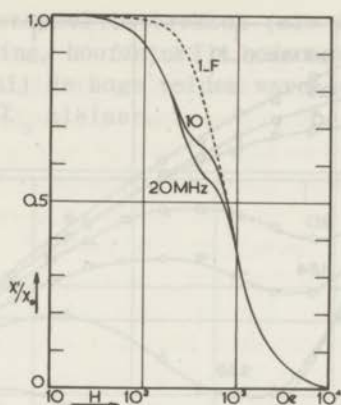


Fig. III-17

χ'/χ_0 als functie van het veld voor 10 en 20 MHz, in twee éénkristallen (100) en (111) van $\text{Cr K}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$; $T = 20,5^\circ\text{K}$.

Ammoniumchromaluin, $\text{Cr}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

De metingen aan het ammoniumaluin zijn aan verschillende preparaten uitgevoerd. Zoals reeds werd opgemerkt, breekt het kristal bij het passeren van het overgangspunt. Wanneer dit enigemaal gebeurd is, houdt men een vaal violet gekleurd poeder over. Hoewel de magnetische eigenschappen nog niet veranderd waren, leek het ons toch beter het preparaat dan te verwisselen.

De resultaten zijn in fig. III-18 en III-19 samengevat. Ook hier treedt dispersie op bij frequenties van ongeveer 1 MHz en bij betrekkelijk lage statische magneetvelden. In tegenstelling met het kaliumaluin vertonen de χ' -curven een maximum. De b/C -waarde, zoals die volgt uit de metingen bij lage frequenties bedraagt $1,36 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$. Dit komt overeen met een elektrische splitsing van $0,24 \text{ cm}^{-1}$. Vergelijking met de door *Blaney* opgegeven waarden (Tabel III-1) leidt tot de conclusie dat er zich een zeer klein percentage chromionen in de toestand met de grotere splitsing kan bevinden. Evenals door *De Vrijer* en *Gorter* in het kaliumaluin is gevonden, blijkt het relaxatieverschijnsel naar hogere frequenties te verschuiven naarmate het statische veld groter wordt. Het bestreken frequentiegebied is evenwel te klein om een goed overzicht van het verloop van het relaxatieverschijnsel als functie van het veld te verkrijgen. Evenmin is te beslissen, welk gedeelte van χ_{ad} uiteindelijk bij het proces betrokken is.

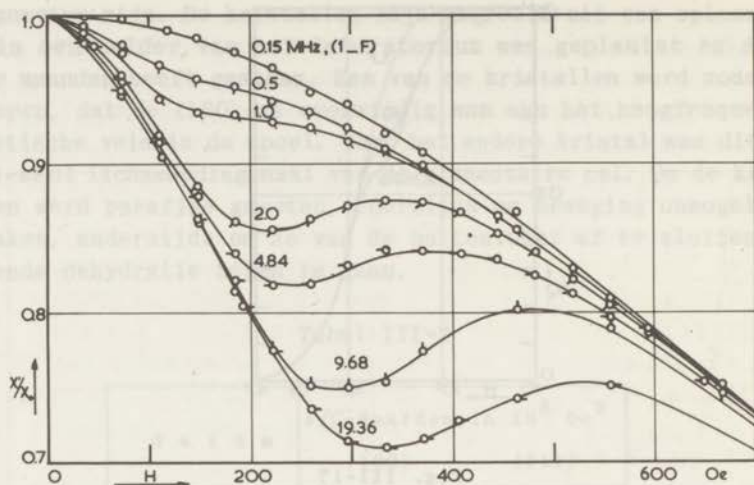


Fig. III-18

χ' / χ_0 als functie van het veld bij enige frequenties in $\text{Cr NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$; $T = 20,5^\circ \text{K}$.

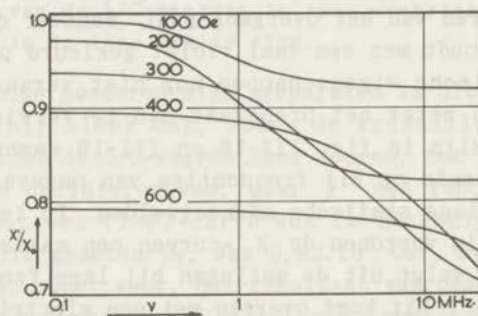


Fig. III-19

χ' / χ_0 als functie van de frequentie bij enige velden in $\text{Cr NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$; $T = 20,5^\circ \text{K}$.

Verdund kaliumchromaluin, $\text{Cr}(\text{Al})_n(\text{K})_{n+1}(\text{SO}_4)_{2(n+1)} \cdot 12(n+1) \text{H}_2\text{O}$.

Van de verdunde chromalunien is het 1 Cr:20 Al-preparaat het beste onderzocht. De metingen zijn weergegeven in fig. III-20. De gegeven krommen van χ' / χ_0 bij de laagste frequenties: 0,1 MHz en 0,5 MHz moeten daarbij met de nodige reserve beschouwd worden. De frequentieveranderingen die verkregen werden door het preparaat

in en uit de meetspoel te trekken (zie de beschrijving van de dispersieopstelling, hoofdstuk II) bedroegen bij deze frequenties maximaal 5 Hz. Bij de hoge velden waren de veranderingen in de verhouding χ'/χ_0 kleiner.

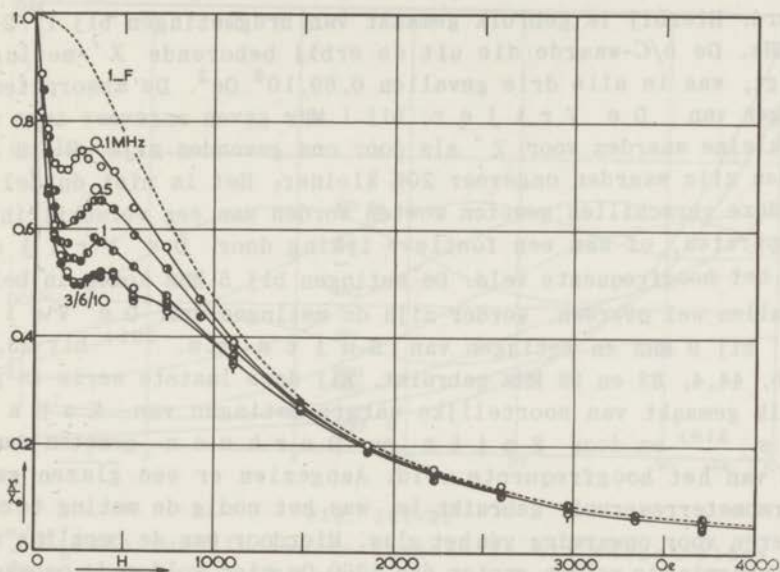


Fig. III-20

χ'/χ_0 als functie van het veld bij enige frequenties in verdund $\text{Cr-K}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, 1 Cr:20 Al; $T = 20,5^\circ\text{K}$.

In fig. III-20 is te zien dat ook in het verdunde preparaat overeenkomstige processen als in de onverdunde preparaten optreden. Deze processen vinden nu bij veel lagere frequenties plaats. De relaxatietijd of -tijden lijken een factor 10^2 of meer groter te zijn dan de overeenkomstige processen in het onverdunde ammoniumaluin waarmee deze metingen wat de vorm van χ'/χ_0 betreft het best vergeleken kunnen worden. Ook is duidelijk te zien dat, behalve voor de laagste statische velden een nieuwe stationnaire waarde van χ' bereikt wordt. In grote statische velden wordt de waarde $(0,9 \pm 0,1) \frac{\chi_{\text{ad}}}{\chi_0}$ benaderd. De b/C -waarde behorende bij χ_{ad} bedroeg: $0,9 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$.

De absorptiemetingen

Kaliumchroomaluin, $\text{Cr K}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

Hoewel het, gezien de veranderlijke b/C -waarde, gevaarlijk lijkt om metingen aan preparaten van verschillende herkomst en ouderdom aan elkaar aan te passen is dit in fig. III-21 toch gebeurd. Hierbij is gebruik gemaakt van brugmetingen bij 1, 2 en 5 MHz. De b/C -waarde die uit de erbij behorende χ' -metingen volgt, was in alle drie gevallen $0.69 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$. De absorptiemetingen van De Vrijer bij 1 MHz gaven ongeveer twee maal zo kleine waarden voor χ'' als door ons gevonden zijn. Bij 2 MHz waren zijn waarden ongeveer 20% kleiner. Het is niet duidelijk of deze verschillen geweten moeten worden aan een verschil in de preparaten, of aan een foutieve ijking door De Vrijer van het hoogfrequente veld. De metingen bij 5 MHz komen in beide gevallen wel overeen. Verder zijn de metingen van De Vrijer bij 9 MHz en metingen van Smits c.s.³⁰¹⁾ bij 23,1, 35,9, 44,4, 83 en 98 MHz gebruikt. Bij deze laatste serie is gebruik gemaakt van soortelijke warmte metingen van Kapadnis³¹⁹⁾ en door Smits en Derksen gemeten waarden van het hoogfrequente veld. Aangezien er een glazen gas-thermometerreservoir gebruikt is, was het nodig de meting te corrigeren voor opwarming van het glas. Hierdoor was de bepaling van de opwarming in velden groter dan 1200 Oe niet voldoende nauwkeurig om deze in fig. III-21 weer te geven. Ook de nauwkeurigheid van χ''/χ_0 in lagere velden wordt hierdoor ongunstig beïnvloed. De nauwkeurigheid wordt geschat op ongeveer $5 \cdot 10^{-3}$. χ_0 . Tengevolge van een onzekere veldijking moet ook hier de nauwkeurigheid op 5% gesteld worden. Uit de metingen zonder uitwendig veld, volgt voor de karakteristieke tijd; $\rho' = \chi''/\chi_0 \nu$

$$\rho' = (1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-9} \text{ s.}$$

In grote velden treedt bij 1 en 2 MHz nog absorptie tengevolge van spin-roosterrelaxatie op. Een schatting van de waarde van de spin-roosterrelaxatietijd geeft bij 1000 Oe en $20,5^\circ \text{K}$:

$$\rho_r = (1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \text{ s.}$$

De nauwkeurigheid van de metingen liet niet toe er de veldafhankelijkheid van te bepalen; waarschijnlijk neemt ρ_r nog iets toe naar grotere velden. Bij 1 en 2 MHz trad nog een absorptie op die waarschijnlijk niet van magnetische oorsprong was. Deze ab-

sorptie werd veldonafhankelijk verondersteld en werd van de effecten afgetrokken. De correctie in χ''/χ_0 bedroeg bij 1 MHz $4,4 \cdot 10^{-3} \cdot \chi_0$ en bij 2 MHz $1,2 \cdot 10^{-3} \cdot \chi_0$. Naast de genoemde relaxatieverschijnselen, die in fig. III-21 respectievelijk de oor-

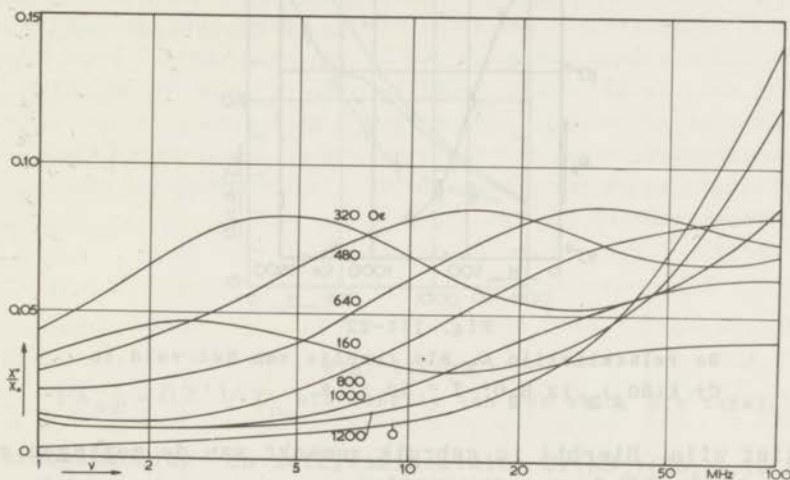


Fig. III-21

χ''/χ_0 als functie van de frequentie bij enige velden in $\text{Cr K}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$; $T = 20,5^\circ \text{K}$.

zaak zijn van de snelle stijging van χ''/χ_0 in lage velden bij de hogere frequenties en de flauwe stijging naar lagere frequenties van de χ''/χ_0 -krommen bij de hoogste veldwaarden, wordt de rest van de figuur beheerst door de door G o r t e r en D e V r i j e r gevonden absorptie ten gevolge van het eerder genoemde derde relaxatieverschijnsel.

Hoewel er aanwijzingen zijn volgens nog ongepubliceerde metingen van L o c h e r bij 400 MHz, dat het relaxatieproces daar nog niet geheel verdwenen is, speelt het gehele proces zich voornamelijk af binnen de fig. III-21 bestreken frequentie- en veldgebieden. De absorptiemaxima verschuiven als functie van het veld tot ongeveer 800 Oe naar hogere frequenties. Bij hogere veldwaarden worden de maxima snel lager, maar de top verschuift vrijwel niet meer. Dit wordt duidelijk geïllustreerd in fig. III-22, waar de relaxatietijd van het proces als functie van het veld gegeven is. ρ_3 is daarbij gedefinieerd als de reciproke waarde van de frequentie waar de absorptie maximaal is, aangenomen dat de absorptie tengevolge van de verschillende processen ad-

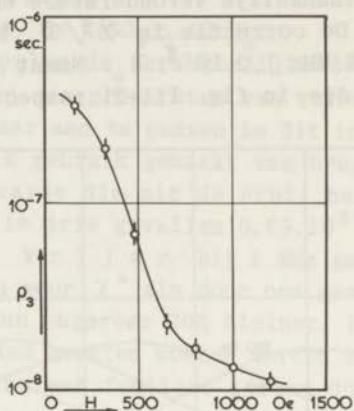


Fig. III-22

De relaxatietijd ρ_3 als functie van het veld in
 $\text{Cr K}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$; $T = 20,5^\circ \text{K}$.

ditief zijn. Hierbij is gebruik gemaakt van de metingen van L o c h e r bij hogere frequenties.

Ter controle van de mogelijkheid om de metingen aan verschillende preparaten aan elkaar aan te passen is een ruwe schatting gemaakt van het gedeelte van χ_{ad}' dat bij het proces betrokken is. Daartoe zijn de oppervlakken bepaald van de desbetreffende absorptiegebieden, weer van de veronderstelling uitgaande dat de relaxaties onafhankelijk van elkaar zijn. Volgens de Kramers-Kronig relaties (I(1-15)) geldt dan:

$$\frac{\Delta \chi'}{\chi_0} = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \chi'' / \chi_0 d(\log \nu)$$

In figuur III-23 is uitgezet χ_{ad}' / χ_0 met een b/C -waarde van $0,69 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$ en gestreept $(\chi_{ad} - \Delta \chi') / \chi_0$. Ter vergelijking is tevens nog een χ' / χ_0 -meting bij 19,36 MHz in de figuur opgenomen. In lage velden is de overeenstemming tussen de uit de absorptiegrafieken bepaalde punten en de gemeten χ' / χ_0 -kromme zeer goed te noemen. Wel dient nog opgemerkt te worden, dat de getekende kromme $(\chi_{ad} - \Delta \chi') / \chi_0$ een fictieve kromme is, overeenkomend met χ' / χ_0 gemeten bij een frequentie van ca. 500 MHz, als het gewone spin-spinrelaxatieeffect niet geweest was, daar ten gevolge van de dispersie behorend bij dit laatste effect de werkelijke vorm van de χ' / χ_0 -kromme bij deze frequentie geheel zal verschillen van de in fig. III-23 gegeven kromme.

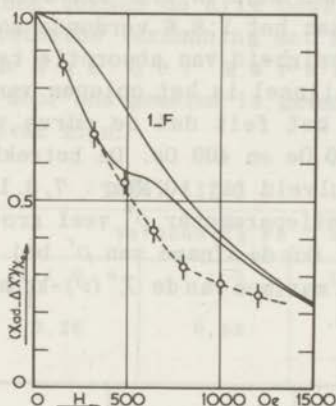


Fig. III-23

$(\chi_{ad} - \Delta\chi')/\chi_o$ als functie van het veld. Zie tekst.

Chroomammonium- en methylaminealuin. $\text{Cr}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{NH}_3)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Van deze zouten zijn geen betrouwbare absolute absorptiemetingen beschikbaar. De metingen van S m i t s en D e r k s e n l.c. tussen 10 en 100 MHz maken het niettemin toch mogelijk in een beperkt veldgebied een schatting te maken van de relaxatietijden van het derde relaxatieverschijnsel. Voor het ammoniumaluin zijn deze ongeveer tweemaal zo klein als de relaxatietijden in overeenkomstige velden tussen 200 en 1000 Oe in het kaliumaluin. In het methylaminealuin zijn de relaxatietijden 2,5 maal zo klein in overeenkomstige velden. In dit zout treedt ook bij velden groter dan 1000 Oe nog een absorptieverschijnsel op dat naarmate het veld groter wordt juist naar lagere frequenties schuift.

Verdund chroomkaliumaluin. $\text{Cr}(\text{Al})_n(\text{K})_{n+1}(\text{SO}_4)_{2(n+1)} \cdot 12(n+1) \text{H}_2\text{O}$

Van drie preparaten, te weten, met verdunning 1:8,6, 1:12 en 1:20 chromionen op aluminiumionen, zijn absorptiemetingen uitgevoerd tussen 10 en 100 MHz met behulp van de calorimetermethode. Dit frequentiegebied ligt net tussen de frequenties waar de verschillende relaxaties optreden. De brugmethode, die meer informatie had kunnen opleveren bij lagere frequenties, bleek te ongevoelig te zijn voor deze zwakke preparaten. De resultaten zijn dan ook weinig interessant. Als typisch voor de metingen

aan de drie verdunningen zijn in fig. III-24 de resultaten gegeven van de metingen aan het 1:8,6 verdunde zout. Het enige dat nog wijst op de aanwezigheid van absorptie ten gevolge van het derde relaxatieverschijnsel is het oplopen van χ''/χ_0 naar lagere frequenties en het feit dat de curve voor 200 Oe lager ligt, dan die voor 300 Oe en 400 Oe. De betrekkelijk hoge waarde van χ''/χ_0 in het nulveld bij 10 MHz $\approx 7,8 \cdot 10^{-9}$ s, wijst er op dat de spin-spinrelaxatieparameter ρ' veel groter is dan bij het geconcentreerde zout. Ook de afname van ρ' bij hogere frequenties doet vermoeden dat het maximum van de $\chi''(\nu)$ -kromme naar lagere frequentie verschoven is.

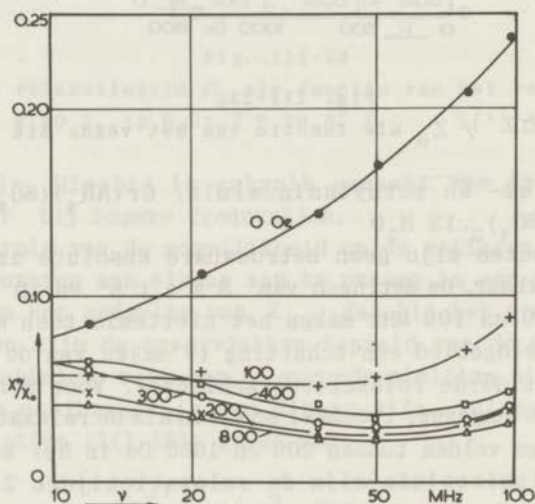


Fig. III-24

χ''/χ_0 als functie van de frequentie bij enige velden in verdund $\text{Cr K}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, 1 Cr: 8,6 Al; $T = 20,5^\circ\text{K}$.

par. 3. IJzer-ammoniumalun. $\text{Fe NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

Het driewaardige ijzerion heeft een grondtoestand $6S_{5/2}$. De g -waarde is isotroop en gelijk aan 2. In een kubisch veld wordt het laagste niveau opgesplitst in een quartet en een doublet, met een onderlinge afstand van enkele tienden cm^{-1} . Is er een trigonale component in het elektrische kristalveld aanwezig, dan

splitst het kwartet zich verder op in twee Kramersdoubletten. De onderlinge afstanden tussen de drie doubletten blijken vrij sterk van een magnetische verdunning met aluminiumionen af te hangen. Metingen van Van der Marel³²²⁾ aan de zelfde preparaten waaraan door ons gemeten is, geven b/C -waarden, die in tabel III-3 samengevat zijn.

Tabel III-3

	Verhouding Fe : Al - ionen			
	1 : 0	1 : 3	1 : 18	1 : 61
$b/C (10^6 \text{ Oe}^2)$	0,26	0,53	0,28	0,23 0,19

b/C -waarden volgens Van der Marel van ijzerammonium-aluin en met aluminiumammonium aluin verdunde preparaten. De twee waarden bij de verhouding 1:61 betreffen een poeder ($0,23 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$) en een polykristal ($0,19 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$).

Opvallend in deze tabel is de sterke toename van de b/C -waarde in het 1:3 verdunde zout. Waarschijnlijk wordt dit veroorzaakt door inwendige spanningen in het kristal ten gevolge van de vreemde aluminiumionen en daardoor veroorzaakte vervorming van de wateroctaeders.

De bijdrage van de magnetische wisselwerking tot b/C in het onverdunde zout bedraagt volgens formule I(6-8): $0,100 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$, overeenkomend met een inwendig veld: $H_{\text{dip}} = 450 \text{ Oe}$. Er zijn nooit aanwijzingen gevonden van exchange-effecten van betekenis. De rest van b/C zal dus veroorzaakt worden door elektrische splitsingen.

Dispersiemetingen.

Om te zien of ook in verdunde ijzeraluinpreparaten een relaxatie-effect analoog aan dat in de chroomaluninen zou optreden, werd een aantal verdunde preparaten aan een dispersieonderzoek onderworpen. In het geconcentreerde, noch in het 1:3 met aluminium verdunde preparaat werd enige dispersie gevonden. Tot de hoogste frequenties werden (1-F)-krommen gemeten. De b/C -waarden waren resp. $0,27 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$ voor het geconcentreerde zout en $0,45 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$ voor het 1:3 verdunde zout. Deze laatste waarde verschilt vrij veel van de waarde die Van der Marel aan een preparaat uit de zelfde oplossing heeft gemeten (zie tabel III-3).

Bij de sterkere verdunningen: 1:18, fig. III-25 en 1:61, fig. III-26, blijken inderdaad de zelfde soort relaxatieprocessen op

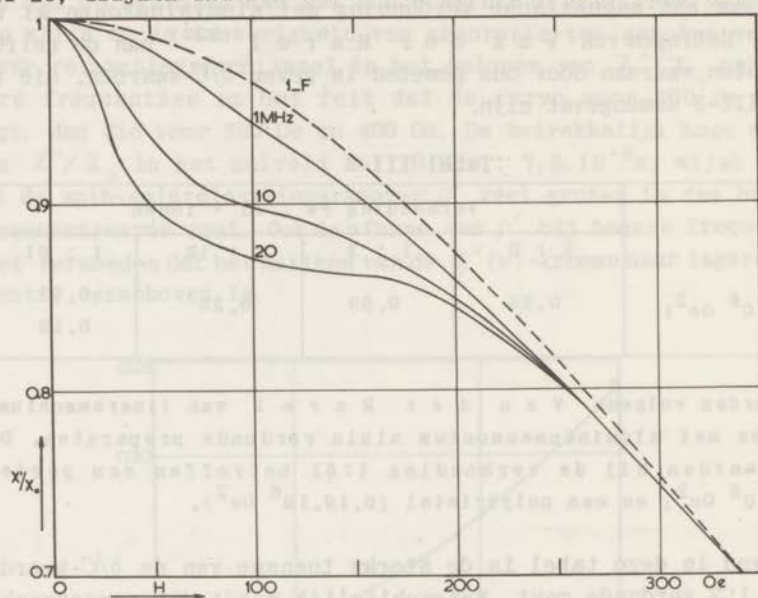


Fig. III-25

χ' / χ_0 als functie van het veld bij enige frequenties in verdund $\text{Fe NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, 1 Fe: 18 Al; $T = 20,5^\circ \text{K}$.

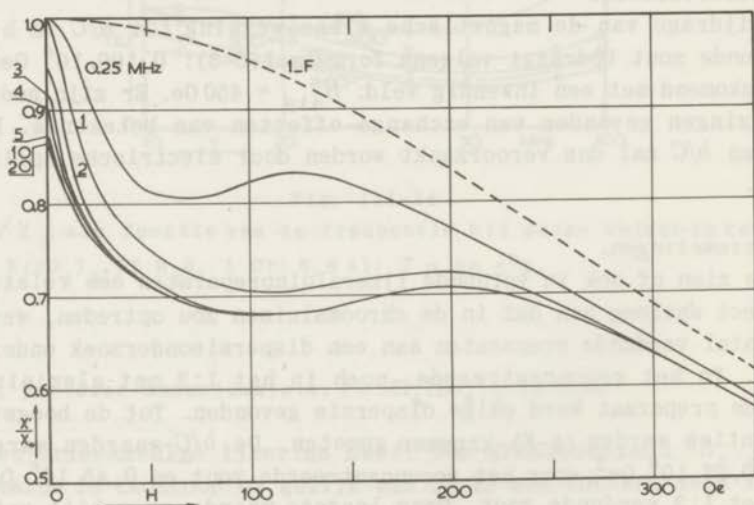


Fig. III-26

χ' / χ_0 als functie van het veld bij enige frequenties in verdund $\text{Fe NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, 1 Fe: 61 Al; $T = 20,5^\circ \text{K}$.

te treden als in de chroomaluinen. De $(1-F)$ -krommen, die gestipeld zijn weergegeven zijn berekend met b/C gelijk aan $0,28 \cdot 10^6$ Oe² voor het 1:18 preparaat en $0,20 \cdot 10^6$ Oe² voor het 1:61 preparaat. Bij dit laatste preparaat treedt ook dispersie zonder uitwendig veld op. De susceptibiliteit in het nulveld zakt 14% in het frequentieinterval van 1-10 MHz. Bij de hoogste frequenties treedt in velden groter dan 100 Oe in dit laatste zout geen dispersie meer op. De susceptibiliteit is in velden tussen 100 en 300 Oe dan op ongeveer $0,7 \chi_0$ gezakt. Evenals in het verdunde chroomaluin hebbende de χ' -curven een maximum. In het 1:18 verdunde preparaat daarentegen niet.

par. 4. Mangaanammonium-tuttonzout. $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$

Het mangaanammonium-tuttonzout is zowel met de brugopstelling als met de calorimetrische opstelling onderzocht. De χ' -metingen gaven een normaal verloop volgens een $(1-F)$ -curve te zien. De gemeten b/C -waarde bedroeg $0,64 \cdot 10^6$ Oe². Er zijn ook aan dit zout in de loop van de tijd, door de verschillende onderzoekers zeer uiteenlopende waarden van b/C opgegeven, variërend van $0,46 \cdot 10^6$ Oe² tot $0,75 \cdot 10^6$ Oe². Het is niet duidelijk hoe dit verklaard kan worden. Het zout is behoorlijk stabiel. Metingen aan een preparaat met de tussentijd van een jaar gaven geen verschil in de b/C -waarde. Ook preparaten van verschillende herkomst bleken in dit opzicht niet te verschillen.

De soortelijke warmte van het spin-systeem bestaat uit bijdragen van het elektrische kristalveld, hyperfijnstructuur, dipool-dipoolwisselwerking en exchange-wisselwerking. Het elektrische kristalveld splitst het ${}^6S_{5/2}$ -grondniveau in drie Kramers-dubletten ($S = 5/2$, $g = 2$). De onderlinge afstand bedraagt niet meer dan enkele hondersten cm^{-1} . B l e a n e y en I n g r a m ³²³⁾ geven voor de gezamenlijke bijdrage van kristalveldsplitsing en hyperfijnstructuur tot b/C in verdunde zouten $0,30 \cdot 10^6$ Oe². Zij concluderen daarbij, dat het onderste dublet dat met $S = \pm 1/2$ is. M i e d e m a ³²⁴⁾ en D u r i e u x ³²⁵⁾ hebben aanwijzingen gevonden dat in het onverdunde zout juist het $S = \pm 5/2$ dublet onder ligt. Gezien de bij andere zouten gevonden veranderingen in het kristalveld, die bij verdunningen optreden heeft het weinig zin, om de verschillende bijdragen tot de soortelijke warmte van het spin-systeem in het onverdunde zout met behulp van de getallen van B l e a n e y en I n

gram nader te specificeren. Berekening van het inwendige dipoolveld, volgens de betrekking I(6-8), geeft voor de bijdrage van de dipool-dipoolwisselwerking tot b/C de waarde: $0,21 \cdot 10^6$ Oe², overeenkomend met $H_{\text{dip}} = 650$ Oe. Waarschijnlijk dragen exchange-wisselwerkingen nog 20 tot 25% tot b/C bij. Voor de elektrische kristalveldsplittings en hyperfijnstructuurbijdrage blijft dan 45 tot 50% over.

De absorptiemetingen.

Gemeten is aan 3,15 g zout. Het gewicht van het kwartsvat was 3,0 g. Het gasvolume was 2,7 cm³. Als waarde van de soortelijke warmte werd gebruikt $4,30 \cdot 10^5$ erg. g⁻¹graad⁻¹. Tot deze waarde werd besloten naar aanleiding van enige zeer voorlopige soortelijke warmtemetingen van S m i t s en D e r k s e n waarbij gemeten was dat de soortelijke warmte van mangaanammonium-tuttonzout zij 20,5°K ongeveer 15% groter was dan die van zinkammonium-tuttonzout waarvan de absolute waarde door H i l l en S m i t h ³¹²⁾ gemeten is. De statische susceptibiliteit per gram is uitgerekend met een magnetonen-getal gelijk aan 5,92 ($S = 5/2$, $g = 2$): $\chi_{\text{og}} = 0,558 \cdot 10^{-4}$ cm³g⁻¹ bij 20,5°K.

In hoeverre de gebruikte waarde van de soortelijke warmte met de werkelijkheid overeenstemt is moeilijk na te gaan. In ieder geval is een goede aansluiting verkregen met de brugmetingen bij lagere frequenties, zoals blijkt uit fig. III-27 en III-28. Het was bij dit zout mogelijk om χ''/χ_{ad} uit te zetten als functie

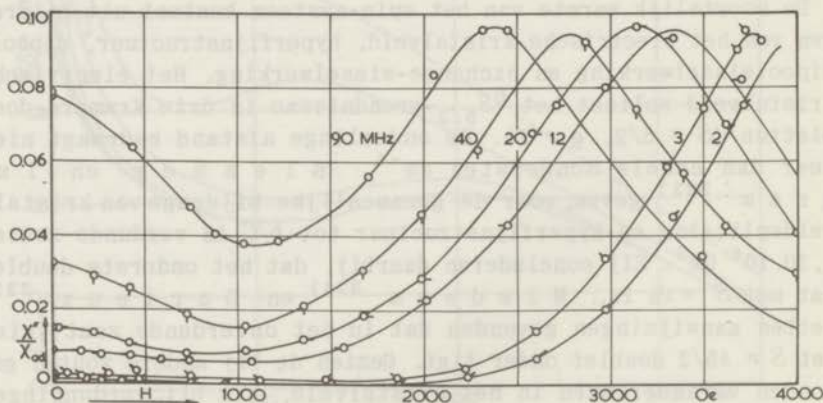


Fig. III-27

χ''/χ_{ad} als functie van het veld bij enige frequenties in $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; $T = 20,5^\circ \text{K}$.

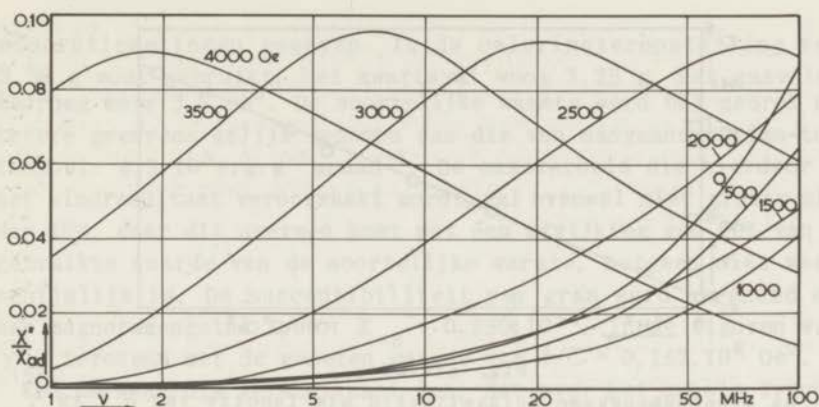


Fig. III-28

χ''/χ_{ad} als functie van de frequentie bij enige velden in $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$; $T = 20,5^\circ K$.

van de frequentie en van het statische veld, omdat ook bij de laagste frequenties nog geen meetbaar effect ten gevolge van spin-roosterrelaxatie gevonden is. Dit betekent dat de spin-roosterrelaxatietijd van de orde van $10^{-3}s$ is, in overeenstemming met de metingen van Bijl³²⁶). Uit de metingen zonder statisch veld volgt voor de spin-spinrelaxatieparameter ρ' :

$$\rho' = (0,80 \pm 0,05) \cdot 10^{-9} \text{ s.}$$

Beschouwt men χ''/χ_{ad} als functie van het veld bij een vaste frequentie, dan daalt deze verhouding in kleine velden vrij snel. De breedte op halve hoogte van deze absorptie in kleine velden is ongeveer 700 Oe, dus vrijwel gelijk aan H_{dip} . Daarnaast treedt dan het absorptieverschijnsel op, dat in fig. III-28 gekenmerkt wordt door het maximum dat bij toenemende waarden van het statische veld naar lagere frequenties verschuift. Het absorptiemaximum heeft in de $\chi''/\chi_{ad}-H$ grafiek (fig. III-27) een halfwaarde breedte, die langzaam toeneemt naar hogere frequenties. De relaxatietijd samenhangend met deze Kronig-Bouwkamprelaxatie, is in fig. III-29, uitgezet tegen een kwadratische veldschaal. De rechte in de figuur wordt gegeven door de vergelijking:

$$\rho(H) = 0,80 \cdot 10^{-9} e^{H^2/2,60 \cdot 10^6} \text{ s. } (H \text{ in Oe}).$$

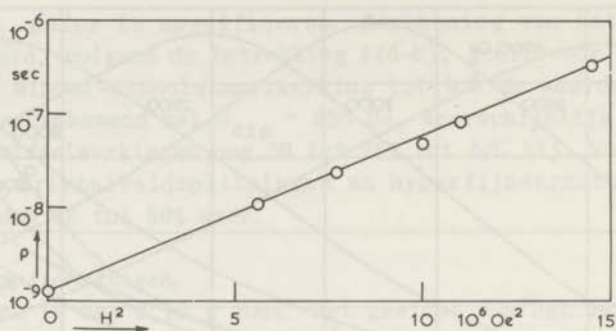


Fig. III-29

De Kronig-Bouwkamp-relaxatietijd als functie van H^2 in $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; $T = 20,5^\circ\text{K}$.

par. 5. Koperammonium-tuttonzout. $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Verbindingen van het tweewaardig koperion met effectieve spin $S = \frac{1}{2}$ vormen een dankbaar object om relaxatie- en resonantiemetingen aan te verrichten. Enerzijds wordt de theoretische behandeling van de resultaten niet bemoeilijkt door het bestaan van kleine elektrische kristalveldsplittings, anderzijds staat een reeks van zouten ter beschikking, waarin exchange- en magnetische wisselwerkingen zeer uiteenlopende waarden hebben. Een nadeel is, dat het baanmoment ten gevolge van de sterke spinbaankoppeling, niet geheel onderdrukt is, waardoor de g -waarde niet gelijk is aan 2 en een vrij grote anisotropie kan optreden. Ook de kernspin, voor beide voorkomende koperisotopen met een moment $I = 3/2$, kan soms een eenvoudige verklaring van de gevonden meetresultaten in de weg staan.

Benzie, Cooke en Whitley³²⁷⁾ geven voor het koperammonium-tuttonzout de volgende specificatie van de bijdrage tot b/C : dipool-dipoolwisselwerking, b_{dip}/C : $0,023 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$, exchange b_{ex}/C : $0,105 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$ en hyperfijnstructuur $b_{\text{h.f.s.}}/C$: $0,022 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$. De totale b/C -waarde bedraagt volgens hun opgave: $0,150 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$. De gemiddelde g -waarde kan op 2,2 gesteld worden. Uit eigen χ' -metingen werd $b/C = (0,152 \pm 0,005) \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$ gevonden.

De absorptiemetingen.

In fig. III-30 en III-31 zijn de bewerkte resultaten van de

absorptiemetingen gegeven. In de calorimeteropstelling werd 3,50 g zout gebruikt. Het kwartsvat woog 3,25 g. Het gasvolume bedroeg weer 2,7 cm³. De soortelijke warmte werd bij gebrek aan betere gegevens gelijk genomen aan die van mangaan ammonium-tuttonzout: $4,3 \cdot 10^5 \text{ erg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{graad}^{-1}$. De onzekerheid die hierdoor in het eindresultaat veroorzaakt wordt, zal evenwel niet groter zijn dan 10%, daar dit overeen komt met een afwijking van 20% van de gebruikte waarde van de soortelijke warmte, hetgeen niet waarschijnlijk is. De susceptibiliteit per gram werd berekend met een magnetonengetal 1,90: $\chi_{\text{og}} = 0,550 \cdot 10^{-4}$. In de figuren werd χ_{ad} berekend met de gemeten waarde van $b/C = 0,152 \cdot 10^6 \text{ Oe}^2$.

Een merkwaardig verschijnsel was, dat over het gehele frequentiegebied, ook bij de 2 MHz meting, een vrijwel met de frequentie evenredige, van het veld onafhankelijke, absorptie gevonden is, die niet optrad bij een meting van de absorptie in grote dwarsvelden bij 12 MHz. Een meting bij 14,5°K vertoonde verhoudingsgewijs een zelfde absorptie. De absorptie kwam overeen met waarde van $\chi''/\chi_{\text{o}} = (5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$, bij beide temperaturen. Deze waarde is onzeker bij de twee hoogste frequenties, omdat hier ook niet-magnetische verliezen in zout en kwarts optreden. De meest voor de hand liggende veronderstelling, dat men hier met spin-roosterrelaxatie te doen heeft, wordt gelogenstraft door het feit dat het effect niet van de temperatuur afhangt en door het feit dat het gemeten Kronig-Bouwkamp-effect bij 2 MHz dan niet in overeenstemming is met de metingen bij hogere frequenties. Trekt men deze veldonafhankelijke absorptie van de gemeten kromme af, dan zijn de resultaten wel met elkaar in overeenstemming, zowel bij lage als bij hoge statische veldwaarden. In verband met deze resultaten mag nog gewezen worden op de grote discrepantie tussen de metingen van D i j k s t r a ³²⁸⁾ en van V o l g e r ³²⁹⁾ aan dit zelfde zout. D i j k s t r a vond bij metingen in evenwijdige velden, bij 77°K een waarde van ρ' in het nulveld van $2 \cdot 10^{-9} \text{ s}$. V o l g e r mat in dwarsvelden bij 2 MHz, $\rho' = 5,7 \cdot 10^{-9} \text{ s}$. Ter vergelijking zou uit onze metingen bij 2 MHz voor ρ' zonder correctie de waarde $4,5 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ volgen, wel gecorrigeerd $1,9 \cdot 10^{-9} \text{ s}$. De laatste waarde wordt ook verkregen uit de calorimetermetingen bij de hogere frequenties, als voor de veldonafhankelijke absorptie gecorrigeerd wordt:

$$\rho' = (1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-9} \text{ s}$$

Van een veld- en temperatuurafhankelijke roosterabsorptie is

bij onze metingen niets gebleken. Dit betekent, dat de spinroosterrelaxatietijd minstens van de orde 10^{-4} s zal zijn. De χ''/χ_{ad} - H -krommen geven in lage velden een iets ander beeld te zien, dan in het magaanammonium-tuttonzout. χ''/χ_{ad} blijft constant. Na dit constante stuk volgt dan, bij hoge frequenties eerder dan bij lage, het absorptiemaximum veroorzaakt door de Kronig-Bouwkamp-relaxatie. De top van het maximum ligt bij $0,300 \chi_{ad}$. De breedte van het absorptiegebied neemt in veldschaal iets naar hogere frequenties toe. (fig. III-30), in frequentie schaal daarentegen neemt de breedte van het absorptiegebied naar lage frequenties toe (fig. III-31). De relaxatietijd is weer tegen een kwadratische veldschaal uitgezet in fig. III-32 en kan worden beschreven met:

$$\rho(H) = (2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-9} e^{H^2/0,74 \cdot 10^6} \quad (H \text{ in Oe})$$

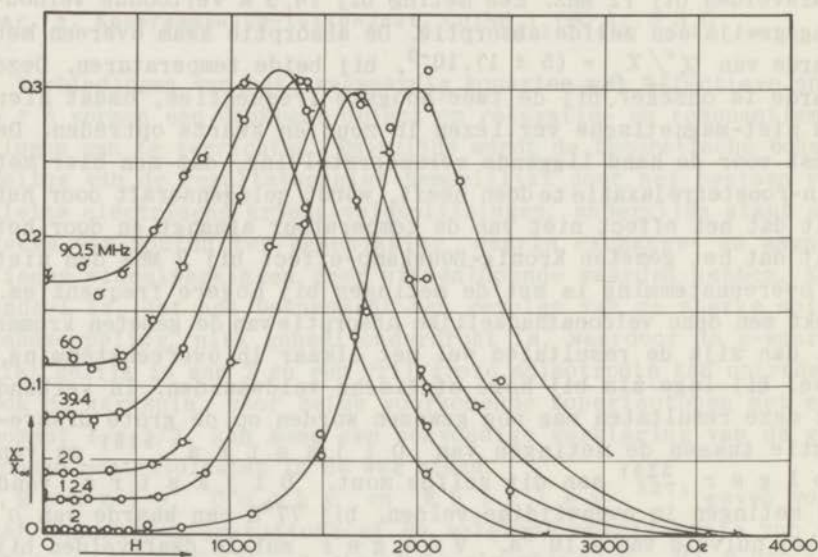


Fig. III-30

χ''/χ_{ad} als functie van het veld bij enige frequenties in $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; $T = 20,5^\circ\text{K}$.

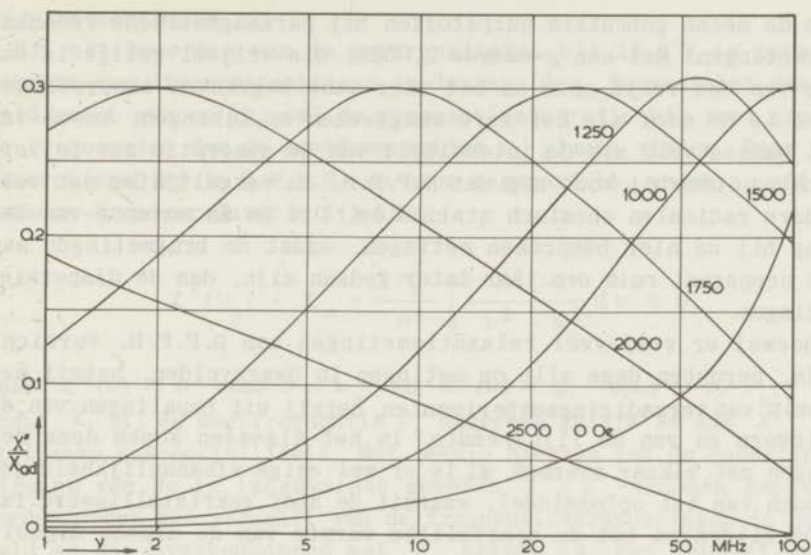


Fig. III-31

χ''/χ_{ad} als functie van de frequentie bij enige velden in $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; $T = 20,5^\circ\text{K}$.

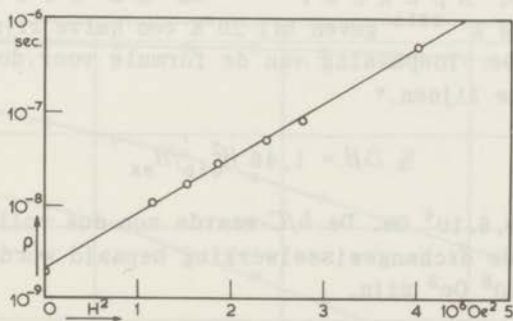


Fig. III-32

De Krönig-Bouwkamp relaxatietijd als functie van H^2 in $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; $T = 20,5^\circ\text{K}$.

par. 6. D.P.P.H.

Het vrije radicaal 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, met zijn door exchange sterk versmalde resonantieabsorptie-lijn is één

van de meest gebruikte hulpstoffen bij paramagnetische resonantiemetingen. Met een g -waarde 2,0035, die vrijwel gelijk is aan die van een vrije spin en het zeer nauw begrensde absorptiegebied is de stof als het ware aangewezen om ijkingen, zowel van het magneetveld als de intensiteit van de absorptie mee te verrichten. Daarbij komt nog dat D.P.P.H. in vergelijking met vele andere radicalen chemisch stabiel is. Dit is in zoverre van belang bij de hier besproken metingen, omdat de brugmetingen aan het preparaat ruim een jaar later gedaan zijn, dan de dispersiemetingen.

Hoewel er vrij veel relaxatiemetingen aan D.P.P.H. verricht zijn, berusten deze alle op metingen in dwarsvelden, hetzij met behulp van verzadigingsexperimenten, hetzij uit bepalingen van de lijnvorm en van de lijnbreedte. In het algemeen komen deze metingen met elkaar overeen, al is er wel enige afhankelijkheid gevonden van het oplosmiddel, waaruit de stof gekristalliseerd is.

De bijdragen tot de soortelijke warmte van de dipool-dipool- en exchangewisselwerking kunnen slechts geschat worden. Uit de dichtheid van de stof: $1,35 \text{ g cm}^{-3}$ en formule I(6-8), waarbij $2 \sum_i r_{ij}^{-6} = 15 n^2$ genomen is (n is 't aantal ionen per cm) vindt men: $H_{\text{dip}}^2 = 1,6 \cdot 10^4 \text{ Oe}^2$. De resonantie-lijnbreedte wordt nogal verschillend opgegeven blijkt van de temperatuur af te hangen. Singer en Spencer³³⁰⁾ en De Wolf en Van Itterbeek³³¹⁾ geven bij 20°K een halve lijnbreedte gelijk aan $2,7 \text{ Oe}$. Toepassing van de formule voor door exchange sterk versmalde lijnen,*

$$\frac{1}{2} \Delta H = 1,46 \frac{H_{\text{dip}}^2}{H_{\text{ex}}}$$

geeft: $H_{\text{ex}} \approx 0,8 \cdot 10^4 \text{ Oe}$. De b/C -waarde zou dus volledig door de bijdrage van de exchangewisselwerking bepaald worden en van de orde van $0,6 \cdot 10^8 \text{ Oe}^2$ zijn.

* De gegeven formule luidt anders dan de bekende betrekking van Anderson en Weiss³³³⁾: $\frac{1}{2} \Delta H = 10 \frac{H_{\text{p}}^2}{3 H_{\text{e}}}$, waarin H_{p} en H_{e} wel voor de dipool-dipoolwisselwerking en exchange karakteristieke velden zijn, maar, ten gevolge van een andere definitie, verschillen van H_{dip} en H_{ex} . De factor 1,46 geldt slechts voor een poeder van een eenvoudig kubisch kristallijne stof. Het blijkt evenwel dat een betere overeenstemming met experimenteel gevonden lijnbreedtes verkregen wordt door toch de $10/3$ -factor te gebruiken i.p.v. 1,46. Wellicht dat berekening voor andere kristalvormen een betere aansluiting van de theorie aan het experiment geeft.

Dispersiemetingen.

Bij het bewerken van de meetresultaten bij 20,5°K is gebruik gemaakt van dispersiemetingen in dwarsvelden. Wanneer het dwarsveld groot genoeg is, zal de resonantieabsorptie bij veel grotere frequenties dan de meetfrequenties ν_0 plaats vinden. Daar het absorptiegebied in D.P.P.H. zo nauw begrensd is, volgt nu uit de Kramers-Kronig-relaxatie I(1-15a)

$$\chi'(\nu_0) - \chi_0 = \frac{2\nu_0^2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi''(\nu)}{\nu^2 - \nu_0^2} d\nu \approx 0,$$

daar $\chi''(\nu) \approx 0$ voor $\nu = \nu_0$ en $\chi''(\nu) = 0$, voor $\nu \gg \nu_0$. Zodat χ' bij de meetfrequentie ν_0 nagenoeg gelijk is aan χ_0 , de statische susceptibiliteit. Met behulp hiervan kan de onderlinge ligging van de in langsvelden gemeten χ'/χ_0 -krommen bepaald worden omdat het verschil van de frequentieveranderingen in nulveld en die overeenkomend met χ_0 bekend is. Een van het veld onafhankelijke restsusceptibiliteit, zoals in het cobaltammonium-tuttonzout voorkwam, wordt op deze manier niet gedetecteerd. Uit de frequentieveranderingen bij lage frequenties kon echter de gevolgtrekking gemaakt worden dat, zo er een restsusceptibi-

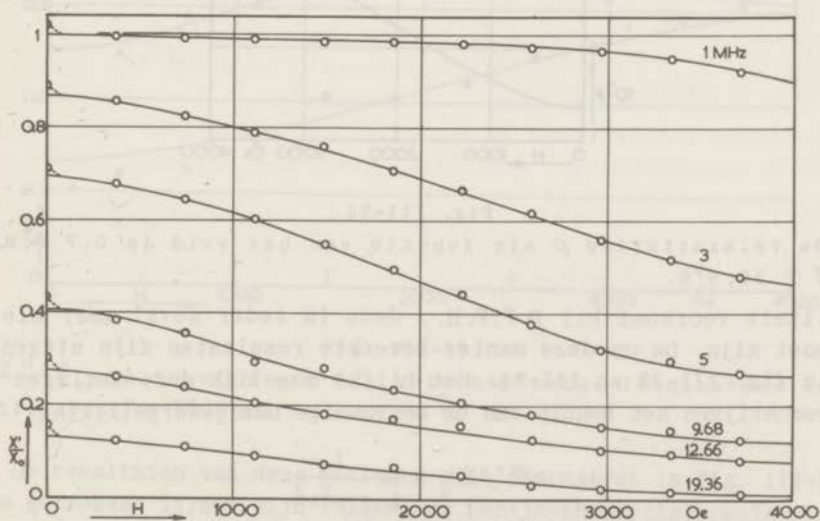


Fig. III-33

χ'/χ_0 als functie van het veld bij enige frequenties in D.P.P.H.; $T = 20,5^\circ\text{K}$.

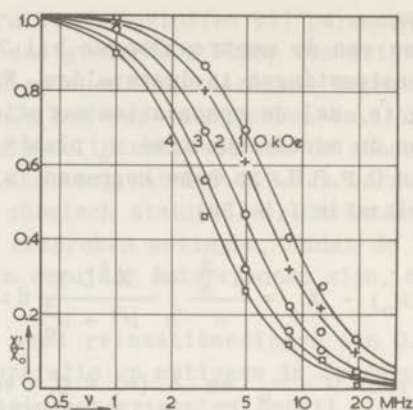


Fig. III-34

χ'/χ_0 als functie van de frequentie bij enige velden in D.P.P.H.; $T = 20,5^\circ\text{K}$.

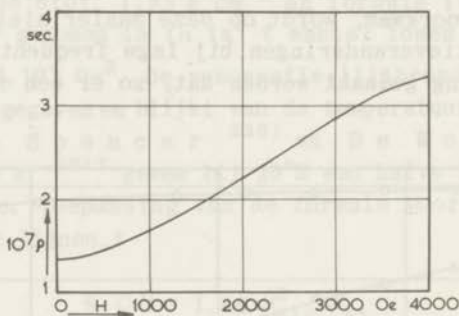


Fig. III-35

De relaxatietijd ρ als functie van het veld in D.P.P.H. $T = 20,5^\circ\text{K}$.

liteit voorkomt bij D.P.P.H., deze in ieder geval zeer klein moet zijn. De op deze manier bewerkte resultaten zijn uitgezet in fig. III-33 en III-34. Het blijkt mogelijk deze metingen te beschrijven met behulp van de eenvoudige Debijevergelijking:

$$\chi'/\chi_0 = \frac{1}{1 + \rho^2\nu^2}$$

waarin de relaxatietijd ρ als functie van het statische veld gegeven is in fig. III-35. De getrokken lijnen in fig. III-34 zijn met deze ρ -waarden berekend.

De kleine plotselinge stijging van de susceptibiliteit in kleine velden is bron geweest van vele speculaties omtrent de oorzaak er van. Het verschijnsel verdwijnt in een veld van enkele oersteds. Wellicht moet het aan een verontreiniging geweten worden.

Er zijn ook nog dispersiemetingen gedaan bij 14,5°K. Deze metingen kwamen binnen de meetnauwkeurigheid overeen met de bovenstaande, met dien verstande, dat de frequentieveranderingen ongeveer een factor 20,5/14,5 groter waren.

Absorptiemetingen.

Toen de brugopstelling in gebruik genomen werd, is het D.P.P.H. als eerste stof doorgemeten. De nauwkeurigheid van de metingen is kleiner dan latere metingen aan andere stoffen, eensdeels door onbekendheid met de nieuwe opstelling, anderdeels omdat later betere hulpapparatuur beschikbaar was.

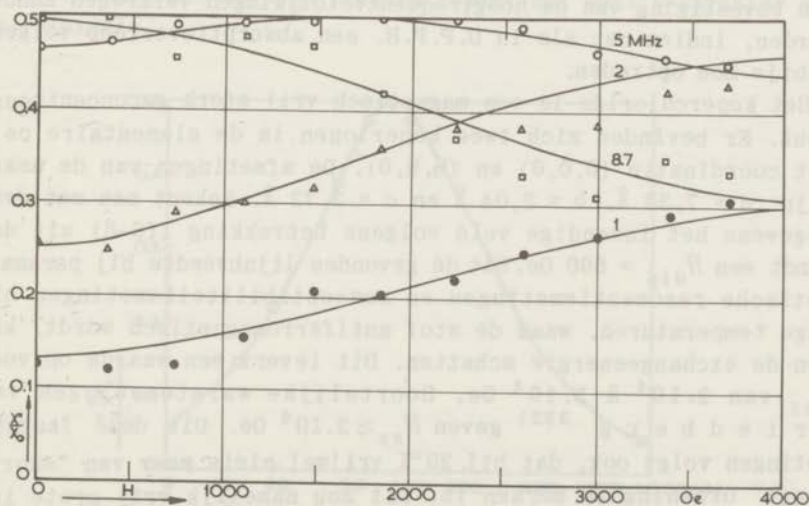


Fig. III-36

χ''/χ' als functie van het veld bij enige frequenties in D.P.P.H.; $T = 20,5^\circ\text{K}$.

De resultaten van deze metingen zijn samengevat in fig. III-36. De getrokken lijnen zijn volgens de Debye-absorptieformule

$$\chi''/\chi' = \frac{\rho\nu}{1 + \rho^2\nu^2}$$

met de ρ -waarden uit fig. III-35 berekend. Hoewel de spreiding van de meetpunten vrij groot is, wordt zowel kwalitatief als kwantitatief een goede overeenstemming gevonden.

Van enig effect in zeer lage velden overeenkomend met het verschijnsel bij de dispersiemetingen is hier niets gevonden. Het is mogelijk dat de nauwkeurigheid hiervoor niet toereikend was.

par. 7. Koperchloride. $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

De meetresultaten van het D.P.P.H. deden vermoeden dat met het koperchloride gelijksoortige resultaten verkregen zouden worden. Uit resonantiemetingen was gebleken dat ook hier een door exchange sterk versmalde resonantielijns optrad. De lijnbreedte kwam overeen met een relaxatietijd van de orde van 10^{-8} s. Het laagfrequente gedeelte van het absorptiegebied zou dan net binnen het meetbereik van de calorimeteropstelling liggen. Er zou een bevestiging van de hoogfrequentveldijkingen verkregen kunnen worden, indien net als in D.P.P.H. een absorptieverloop volgens Debye zou optreden.

Het koperchloride is een magnetisch vrij sterk geconcentreerd zout. Er bevinden zich twee koperionen in de elementaire cel, met coordinatie $(0, 0, 0)$ en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. De afmetingen van de assen zijn: $a = 7,38 \text{ \AA}$, $b = 8,04 \text{ \AA}$ en $c = 3,73 \text{ \AA}$. Rekent men met deze gegevens het inwendige veld volgens betrekking I(6-8) uit dan vindt men $H_{\text{dip}} = 800 \text{ Oe}$. Uit de gevonden lijnbreedte bij paramagnetische resonantiemetingen en susceptibiliteitsmetingen bij lage temperaturen, waar de stof antiferromagnetisch wordt, kan men de exchangeenergie schatten. Dit levert een waarde op voor H_{ex} van $2 \cdot 10^4$ à $5 \cdot 10^4 \text{ Oe}$. Soortelijke warmtemetingen van Friedberg³³²⁾ geven $H_{\text{ex}} \approx 2 \cdot 10^4 \text{ Oe}$. Uit deze laatste metingen volgt ook, dat bij 20°K vrijwel niets meer van "short-range" ordening te merken is. Dit zou namelijk vrij grote invloed kunnen hebben op de waarde van H_{dip} , in verschillende richtingen.

Absorptiemetingen.

Bij deze metingen is gebruik gemaakt van een groter gasreservoir dan bij de andere metingen. Dit werd gedaan om bij het aansmelten van het kwartscapillair aan het reservoir, overmatige verhitting van het preparaat tegen te gaan. Een gevolg was, dat de instelling van thermisch evenwicht in het reservoir zeer

traag was. Ook de benodigde correcties voor de warmtecapaciteit van het met gas gevulde reservoir zijn groter, dan bij de latere metingen met kleinere reservoirs. Gemeten is aan een preparaat van 2,54 g. Het gewicht van het vat bedroeg 12,2 g. De warmtecapaciteit van het gas was bij 20,5°K: $4,10^5 \text{erg. graad}^{-1}$. De soortelijke warmte van koperchloride is door F r i e d b e r g ³³²) gemeten: $5,2 \cdot 10^5 \text{erg. g.}^{-1} \text{graad}^{-1}$.

De meetresultaten zijn uitgezet in fig. III-37. De getrokken lijn is de Debye-kromme:

$$\chi''/\chi_0 = \frac{\rho \nu}{1 + \rho^2 \nu^2}$$

waarin $\rho = 1,20 \cdot 10^{-8} \text{s}$. De absorptie werd binnen de meetnauwkeurigheid constant gemeten tot in de hoogste velden (4500 Oe). De meetpunten bij 400 en 1800 MHz zijn gemeten door L o c h e r en bevestigen aan de hoge frequentiekant het Debye-karakter van de relaxatie.

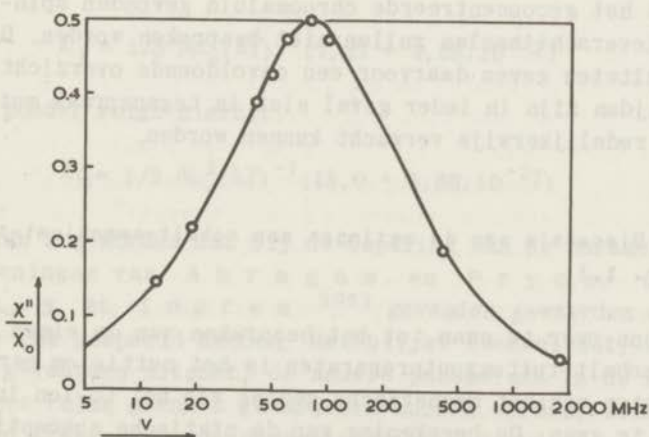


Fig. III-37

χ''/χ_0 als functie van de frequentie gemeten bij $H = 0$ in $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. $T = 20,5^\circ\text{K}$. De punten bij 400 en 1800 MHz zijn gemeten door L o c h e r.

HOOFDSTUK IV

Theoretische discussie van de meetresultaten

Samenvatting.

Achtereenvolgens zullen de belangrijkste meetresultaten besproken worden, in drie groepen ingedeeld:

- 1) de relaxatieverschijnselen in de cobaltzouten,
- 2) de Kronig-Bouwkamp-relaxatieverschijnselen in het koper-ammonium-tuttonzout, het koperchloride en het D.P.P.H. en
- 3) de relaxatieverschijnselen in de chroomaluinen en het verdunde ijzeraluin.

De bij het geconcentreerde chroomaluin gevonden spin-rooster-relaxatieverschijnselen zullen niet besproken worden. De gevonden resultaten geven daarvoor een onvoldoende overzicht. De gemeten tijden zijn in ieder geval niet in tegenspraak met de tijden die redelijkerwijs verwacht kunnen worden.

par. 1. Discussie van de metingen aan cobalt-ammoniumtuttonzout. (III-par. 1.)

Alvorens over te gaan tot het bespreken van de eigen metingen aan de cobalt-tuttonzoutpreparaten is het nuttig om eerst enkele aspecten van het magnetische gedrag van het Co-ion indit zout kort na te gaan. De berekening van de statische susceptibiliteit is pas mogelijk geworden na de kwantitatieve beschouwingen van A b r a g a m en P r y c e ³⁰⁴⁾ over de ligging van de energieniveaux. Geheel bevredigende overeenstemming met de experimentele resultaten van J a c k s o n ³¹¹⁾ (gecorrigeerd door K r i s h n a n, C h a k r a v a r t y en B a n n e r j e e ⁴⁰¹⁾) en anderen wordt evenwel niet gevonden. B o s e, C h a k r a v a r t y en C h a t t e r j e e ⁴⁰²⁾ vinden de beste aansluiting als de tetragonale kristalveldparameter Δ van de temperatuur afhankelijk wordt verondersteld. Zelfs bij deze

aanpassing blijken de door hen berekende waarden van de susceptibiliteit systematisch boven de experimentele waarden te liggen. Het is jammer dat er geen susceptibiliteitsmetingen bij heliumtemperaturen beschikbaar zijn, aangezien de grootste afwijkingen van de door J a c k s o n gemeten waarden juist in het waterstofgebied optreden. Uit de door B o s e c.s. uitgevoerde berekeningen voor 20°K volgt dat de energiewaarden van de onderste zes Kramers-doubletten resp.: -394, -162, 5, 292, 1321 en 1400 cm⁻¹ zijn. Hieruit volgt dat voor temperaturen tot ongeveer 50°K praktisch alleen het onderste niveau bezet zal zijn. De invloed van de andere niveaus op de susceptibiliteit uit zich dan alleen door een van de temperatuur onafhankelijke term. Met behulp van de door B o s e c.s. berekende constanten vindt men voor de susceptibiliteit evenwijdig aan de magnetische hoofdas van het kristal:

$$\chi_{\parallel} = 1/3 N\mu_0^2(kT)^{-1}(30,4 + 7,68 \cdot 10^{-2}T) \quad \text{IV(1-1)}$$

en loodrecht op deze as:

$$\chi_{\perp} = 1/3 N\mu_0^2(kT)^{-1}(7,27 + 4,68 \cdot 10^{-2}T) \quad \text{IV(1-2)}$$

Voor een poeder volgt hieruit:

$$\chi_o = 1/3 N\mu_0^2(kT)^{-1}(15,0 + 5,88 \cdot 10^{-2}T) \quad \text{IV(1-3)}$$

Vermeld kan nog worden dat bij de bepaling van de parameters in de berekeningen van A b r a g a m en P r y c e, de door B l e a n e y en I n g r a m ³⁰⁵⁾ gevonden g-waarden een belangrijke rol gespeeld hebben. Het blijkt evenwel dat, als men van deze g-waarden uitgaat, de andere parameters in de theorie binnen zeer ruime grenzen gevarieerd kunnen worden, zonder dat de afstand tussen de twee onderste Kramers-doubletten meer dan enige tientallen cm⁻¹ verandert.

Met de genoemde gegevens kan nu getracht worden een verklaring van de relaxatie metingen die in hoofdstuk III, par. 1 beschreven zijn te geven. De meest opvallende resultaten van deze metingen zijn:

- a) de waarde en de temperatuurafhankelijkheid van de gevonden spin-roosterrelaxatietijden,
- b) het gedeelte van de susceptibiliteit, dat niet bij dit relaxatieproces betrokken is en

c) het optreden van een spin-spinrelaxatieproces in lage velden in het verdunde preparaat.

Wat het punt b betreft, ligt het voor de hand de gevonden, van het veld onafhankelijke, restsusceptibiliteit te identificeren met het gedeelte van de susceptibiliteit dat samenhangt met de z.g. hoogfrequent-matrixelementen van Van Vleck. In de betrekkingen IV(1-1, 2 en 3) is dit de van de temperatuur onafhankelijke term. In tabel IV-1 is een overzicht gegeven van de gevonden restsusceptibiliteiten in het onverdunde preparaat en het 1:9,5 verdunde preparaat, waarbij deze waarden vergeleken zijn met de uit IV(1-3), bij de verschillende temperaturen te berekenen verhouding χ_{rest}/χ_o voor een poeder.

Tabel IV-1

T (°K)	χ_{rest}/χ_o		
	prep. 1:0	prep. 1:9,5	uit IV(1-3)
20,5	0,18	0,08	0,07 ⁵
17,5	-	0,06	0,06 ⁴
14,5	0,10	0,04 ⁵	0,05 ⁴

Het blijkt dat een redelijke overeenstemming met IV(1-3) wordt gevonden voor het verdunde preparaat. De gevonden waarden voor het niet verdunde preparaat zijn evenwel een factor twee groter dan ze volgens deze opvatting zouden moeten zijn. Men zou geneigd zijn een verband te leggen tussen dit verschijnsel en het eigenaardige verloop van de χ'/χ_o -krommen als functie van het veld bij heliumtemperaturen die Van den Broek³⁰³⁾ heeft gemeten aan het zelfde preparaat, bij de hoogste door hem gebruikte frequenties. Een essentieel verschil is evenwel, dat in het laatste geval geen veldonafhankelijke restsusceptibiliteit gemeten is, waarop een (1-F)-curve is gesuperponeerd, zoals in hoofdstuk III beschreven is, maar dat de (1-F)-curve zelf een merkwaardig karakter schijnt te vertonen, hetgeen wellicht met het bestaan van korte relaxatietijden verklaard kan worden.

Daarbij moet nog opgemerkt worden dat met de door V a n d e n B r o e k gebruikte meetmethode het bestaan van een restsusceptibiliteit niet gemeten wordt.

Een ander aanknopingspunt bieden de metingen van V a n d e n B r o e k bij de beschouwing van punt a), het verloop van de relaxatietijden in afhankelijkheid van de temperatuur. Daartoe zijn in fig. IV-1 en 2 de relaxatietijden, die V a n d e n

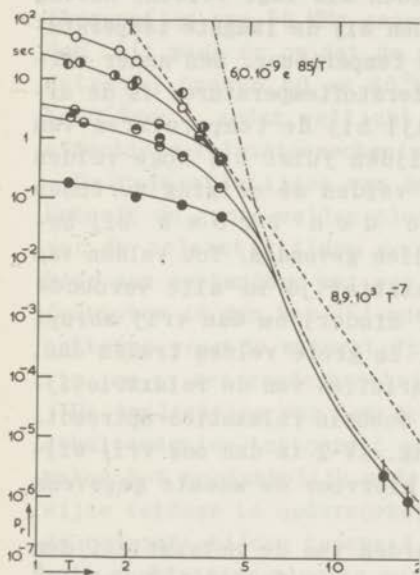


Fig. IV-1

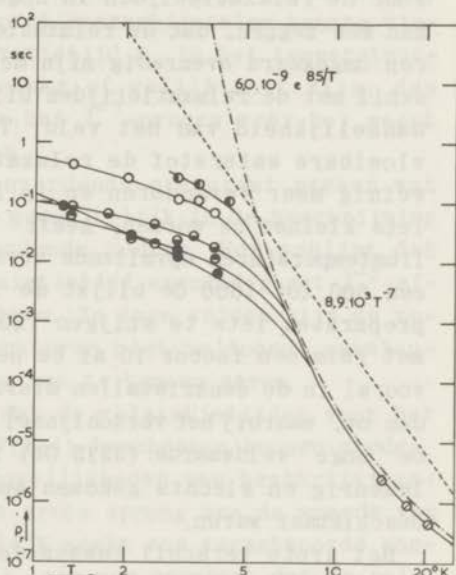


Fig. IV-2

Fig. IV-1. De relaxatietijd ρ_r als functie van de temperatuur in enige cobaltammonium-tuttonzoutpreparaten. $H = 225$ Oe.

- | | | | |
|---|-----------------------|---|--------------|
| ○ | } 1:9,5 eenkristallen | ● | 1:12 poeder |
| ◐ | | ◑ | 1:5,5 poeder |
| ◒ | | ◓ | 1:0 poeder |
| ◔ | | | |

Fig. IV-2. Zie onderschrift fig. IV-1. $H = 3375$ Oe.

B r o e k gemeten heeft aan verschillende preparaten, uitgezet als functie van de temperatuur, samen met de gevonden relaxatietijden bij waterstoftemperaturen. Een van de meest opvallende feiten is, dat, terwijl de relaxatietijden voor het onverdunde en het 1:9,5 verdunde preparaat bij waterstoftemperaturen vrijwel niet verschillen, ze in het heliumgebied voor de verschil-

lende verdunningen een factor 10-100 uit elkaar liggen. Verder blijkt er in het heliumgebied een enorm verschil op te treden tussen de poedervormige preparaten 1:5,5 en 1:12,2 en de eenkristallen 1:9,5. Niettemin blijkt de afhankelijkheid van de temperatuur voor de verschillende preparaten, uitgezonderd het onverdunde preparaat weinig te verschillen, zoals in onverdunde zouten wel meer is gevonden (B i j l ⁴⁰³). Dit geldt zowel voor de relaxatietijden in hoge velden als lage velden. Ruwweg kan men zeggen, dat de relaxatietijden bij de laagste temperaturen omgekeerd evenredig zijn met de temperatuur. Een ander verschil met de relaxatietijden bij waterstoftemperaturen is de afhankelijkheid van het veld. Terwijl bij de temperaturen van vloeibare waterstof de relaxatietijden juist bij hoge velden weinig meer veranderen en in lage velden de neiging vertonen iets kleiner te worden, heeft V a n d e n B r o e k bij heliumtemperaturen opvallende verschillen gevonden. Tot velden van een 600 tot 1000 Oe blijkt de relaxatietijd in alle verdunde preparaten iets te stijgen (20% of minder) om dan vrij abrupt met ruim een factor 10 af te nemen. In grote velden treden dan, vooral in de éénkristallen sterke variaties van de relaxatietijden op, waarbij het verschijnsel van dubbele relaxaties optreedt. De "hoge" veldwaarde (3375 Oe) in fig. IV-2 is dan ook vrij willekeurig en slechts gekozen omdat hiervoor de meeste gegevens beschikbaar waren.

Het grote verschil tussen de waarden van de relaxatietijden bij helium- en waterstoftemperaturen, een factor 10^4 tot 10^5 tussen 4°K en 14°K is aanleiding geweest om te trachten de afhankelijkheid van de temperatuur te beschrijven met een exponentieel verloop volgens I(9-2). Het blijkt dat voor de verdunde preparaten een goede aansluiting verkregen kan worden, voor de in fig. IV-1 en 2 beschouwde veldwaarden met een uitdrukking voor de relaxatietijd volgens:

$$1/\rho_r = aT + 1,1 \cdot 10^{-4} T^7 + 1,6 \cdot 10^8 e^{-85/T} (\text{sec}^{-1}) \quad \text{IV(1-4)}$$

waarin a , een, van het veld afhankelijke, van preparaat tot preparaat verschillende waarde heeft. Het is niet duidelijk of de door V a n d e n B r o e k gevonden veldafhankelijkheid in grote velden geweten moet worden aan nog andere processen, of aan een variatie van de constanten in een exponentiele term. V a n d e n B r o e k heeft er evenwel op gewezen dat de afhankelijkheid van de temperatuur voor de verschillende grote

veldwaarden constant is. Het is dus waarschijnlijk, gezien ook de resultaten bij waterstoftemperaturen, dat de waarde 85°K in de exponent geldt voor alle veldwaarden, zowel hoge als lage. Er bestaan aanwijzingen naar aanleiding van enkele voorlopige metingen van mijn medewerker T e n H o v e bij temperaturen van vloeibare stikstof, dat het relaxatiemechanisme overeenkomend met de tweede, met T^7 evenredige term, in IV(1-4), ook bij temperaturen van vloeibare stikstof werkzaam blijft. Hij heeft bij frequenties van 50 MHz geen absorptieverschijnselen kunnen vinden. Dit wees er op dat de relaxatietijd ρ_r in het temperatuurinterval tussen 60 en 80°K kleiner of gelijk moet zijn, dan $5 \cdot 10^{-8}\text{sec.}$, zodat wellicht hier het T^{-7} -proces weer het meest effectieve relaxatiemechanisme is.

De relaxatietijden van het onverdunde preparaat passen wat betreft de grote velden slechts gedeeltelijk in de beschrijving van de relaxatietijden voor verdunde zouten. Het schijnt dat hier een mechanisme met een relaxatietijd evenredig met T^{-3} effectiever is dan het T^{-1} -mechanisme. In lage velden zijn de resultaten voor de waterstoftemperaturen niet voldoende nauwkeurig, om er een goede beschrijving van te kunnen geven.

De implicaties van het feit, dat de relaxatietijden voor het cobaltammonium-tuttonzout met IV(1-4) beschreven kunnen worden, maken het noodzakelijk andere mogelijkheden van beschrijvingswijze terdege te onderzoeken. De grote sprong van de waarde van de relaxatietijden tussen 4 en 14°K maakt een verantwoorde soepele aansluiting slechts mogelijk, als men aanneemt dat de relaxatietijden in de buurt van 10°K evenredig zijn met T^{-10} of met een nog grotere negatieve macht van T . Zelfs dan is de overgang van deze hoge negatieve macht naar het T^{-5} -verloop boven 14°K zeer abrupt. Een ander punt in het voordeel van de beschrijving volgens IV(1-4) leveren de gelijksoortige meetresultaten van P r o k h o r o v en Z v e r e v ⁴⁰⁴) aan Co-ionen in aluminiumoxide (Al_2O_3). Volgens een persoonlijke mededeling van P r o k h o r o v kunnen zij deze verschijnselen op analoge wijze verklaren, zij het met een constante van ongeveer 170°K in de exponent. (Zie ook G e u s i c ⁴⁰⁵).

Een verklaring van de aanwezigheid van de exponentiele term kan men vinden in de theorie van F i n n, O r b a c h en W o l f (I-par. 9). De waarde van de constante in de exponent van 85°K zou er dan op wijzen dat dit de afstand tussen de twee laagste Kramers-doubletten aangeeft, in plaats van ongeveer 350°K (239 cm^{-1}) zoals ook volgens B o s e c.s. uit de theorie

van A b r a g a m en P r y c e zou volgen. Dit zou tot gevolg hebben, dat de beschouwingen van deze laatsten geheel herzien moeten worden. Op deze mogelijkheid hebben zij zelf overigens al gewezen, gezien het speculatieve karakter van de interpretatie van de weinige gegevens over het optische absorptiespectrum waarop hun kwantitatieve beschouwingen gebaseerd zijn. In dit verband kunnen nog genoemd worden de berekeningen van L o w ⁴⁰⁶) over het Co-ion in magnesiumoxide, die tot belangrijk verschillende resultaten leiden, hoewel niet van zo'n ingrijpende aard als nodig is voor de gegeven verklaring van de resultaten in het tuttonzout. Indien het laagste aangeslagen niveau ongeveer 60 cm^{-1} boven het grondniveau zou liggen zouden de berekeningen van B o s e c.s. van de statische susceptibiliteit eveneens herzien moeten worden evenals de vergelijking van de restsusceptibiliteit in tabel IV-1. De daar gevonden overeenstemming voor de verdunde zouten zou min of meer toevallig zijn.

In ieder geval rechtvaardigen de besproken relaxatiemetingen een verder onderzoek aan cobaltzouten, waarbij vooral meting van de statische susceptibiliteit bij lage temperaturen belangrijke gegevens kunnen opleveren.

De verklaring van het spin-spinrelaxatieverschijnsel in het verdunde zout levert een volgend vraagteken op. Het probleem is hier de brede absorptieband bij lage velden. Voor de analyse van deze band wordt verwezen naar het eind van par. 1, hoofdstuk III.

In het algemeen kan men zeggen dat de theorie voor een preparaat, waarin een aantal magnetische ionen vervangen zijn door niet magnetische, niet eenvoudig zal zijn. Dit wordt veroorzaakt door het feit dat, zolang niet met zeer grote verdunningen gewerkt wordt, het aantal magnetische burens van een ion van plaats tot plaats zal verschillen. Bijvoorbeeld zal in het 1:9,5 verdunde zout waar ieder ion twee burens heeft op $6,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ en vier op $7,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ en waar alle andere ionen zich op een afstand groter dan $9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ bevinden, de kans dat geen van de zes naaste burens magnetisch is 0,55 bedragen, dat één van de zes magnetisch is: 0,35, enz. Het inwendige veld ter plaatse van de verschillende ionen zal dus ook van ion tot ion verschillen. In hoeverre een dergelijke statistische verdeling aanleiding kan geven tot min of meer gescheiden absorptiemaxima is niet duidelijk. In het genoemde voorbeeld zal een ion, waarvan de zes naaste burens niet magnetisch zijn, een gemiddeld inwendig veld voelen dat slechts enkele oersteds groot is. Met een gemiddelde g -waarde van 4,48 zou dit inderdaad een absorp-

tieband bij frequenties in de buurt van 15 MHz kunnen opleveren. De invloed van één magnetische nabuur kan gekenmerkt worden, voor zover men hier van een inwendig veld kan spreken, door een inwendig veld van ca. 220 Oe of 110 Oe, naar gelang van op welke van de zes nabuurplaatsen dit ion zich bevindt. Deze velden komen overeen met frequenties van enkele honderden MHz. Hoewel dit zou kunnen verklaren, dat er verschillende absorptiebanden zijn, moet men verwachten dat het absorptieverschijnsel bij 15 MHz, zou verdwijnen in velden van de orde van het inwendige veld, in dit geval dus enkele oersteds. De gevonden halfwaarde breedte is evenwel 220 Oe en neemt toe bij hogere frequenties. Dit zou evenwel samen kunnen hangen met de hyperfijnstructuur. Men zou echter ook kunnen denken aan de mogelijkheid van min of meer geïsoleerde ionenparen, bestaande uit naaste burenen, in wisselwerking met verder afgelegen ionen. Alle beschouwingen hierover blijven speculatief.

par. 2. De Kronig-Bouwkamp-relaxatieverschijnselen.

Volgens de in hoofdstuk I, par. 8 genoemde theorie van Caspers en Tjon moet men verwachten dat de spin-spinrelaxatietijd, in velden die veel groter zijn dan de inwendige velden in eerste benadering samengesteld wordt uit twee bijdragen:

$$1/\rho = 1/\rho_1 + 1/\rho_2$$

waarin $\rho_1 = 2\pi\tau_1$ gegeven wordt door I(8-33) en $\rho_2 = 2\pi\tau_2$ door I(8-34). Volgens Tjon moet de relaxatietijd van Caspers vermenigvuldigd worden met een factor $\langle\langle \mathcal{H}_0^2 \rangle\rangle / \langle\langle \mathcal{H}^2 \rangle\rangle$ I(8-32). Bij deze genoemde theorieën is geen rekening gehouden met eventuele kristalveldsplittings- en hyperfijnstructuurbijdragen tot de spin-hamiltoniaan. Dit komt er op neer dat slechts de resultaten van de preparaten met spin $\frac{1}{2}$ aan de theorie getoetst kunnen worden. Uit berekeningen van Caspers en Hung Cheng volgt nog dat de waarde van de termen m_1 , m_2 , $\langle\omega^2\rangle_1$ en $\langle\omega^2\rangle_2$ (I(8-35, 36, 37, 38)) vrij sterk afhangen van de kristalstructuur. Hun resultaten voor verschillende typen van kubische kristallen voor spin $\frac{1}{2}$ zijn samengevat in tabel IV-2. In deze tabel is gebruik gemaakt van de betrekkingen:

$$H_{\text{dip}}^2 = 2 g^2 \mu_0^2 S(S+1) \sum_i r_{ij}^{-6} \quad \text{IV(2-1)}$$

$$H_{\text{ex}}^2 = (g\mu_0)^{-2} S(S+1) \sum_1 J_{ij}^2 \quad \text{IV}(2-2)$$

Tabel IV-2

	eenvoudig kubisch		zijde gecentreerd kubisch		ruimte gecentreerd kubisch
	H//(100) (Caspers)	poeder (Hung Cheng)	H//(100) (Caspers)	H//(111) (Caspers)	poeder (Hung Cheng)
$m_1/g^2\mu_0^2$	$0,008^5 H_{\text{dip}}^2$	$0,025 H_{\text{dip}}^2$	$0,029 H_{\text{dip}}^2$	$0,022 H_{\text{dip}}^2$	$0,025 H_{\text{dip}}^2$
$m_2/g^2\mu_0^2$	$0,029 H_{\text{dip}}^2$	$0,025 H_{\text{dip}}^2$			$0,025 H_{\text{dip}}^2$
$\frac{h^2\langle\omega^2\rangle_1}{g^2\mu_0^2}$	$0,46 H_{\text{dip}}^2 +$ $+ 1,33 H_{\text{ex}}^2$	$0,26 H_{\text{dip}}^2 +$ $+ 0,54 H_{\text{ex}}^2$	$0,17 H_{\text{dip}}^2 +$ $+ 1,15 H_{\text{ex}}^2$	$0,25 H_{\text{dip}}^2 +$ $+ 1,41 H_{\text{ex}}^2$	$0,23 H_{\text{dip}}^2 +$ $+ 0,62 H_{\text{ex}}^2$
$\frac{h^2\langle\omega^2\rangle_2}{g^2\mu_0^2}$	$\dots H_{\text{dip}}^2 +$ $+ 0,92 H_{\text{ex}}^2$	$0,41 H_{\text{dip}}^2 +$ $+ 0,54 H_{\text{ex}}^2$			$0,41 H_{\text{dip}}^2 +$ $+ 0,62 H_{\text{ex}}^2$

Vergelijking van de waarden van de grootheden in de tabel voor poeders enerzijds en éénkristallen anderzijds doet een sterke anisotropie vermoeden. De waarden voor poeders ontlopen elkaar evenwel niet veel. Als benadering wordt daarom voorlopig aangenomen

$$m_1 = m_2 = 0,025 g^2\mu_0^2 H_{\text{dip}}^2 \quad (\text{exact voor poeders})$$

en

$$\frac{h^2\langle\omega^2\rangle_1}{g^2\mu_0^2} \approx g^2\mu_0^2 (0,6 H_{\text{ex}}^2 + 0,25 H_{\text{dip}}^2)$$

$$\frac{h^2\langle\omega^2\rangle_2}{g^2\mu_0^2} \approx g^2\mu_0^2 (0,6 H_{\text{ex}}^2 + 0,4 H_{\text{dip}}^2)$$

In de twee laatste uitdrukkingen kan, indien $H_{\text{ex}} \gg H_{\text{dip}}$ de H_{dip}^2 -term nog verwaarloosd worden, waarbij de volgende uitdrukkingen verkregen worden:

C a s p e r s :

$$1/\rho_C \approx 0,32 \frac{g\mu_o}{h} \cdot \frac{H_{dip}^2}{H_{ex}} \left[e^{-H^2/1,2 H_{ex}^2} + 4e^{-4 H^2/1,2 H_{ex}^2} \right] \quad \text{IV(2-3)}$$

en in de zelfde benadering:

T j o n :

$$1/\rho_T \approx 0,32 \frac{g\mu_o}{h} \frac{H^2 + \frac{1}{2} H_{ex}^2}{\frac{1}{2} H_{ex}^2} \frac{H_{dip}^2}{H_{ex}} \left[e^{-H^2/1,2 H_{ex}^2} + 4e^{-4 H^2/1,2 H_{ex}^2} \right] \quad \text{IV(2-4)}$$

De nadruk moet nog gelegd worden op het feit dat C a s p e r s uitdrukkelijk veronderstelt dat $H \gg H_i$. Niettemin zal formule IV(2-4) toegepast worden, alsof deze beperking niet geldt. In het beschouwde geval, dat $H_{ex} \gg H_{dip}$ geldt volgens T j o n zijn formule IV(2-4) ook voor $H = 0$.

Het is illustratief de gevonden uitdrukkingen te vergelijken met de bij overeenkomstige omstandigheden geldende formule voor de door exchange sterk verminderde lijnbreedtes ΔH van paramagnetische resonantieabsorptie, berekend voor een eenvoudig kubisch kristalpoeder: (A n d e r s o n, W e i s s ³³³).

$$\text{voor } H \gg H_{ex}: \quad \frac{1}{2} \Delta H = 0,44 \frac{H_{dip}^2}{H_{ex}}$$

$$\text{en voor } H \ll H_{ex}: \quad \frac{1}{2} \Delta H = 1,46 \frac{H_{dip}^2}{H_{ex}}$$

Vergelijking voor $H \ll H_{ex}$ in welk geval de formules van C a s p e r s I(2-3) en T j o n I(2-4) een zelfde resultaat geven:

$$h/g\mu_o\rho \approx 1,6 \frac{H_{dip}^2}{H_{ex}}$$

Het verschil tussen $\frac{1}{2} \Delta H$ en $h/g\mu_o\rho$ is niet verontrustend, ten eerste is het geenszins zeker dat er een zelfde numerieke waarde uit moet komen en ten tweede berust de lijnbreedte betrekking op benaderende berekeningen van het vierde moment van de resonantieabsorptielijn. (Volgens berekeningen van M i s s W r i g h t ¹⁰⁵) van het vierde moment zou $\frac{1}{2} \Delta H = 1,14 \frac{H_{dip}^2}{H_{ex}}$ voor $H \ll H_{ex}$)

De betrekkingen IV(2-5) en IV(2-6) zullen nu vergeleken worden met de meetresultaten van de drie preparaten die ervoor in aanmerking komen, te weten het koperammoniumtuttonzout, het koperchloride en het D.P.P.H.

a) Koperammonium-tuttonzout: $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. (III par. 5)

Van de metingen aan dit zout heeft C a s p e r s reeds ge-

bruik gemaakt bij de vergelijking van zijn theorie met de experimentele resultaten. Daarbij heeft hij de bijdrage van de dubbele spinovergangen verwaarloosd. Ook heeft hij iets andere waarden van H_{dip}^2 en H_{ex}^2 gebruikt dan uit de beschouwingen van Benzie, Cooke en Whitley³²⁷⁾ volgt. Verder heeft hij de door hem berekende waarden van m_1 , m_2 , $\langle\omega^2\rangle_1$ en $\langle\omega^2\rangle_2$ voor éénkristallen gebruikt, die zoals gebleken is, verschillen van de waarden die volgen uit de berekeningen van Hung Cheng voor poeders; zie tabel IV-2. De bijdrage van de hyperfijnstructuurterm in de hamiltoniaan tot m_1 , m_2 en tot de momenten $\langle\omega^2\rangle_1$ en $\langle\omega^2\rangle_2$ levert ook nog een punt van onzekerheid op. Nu zijn m_1 en m_2 evenredig met de oppervlakte van resp. de eerste en de tweede Larmorlijn in evenwijdig veld. Caspers⁴⁰⁷⁾ heeft berekend dat, onder zekere voorwaarden, het oppervlak onder de eerste Larmorlijn evenredig zal zijn met $H_{\text{dip}}^2 + 2/3 H_{\text{h.f.s.}}^2$. Het oppervlak onder de tweede Larmorlijn hangt niet van de hyperfijnstructuur af. De invloed van de hyperfijnstructuur op $\langle\omega^2\rangle_1$ en $\langle\omega^2\rangle_2$ is onbekend. Te verwachten is echter dat deze invloed niet veel groter zal zijn dan die van de dipool-dipoolterm.

De waarde van de verschillende bijdragen tot de totale H_i^2 zijn: $H_{\text{ex}}^2 = 0,212 \cdot 10^6$, $H_{\text{dip}}^2 = 0,048 \cdot 10^6$ en $H_{\text{h.f.s.}}^2 = 0,045 \cdot 10^6$ (Oe^2). Gebruikt men deze waarden, bij verwaarlozing van $H_{\text{h.f.s.}}^2$, in betrekking IV(2-3), dan vindt men

$$\rho = 1,0 \cdot 10^{-8} (e^{-H^2/0,25 \cdot 10^6} + 4e^{-4 H^2/0,25 \cdot 10^6})^{-1}$$

De experimenteel gevonden resultaten kunnen binnen de meetnauwkeurigheid tot 4000 Oe beschreven worden met (III par. 5):

$$\rho = (2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-9} e^{H^2/0,74 \cdot 10^6}$$

Alleende extrapolatie van ρ naar het nulveld stemt goed overeen. Dit is waarschijnlijk toevallig, daar hier geen rekening is gehouden met de hyperfijnstructuurbijdrage tot m_1 . Het experimenteel gevonden verloop met H is echter veel zwakker. Ook als men de formule van Tjon gebruikt (IV(2-4)) is er geen overeenstemming. Men kan nu proberen de door Caspers berekende waarden van m_1 en $\langle\omega^2\rangle_1$ te gebruiken. Eigen berekening van $\langle\omega^2\rangle_2$ voor een eenvoudig kubisch kristal met het veld in de (100)-richting toonde aan dat de H_{ex}^2 -term weinig afweek van de

overeenkomstige term in $\langle \omega^2 \rangle_1$, tabel IV-2. Dit rechtvaardigt de aanname dat $\langle \omega^2 \rangle_1 = \langle \omega^2 \rangle_2$. Verder wordt aangenomen:

$$\hbar^2 \langle \omega^2 \rangle_1 = \hbar^2 \langle \omega^2 \rangle_2 = g^2 \mu_0^2 (1,2 H_{\text{ex}}^2 + 0,3 H_{\text{dip}}^2)$$

De keuze betreffende de H_{dip}^2 -term is niet geheel juist. De bijdrage daarvan is echter niet groot en de doordoor gemaakte fout zal niet groot zijn. Dit geldt ook voor de verwaarlozing van een eventuele hyperfijnstructuurterm. Voor m_1 en m_2 worden de poederwaarden gebruikt, waarbij m_1 op de besproken wijze gecorrigeerd wordt voor de hyperfijnstructuurbijdrage. Het resultaat is nu volgens C a s p e r s:

$$1/\rho_C = 1,1 \cdot 10^{-8} e^{-H^2/0,56 \cdot 10^6} + 2,8 \cdot 10^8 e^{-4 H^2/0,56 \cdot 10^6} \quad \text{IV(2-5)}$$

en volgens T j o n:

$$1/\rho_T = \left(1 + \frac{H^2}{0,11 \cdot 10^6} \right) \left[1,1 \cdot 10^8 e^{-H^2/0,56 \cdot 10^6} + 2,8 e^{-4 H^2/0,56 \cdot 10^6} \right] \quad \text{IV(2-6)}$$

Tabel IV-3

$(10^6 H^2 / 0e^2)$	$\rho \cdot 10^8$		
	exp.	volgens IV(2-5)	volgens IV(2-6)
1,16	1,10	6,0	0,52
1,53	1,67	13	0,85
1,86	2,54	24	1,3
2,38	5,00	63	2,8
2,77	8,07	130	5,0
4,00	50	$1,1^5 \cdot 10^3$	31

De relaxatietijden berekend volgens IV(2-5) en IV(2-6) vergeleken met de experimentele waarden.

Beide formules geven in het nulveld:

$$\rho(H = 0) = 2,6 \cdot 10^{-9} \text{sec}$$

Wat de afhankelijkheid van het veld betreft, moet de voorkeur gegeven worden aan de uitdrukking volgens T j o n, zoals uit tabel IV-3 volgt.

Vermenigvuldigt men de berekende ρ -waarden volgens de formule van T j o n met een factor 2 dan verkrijgt men een zeer goede overeenstemming behalve voor ($H = 0$).

Tenslotte kan nog opgemerkt worden dat het niet duidelijk is of het verschil tussen de berekeningen van $\langle \omega^2 \rangle_1$ en $\langle \omega^2 \rangle_2$ door C a s p e r s en H u n g C h e n g te wijten is aan een fout. Vrij ruwe controle-berekeningen konden slechts beider resultaten bevestigen. Een andere mogelijkheid zou zijn dat de waarden voor een poeder van een tuttonzout een factor twee schelen met die voor een poeder van de door H u n g C h e n g beschouwde kubische kristallen. Dit is nog niet nagegaan.

b) Het koperchloride ($\text{Cu Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) (poeder). (III par. 7)

De discussie van de metingen aan dit zout kan kort zijn. De absorptiemetingen kunnen binnen de meetnauwkeurigheid beschreven worden met een Debye-formule met een relaxatietijd:

$$\rho = 1,20 \cdot 10^{-8} \text{sec}$$

Verder is ρ tot 4500 Oe onafhankelijk van het veld. In hoofdstuk III par. 7 is er reeds opgewezen, dat H_{ex} tenminste $2 \cdot 10^4$ Oe groot is. Dit is zo groot dat, onafhankelijk van de berekeningen van C a s p e r s of H u n g C h e n g en onafhankelijk van de formules, volgens C a s p e r s of die van T j o n, de berekende ρ -waarde tot velden van ongeveer 5000 Oe binnen enkele procenten gelijk blijft aan de ρ -waarde in het nulveld.

c) Het D.P.P.H. (III par. 6)

De in III par. 6 gegeven schatting van de waarde van $H_{\text{dip}}^2 \approx 1,6 \cdot 10^4 \text{ Oe}^2$ en $H_{\text{ex}} \approx 0,8 \cdot 10^4 \text{ Oe}$ deed de vraag rijzen of de gevonden afhankelijkheid van het veld van de relaxatietijd, fig. III-35 geïnterpreteerd kan worden als een Kronig-Bouwkamp-relaxatieverschijnsel. Weliswaar kan de gegeven waarde van H_{ex} niet de gevonden stijging tot $2,5 \times \rho(H = 0)$ bij 4000 Oe verklaren, maar de schatting is zeer ruw. Daarom is getracht na te gaan welke waarde van H_{ex} nodig was om bij een bepaald veld de relatieve stijging van $\rho(H)$ t.o.v. $\rho(H = 0)$ te kunnen verklaren. Het re-

sultaat vindt men in de tabel IV-4. Hierbij is gebruik gemaakt van de formules IV(2-3) en IV(2-4) voor de relaxatietijden volgens Caspers resp. Tjon.

Tabel IV-4

H (Oe)	$\rho(H)/\rho(0)$ exp.	H_{ex}^2 (10^6 Oe 2)	
		IV(2-3)	IV(2-4)
500	1,07	14,4	6,5
1000	1,21	16,7	9,8
1500	1,41	18,4	11,9
2000	1,64	22,2	15,3
2500	1,88	26,4	17,8
3000	2,12	31,9	21,2
3500	2,32	38,2	25,0
4000	2,45	46,4	30,5

Zoals blijkt is het niet mogelijk een eenduidige waarde van H_{ex}^2 te vinden om IV(2-3) en IV(2-4) aan de gemeten $\rho(H)$ aan te passen, Ten tweede zijn de gevonden waarden veel lager dan die uit de waarde van $\rho(0)$ volgt.

Een mogelijke verklaring vindt men door aan te nemen dat men hier met een superpositie van verschillende relaxatiemechanismen te maken heeft, in de zelfde zin als de Kronig-Bouwkamp-relaxatietijd veroorzaakt wordt door twee processen. Men moet hierbij bedenken, dat de metingen wijzen op slechts één relaxatietijd. Dit betekent dat de relaxatietijden blijkbaar samengesteld moeten worden volgens:

$$1/\rho = 1/\rho_1 + 1/\rho_2 + \dots$$

Indien aangenomen wordt dat er twee mechanismen zijn volgt uit

de geschatte waarde van H_{ex} dat één van de relaxatietijden, "de" Kronig-Bouwkamp-relaxatietijd, weinig van het veld af zal hangen in velden tot 4000 Oe. De andere relaxatietijd moet dus wel veel sterker van het veld afhangen. Neemt men bijvoorbeeld aan dat de gemeten ρ -waarde bij 4000 Oe hoofdzakelijk bepaald wordt door het Kronig-Bouwkamp-mechanisme, dan zal $\rho(H = 0)$ van het Kronig-Bouwkamp-proces niet veel minder dan $3,5 \cdot 10^{-7}$ sec. bedragen. Het andere relaxatiemechanisme zal dan in velden tot 2000 Oe met een relaxatietijd beschreven kunnen worden volgens:

$$\rho \approx 2,2 \cdot 10^{-7} (1 + 0,5 \cdot 10^{-6} H^2 + \dots)$$

De getallen in deze betrekking geven slechts een orde van grootte. Van belang is echter dat het omgekeerde van de coefficient van de term met H^2 van de orde is van 10^6 Oe². Dit wijst er op, dat de bij dit relaxatiemechanisme betrokken inwendige velden van de orde van 1000 Oe zijn. In dit verband moet gewezen worden op het eigenaardige gedrag van de susceptibiliteit zoals dat door *Singer en Spencer* ³³⁰⁾ gemeten is. Zij vinden dat de susceptibiliteit in het temperatuurinterval tussen 300°K en ca. 20°K goed beschreven kan worden met de wet van Curie-Weiss met een θ van -22°K. Bij lagere temperaturen echter wordt een ander verloop gevonden, met een θ van -0,1°K en de helft van de Curieconstante, die bij hogere temperaturen gevonden is. Ook soortelijke warmtemetingen wijzen op een overgang tussen 20° en 50°K. Dit gedrag doet sterk denken aan het gedrag van kopersulfaat en koperselenaat, zoals dat door *Miedema, Van Kempen, Haseda en Huiskamp* ⁴⁰⁸⁾ gemeten is. De verklaring van dit verschijnsel werd gezocht in een sterke antiferromagnetische wisselwerking tussen de helft van de Cutionen, die in lineaire ketens gerangschikt zouden zijn. De wisselwerking tussen de andere ionen, die lineaire ketens tussen de eerste ketens vormen, onderling en met de eerstgenoemde ionen zou veel kleiner zijn. Bij een overgangstemperatuur van enkele °K zou een antiferromagnetische ordening optreden in de ketens van ionen van de eerste soort, zodat de susceptibiliteit dan veroorzaakt wordt door de andere helft van de ionen en dientengevolge de Curieconstante de helft is van die bij hogere temperaturen. Het lijkt evenwel niet waarschijnlijk dat dezelfde interpretatie van de gevonden verschijnselen ook voor het D.P.P.H. geldt. De overgangstemperatuur bij ongeveer 20°K zou dan n.l. wijzen op exchangevelden in de orde van 10^5 - 10^6 Oe. Een θ van

0,1°K daarentegen kan wijzen op inwendige velden van de orde van 1000 Oe, van dezelfde orde van grootte dus als het inwendige veld dat betrokken zou zijn bij het "tweede relaxatie" proces.

Het zou interessant zijn na te gaan in hoeverre de beweging van het ongebonden electron, waarvan de golffunctie zich over het gehele D.P.P.H. molecuul uitstrekt, bijdraagt tot de vermindering van de lijnbreedte en eventueel tot andere relaxatieprocessen kan leiden. Men kan hierin het bijzonder denken aan het "motional narrowing"-effect, maar ook aan een effect tengevolge van de statistische verdeling van de afstanden tussen twee spins (A b r a g a m, K i t t e l ⁴⁰⁹).

Aan het slot van deze paragraaf moeten nog de meetresultaten in het mangaanammonium-tuttonzout genoemd worden. Bij dit zout zijn de relaxatieverschijnselen te interpreteren als Kronig-Bouwkamp-relaxaties. Het is evenwel nog niet mogelijk om ze aan een theorie te toetsen. In het zout treden elektrische kristalveldsplittings op. Er is theoretisch nog niet nagegaan hoe deze splittings de relaxatietijden zullen beïnvloeden.

Tenslotte kunnen de volgende conclusies gemaakt worden:

- 1) het is nog niet mogelijk met zekerheid te beslissen of aan de formules van T j o n, dan wel die van C a s p e r s de voorkeur gegeven moet worden. Bij de vergelijking van de uitkomsten van het koperammonium-tuttonzout moet evenwel de voorkeur gegeven worden aan de formules van T j o n. Ook het algemene beeld van de relaxatietijd, logaritmisch uitgezet als functie van H^2 , wijst in deze richting. Volgens de formule van C a s p e r s zou men een kromme vinden die eerst steil verloopt, ongeveer evenredig met $\exp 4 cH^2$, om daarna minder steil, ongeveer evenredig met $\exp cH^2$ verder te stijgen. Volgens T j o n moet men een kromme verwachten die ook bij kleinere velden ongeveer dezelfde helling heeft als bij grotere velden, hetgeen meer in overeenstemming lijkt met de metingen.
- 2) Het zal interessant zijn om in geschikt gekozen eenkristallen de anisotropie van het Kronig-Bouwkamp-verschijnsel na te gaan. Hiervoor komen vooral zouten in aanmerking waarin exchangewisselwerking geen of een kleine rol speelt.

par. 3. De relaxatieverschijnselen in de chroomzouten en in het verdunde ijzeraluin (III par. 2 en III par. 3)

Zoals in hoofdstuk I par. 8 reeds opgemerkt is, is het niet

mogelijk de verschillende metingen van het z.g. derde relaxatieverschijnsel quantitatief met een theorie te vergelijken. De berekeningen van de relaxatietijd, ρ_3 , door Caspers betreffen een hypothetisch zout, dat wel de spin-hamiltoniaan met het chroomaluin gemeen heeft, maar met slechts één ion in de eenheidscel van het kristal. De berekeningen slaan daarbij opeen proces, dat slechts plaats heeft wanneer het uitwendig veld in de richting van de trigonale symmetrieas staat, overeenkomend met de (1,1,1)-richting in het chroomaluin. Met de voorwaarde dat H_{dip} veel kleiner is dan D de halve kristalveldsplitsing, vindt hij dan de uitdrukking voor de relaxatietijd van de vorm

$$\rho_3 = \frac{a}{H_{dip}} e^{(H - D/g\mu_0)^2 / b \cdot H_{dip}^2} \quad \text{IV(3-1)}$$

De constante a heeft de waarde $1,13 \cdot 10^{-7}$ in een eenvoudig kubisch kristal en $0,70 \cdot 10^{-9}$ in een zijde-gecentreerd kubisch kristal. De constante b heeft resp. de waarde 0,39 en 0,15 in deze kristallen. Met $H_{dip} \approx 300$ Oe vindt men dus in een eenvoudig kubisch kristal

$$\rho_3 = 0,35 \cdot 10^{-9} e^{0,25 \cdot 10^{-4} (H - H'_{e1})^2} \quad \text{IV(3-2)}$$

en in een zijde gecentreerd kristal:

$$\rho_3 = 0,22 \cdot 10^{-9} e^{0,7 \cdot 10^{-4} (H - H'_{e1})^2} \quad \text{IV(3-3)}$$

(N.B. $H'_{e1} = D/g\mu_0$ heeft een andere waarde dan H_{e1} , het hypothetische veld gedefinieerd volgens $b_{e1} = \frac{1}{2} CH_{e1}^2$, n.l.: $H_{e1} = 1/5 \sqrt{10} H'_{e1}$ voor $S = 3/2$) Men kan nu proberen met welke elektrische veldsplitsing een ρ_3 -waarde in het kalium-chroomaluin van $0,6 \cdot 10^{-7}$ bij 500 Oe (zie fig. 3-22) bovenstaande uitdrukkingen overeenkomen. Dit geeft met IV(3-2) een veld $H'_{e1} \approx 20$ Oe of $H_{e1} \approx 1000$ Oe. Met IV(3-3) vindt men $H'_{e1} \approx 200$ Oe of $H_{e1} \approx 800$ Oe. De eerstgenoemde effectieve veldwaarden in beide kristalsoorten vervallen, omdat hiervoor de helling van de ρ_3 - H -curve het verkeerde teken heeft. De gewoonlijk aangenomen splitsingen in het kaliumchroomaluin (Tabel III-1) geven $H'_{e1} = 1450$ Oe, 810 Oe en 375 Oe. Bij verdere berekening blijkt IV(3-3) met $H'_{e1} = 810$ Oe zeer goede overeenstemming te geven voor velden kleiner dan 600 Oe. Het is echter de vraag of deze overeenkomst enige betekenis heeft. Men zou namelijk moeten verwachten dat het gedeelte van

de ionen waarvoor $H'_{e1} = 1450$ Oe een relaxatietijd zou hebben die ruim 100 maal zo groot was, waarvan in de metingen geen aanwijzing werd gevonden. Er zijn aanwijzingen dat in het spinsysteem velerlei processen op treden die het tot intern evenwicht kunnen brengen. Een van deze aanwijzingen is dat bij lage frequenties een $(1-F)$ -curve met slechts één b/C -waarde wordt gevonden en niet een superpositie van $(1-F)$ -curves met drie b/C -waarden. Verder kan men zich afvragen of, evenals bij het Kronig-Bouwkamp-proces, een modificatie in de zin van de beschouwing van T j o n nodig is.

Een ander probleem is welk gedeelte van de susceptibiliteit, in dit geval χ_{ad} bij het relaxatieproces betrokken is. Naar aanleiding van het verwante Kronig-Bouwkamp-proces is wel aan te nemen dat dit het gedeelte $\chi_{ad} - \chi_{is}$ is (hoofdstuk I par. 7). Berekening van χ_{is} voor poeder en eenkristallen van de chroomaluinen, dipool-dipoolwisselwerking niet meegerekend, heeft tot resultaat dat voor $H < D/g\mu_0$: $\chi_{is} \approx 0,4 \chi_0$. Bij velden die veel groter zijn zal in poeders $\chi_{is} = 0,8 \chi_{ad}$ ook als men de dipool-dipoolwisselwerking mee rekent. Dit is wat de lage velden betreft niet helemaal in overeenstemming met de metingen aan het 1:20 verdunde chroomaluin (fig. III-20), waarbij voor de hoogste frequenties bij ongeveer 500 Oe: $\chi' \approx 0,5 \chi_0$. In hoge velden is gemeten: $\chi' / \chi_{ad} = 0,9 \pm 0,1$, hetgeen niet in tegenspraak is met de waarde 0,8 die verwacht moet worden. In het niet verdunde chroomaluin met zijn verschillende soorten ionen is het niet zo eenvoudig een dergelijke vergelijking te maken. Dit is ook het geval voor de verdunde ijzeraluinen, waarvoor χ_{is} in tegenstelling met de chroomaluinen, sterk afhangt van afwijkingen van de trigonale symmetrie van de kristalvelden.

Resumerende kan men zeggen dat het wel zeker is dat het derde relaxatieeffect veroorzaakt wordt door processen waarbij meer spins tegelijk betrokken zijn, door B l o e m b e r g e n aangeduid met "cross-relaxation" en waarvan het door C a s p e r s beschouwde geval een voorbeeld is. Om een meer gedetailleerd beeld te verkrijgen zal het noodzakelijk zijn, zoals B l o e m b e r g e n opgemerkt heeft, aan eenkristallen van sterk verdunde zouten te meten, zo nodig, bij heliumtemperaturen, om spinroosterrelaxatie effecten te vermijden. Tevens zou men kunnen denken aan ionen met $S = 1$, zoals Ni^{++} -ionen, daar hiervoor de theoretische resultaten, hoewel nog bewerkelijk genoeg, gemakkelijker te bereken zullen zijn.

SUMMARY

In this thesis a discussion is given of measurements of the paramagnetic relaxation phenomena at liquid hydrogen temperatures in salts of ions of the iron group. The first chapter gives a survey of the theories of the spin-spin relaxation and spin-lattice relaxation effects in these substances. Special attention is given to the derivation by Caspers of the formula for the spin-spin relaxation time of the general form predicted by Kronig and Bouwkamp, henceforth called the Kronig-Bouwkamp relaxation time. Unpublished theoretical results of Tjon amending Caspers' work are mentioned. The application of Caspers' theory to ions with the electric crystal field splitting in which a kind of cross-relaxation occurs meets with considerable difficulties of a computational character. Agreement of a formula derived by Caspers for a simplified crystal with the so-called third relaxation time found by Gorter and De Vrijer in chromium potassium alum is hardly to be expected.

In chapter II a description is given of the methods of measuring and of the apparatus:

- par. 1-3 the almost classical calorimetric method, still the most sensitive method for measuring paramagnetic relaxation absorption (χ'') at radio-frequencies at the temperatures of liquid hydrogen;
- par. 4 the equally classical beat-frequency oscillator-method for measuring the high frequency susceptibility (χ') and thus the paramagnetic dispersion effects; and
- par. 5 a bridge-method, making use of a Twin-Tee circuit, by which both the real and imaginary parts of the complex susceptibility, $\chi = \chi' - i\chi''$ may be measured. Ways are suggested to improve the sensitivity of the apparatus.

The results of the relaxation measurements are described in chapter III. A division can be made in three groups, concerning:

- 1) Spin-lattice relaxation in diluted and undiluted cobalt tutton salt. $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (Fig. III-1 to 16) The relaxation times are found to be almost equal in both cases. They vary approximately with T^{-5} in the temperature interval 14,5-20,5°K and depend only slightly on the external field. No trace is found of the anomalous behaviour of these same

salts, as found at helium temperatures by V a n d e n B r o e k.

- 2) The "third relaxation effect" in some chromium and diluted iron-alums. (Fig. III-7 to 26): The b/C -value in chromium potassium alum has been found to increase in the course of time. It is not certain whether this change is caused by the repeated cooling down below the transition occurring at liquid air temperatures, which has been reported by several investigators, or is simply an aging effect, for instance due to slow dehydration of the crystal.
- 3) The Kronig-Bouwkamp relaxation in manganese-tutton salt, $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ and copper tutton salt $Cu(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ and probably in copper chloride $Cu Cl_2 \cdot 2 H_2O$ and D P P H (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl). (Fig. III-26 to 37)

In chapter IV a discussion is given of the results mentioned, ad. 1) An attempt is made to describe the behaviour of the relaxation times using the theory of F i n n, O r b a c h and W o l f. In order to fit the experimental results, one must assume that the first excited energy level lies about 60 cm^{-1} above the ground state instead of about 200 cm^{-1} , according to the theoretical picture of A b r a g a m and P r y c e (Fig. IV-1, 2). The spin-spin relaxation effect in low fields found in the diluted specimen is probably connected with the hyperfine splitting.

ad. 2) As expected, no detailed comparison could be made with theory.

ad. 3) A comparison is made with formulas for the Kronig-Bouwkamp relaxation time according to C a s p e r s and according to T j o n. A somewhat better general agreement with the experimental results for copper tutton salt seems to favour T j o n ' s expression. No decision can be made from the results on copper chloride, as both theoretical descriptions are equivalent in this case. The D P P H results do not fit in a simple way in the Kronig-Bouwkamp picture. At least two different relaxation mechanisms must be assumed. Attention is drawn to the different Curie-Weiss θ constants that have been measured at temperatures above and below $20^\circ K$. This could point in a direction explaining two different kinds of interaction between the spins.

LITERATUUR

- 101) H.W. Bode, Network Analysis and Feedback Amplifier Design. (New York 1945).
- 102) J.H. van Vleck, Electric and Magnetic Susceptibilities, (Oxford 1932).
- 103) L.J.F. Broer, Physica 12 (1946) 49.
- 104) L.J.F. Broer, Physica 17 (1951) 531.
- 105) A. Wright, Phys.Rev. 76 (1949) 1826.
- 106) W.J. Caspers, Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden, Suppl. No. 115b; Physica 25 (1959) 43.
- 107) R. Kubo en K. Tomita, J.phys.Soc. Japan 9 (1954) 888.
- 108) I. Waller, Z.Phys. 79 (1932) 370.
- 109) L.J.F. Broer, Physica 10 (1943) 801; Proefschrift Amsterdam (1945).
- 110) P.R. Locher en C.J. Gorter, Commun. No 329a; Physica 27 (1961) 997.
- 111) C.J. Gorter en J.H. van Vleck, Commun.Suppl. No. 97a; Phys. Rev. 72 (1947) 1128.
- 112) R. de L. Kronig en C.J. Bouwkamp, Physica 5 (1938) 521.
- 113) W.J. Caspers, Commun.Suppl. No. 118a; Physica 26 (1960) 778; Commun.Suppl. No 118b; Physica 26 (1960) 798; Proefschrift Leiden, 1960.
- 114) N. Bloembergen, S. Shapiro, P.S. Pershan en J.O. Artman, Phys.Rev. 114 (1959) 445.
- 115) Hung Cheng, Phys.Rev. 124 (1961) 1359.
- 116) A. Abragam, The principles of Nuclear Magnetism. Oxford 1961.
- 117) J.C. Verstelle, G.W.J. Drewes en C.J. Gorter, Commun. No. 321b; Physica 26 (1960) 520.
- 118) W. Heitler en E. Teller, Proc.Roy.Soc. A. 155 (1936), 629.
- 119) M. Fierz, Physica 5 (1938) 433.
- 120) R. Kronig, Physica 6 (1939) 33.
- 121) J.H. van Vleck, Phys.Rev. 57 (1940) 426, (1062).
- 122) B. Bölger, Proefschrift, Leiden 1959).
- 123) N. Bloembergen en S. Wang, Phys.Rev. 93 (1954) 72.
- 124) J.H. van Vleck, Nuovo Cimento.Suppl. bij VI, X (1957) 1081.
- 125) C.B.F. Finn, R. Orbach, en W.P. Wolf, Proc.Phys.Soc. 77 (1961) 261.
- 126) R. Orbach, Proc.Phys.Soc. 77 (1961) 821.

- 127) H.B.G. Casimir en F.K. Du Pre, Commun.Suppl. No. 85a; Physica 5 (1938) 507.
- 201) C.J. Gorter, Commun. No. 241e; Physica 3 (1936) 503.
- 202) D.P. Mac Dougall en W.F. Giaouque, J.Am.Chem.Soc. 57 (1935) 1175; J.Am.Chem.Soc., 58 (1936) 1032.
- 203) N.F. Ramsey en R.V. Pound, Phys.Rev. 81 (1951) 278.
- 204) A.G. Anderson, Phys.Rev. 115 (1959) 863.
A.G. Anderson en A.G. Redfield, Phys.Rev. 116 (1959) 583.
- 205) J. Volger,* Proefschrift, Leiden (1946).
J. Volger, F.W. de Vrijer en C.J. Gorter, Physica 13 (1947) 635.
- 206) L.J. Smits, H.E. Derksen, J.C. Verstelle en C.J. Gorter Commun. No 304d; Physica 22 (1956) 773.
- 207) F.W. Grover en E.B. Rosa, Bull.Bureau of Standards, 8 (1912) 1.
- 208) H.B.G. Casimir, Philips Research Reports 2 (1947) 42.
- 301) L.J. Smits, H.E. Derksen, J.C. Verstelle en C.J. Gorter, Commun. No. 304d; Physica 22 (1956) 773.
- 302) F.W. de Vrijer, Proefschrift, Leiden 1951.
F.W. de Vrijer, en C.J. Gorter, Commun. No. 289b; Physica 18 (1952) 549.
- 303) J. vanden Broek, L.C. van der Marel en C.J. Gorter, Commun. 314c; Physica 25 (1959) 371.
J. van den Broek, Proefschrift, Leiden (1960).
- 304) A. Abragam en M.H.L. Pryce, Proc.Roy.Soc. A 206 (1951) 173.
- 305) B. Bleaney en D.J.E. Ingram, Proc.Roy.Soc. A 208 (1951) 143.
- 306) R.J. Benzie, A.H. Cooke en S. Whitley, Proc.Roy.Soc. A 232 (1955) 277.
- 307) S.F. Malaker, Phys.Rev. 84 (1951) 133.
- 308) J.M. Daniels, Proc.Phys.Soc. A 66 (1953) 673.
- 309) N. Nakamura en N. Uryu, J.Phys.Soc. Japan 11 (1956) 760.
- 310) A.R. Miedema, Proefschrift, Leiden (1960).
- 311) L.C. Jackson, Commun. No. 163; Phil.Trans.Roy.Soc. London A 224 (1924) 1.
- 312) R.W. Hill en P.L. Smith, Proc.Phys.Soc. A 66 (1953) 228.
- 313) Landolt en Bornstein.
- 314) J.A. Beun, A.R. Miedema en M.J. Steenland, Commun. 305d; Physica 23 (1957) 1.
J.A. Beun, Proefschrift, Leiden (1957).
- 315) B. Bleaney en R.P. Penrose, Proc.Phys.Soc. 60 (1948) 395.
B. Bleaney, Phys.Rev. 75 (1949) 1962.
B. Bleaney, Proc.Roy.Soc. A 204 (1951) 203.

- 316) J.A. Beun, A.R. Miedema en M.J. Steenland, Commun. No 315a; Physica 25 (1959) 399.
- 317) C. Starr, Phys.Rev. 60 (1941) 261.
- 318) J.M. Baker, Proc.Phys.Soc. B. 69 (1956) 633.
- 319) D.G. Kapadnis, Commun. No. 303a; Physica 22 (1956) 159; Proefschrift, Leiden (1956).
- 320) L.C. vander Marel, J. van den Broek en C.J. Gorter, Commun. No. 310a; Physica 24 (1958) 101.
L.C. van der Marel, Proefschrift, Leiden (1958).
- 322) L.C. van der Marel, J. van den Broek en C.J. Gorter, Commun. No. 306a; Physica 23 (1957) 361.
L.C. van der Marel, Proefschrift Leiden (1958).
- 323) B. Bleaney en D.J.E. Ingram, Proc.Roy.Soc. A 205 (1951) 336.
- 324) A.R. Miedema, J. van den Broek, H. Postma en W.J. Huiskamp, Commun. No. 318a; Physica 25 (1959) 1177.
- 325) M. Durieux, Proefschrift, Leiden (1960).
- 326) D. Bijl, Commun. No. 280b; Physica 16 (1950) 269.
- 327) R.J. Benzie, A.H. Cooke and S. Whitley, Proc.Roy.London A 232 (1955) 277.
- 328) L.J. Dijkstra, Proefschrift, Amsterdam (1943).
- 329) J. Volger, Proefschrift, Leiden (1946).
- 330) L.S. Singer en E.G. Spencer, J.Chem.Phys. 21 (1953) 939.
- 331) E. de Wolf, Verhandelingen, Kon. Vlaamse Ac. No. 55 (1957).
- 332) S.A. Friedberg, Commun. No. 289d; Physica 18 (1952) 714.
- 333) P.W. Anderson en P.R. Weiss, Rev.Mod.Phys. 25 (1953) 269.
- 401) K.S. Krishnan, N.C. Chakravarty en S. Bannerjee, Phil.Trans. A 232 (1933) 99.
- 402) A. Bose, A.S. Chakravarty en R. Chatterjee, Proc.Roy.Soc. A 261 (1961) 43.
- 403) H.C. Kramers, D. Bijl en C.J. Gorter, Commun 280a; Physica 16 (1950) 65.
- 404) G.M. Zverev en A.M. Prokhorov, J.E.T.P. 12 (1961) 41.
- 405) J.E. Geusic, Advances in Quantum Electronics by J.R. Singer (New York) Discussie blz. 396.
- 406) W. Low, Phys.Rev. 109 (1958) 256.
- 407) W.J. Caspers, Appendix Commun. No. 329a; Physica 27 (1961) 997.
- 408) A.R. Miedema, H. van Kempen, T. Haseda en W.J. Huiskamp, Commun. No. 331a; Physica 28 (1962).
- 409) E. Kittel, E. Abrahams, Phys.Rev. 90 (1953) 238.

Op verzoek van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde volgt hier een kort overzicht van mijn studie.

Na in 1947 het eindexamen B aan de R.H.B.S. te Middelburg te hebben afgelegd, volgde ik aan de Technische Hogeschool te Delft de studie voor het propedeutisch examen afdeling Electrotechniek. In 1949 werd ik ingeschreven in de faculteit der Wis- en Natuurkunde te Leiden. In 1953 legde ik het candidaatsexamen af. Hierna werkte ik in de groep voor het onderzoek van paramagnetische relaxatie, die onder supervisie staat van mijn promotor, aanvankelijk onder leiding van Drs. L.J. Smits en Drs. H.E. Derksen, later samen met G.W.J. Drewes, wiens ontwerpen en bouwen van de electronische apparatuur zeer veel heeft bijgedragen tot het ontstaan van dit proefschrift. Intussen volgde ik de colleges voor het doctoraal examen van dr. N.G. van Kampen, Dr. J. van Kranendonk, Prof. Dr. S.R. de Groot, Prof. Dr. J. Droste en Ir. F.A.W. van den Burg. In oktober 1956 deed ik het doctoraal examen experimentele natuurkunde, met als bijvak technische natuurkunde (electronica). Inmiddels was ik sinds 1955 als assistent aan het natuurkundig practicum verbonden. In mei 1959 werd ik aangesteld als wetenschappelijk ambtenaar. In 1961 werd mij de leiding toevertrouwd van een nieuw in te richten electronisch practicum voor de praecandidaatsstudie met hoofdvak natuurkunde. In januari 1962 werd mij de rang van wetenschappelijk ambtenaar 1ste klasse verleend.

Na mijn doctoraal examen heb ik het onderzoek over paramagnetische relaxatie voortgezet, waarbij ik, wat de theorie betreft, de onmisbare steun verkreeg van Dr. W.J. Caspers, zonder wiens baanberekend werk op het gebied van de spin-spinrelaxatie vele meetresultaten als nog slechts vaag begrepen verschijnselen hun plaats in dit proefschrift hadden ingenomen. Ook Drs. J.A. Tjon ben ik zeer erkentelijk voor de vele voor mij leerzame discussies en voor zijn toestemming om van nog ongepubliceerd theoretisch werk gebruik te mogen maken. Wat het experiment betreft heb ik in de loop van de jaren voor kortere of langere tijd de hulp gehad van vele medewerkers: G.W.J. Drewes, H. Hadders, P.R. Locher, J. van der Linden, G.J. Sluyter, E.R. Reddingius, P. Kuyper, E.A. ten Hove en L. Wolterbeek Muller. Vooral de discussies en gesprekken met P.R. Locher zijn voor mij van grote waarde geweest. Bijzondere dank ben ik verschuldigd aan de heren D. de Jong en A.R.B. Gerritse. Het slagen van iedere meting hing af van hun technische ervaring en kunde. Ook ben ik dank verschuldigd aan alle leden van de wetenschappelijke, technische, admi-

nistratieve en huishoudelijke staf van het Kamerlingh Onnes Laboratorium voor de prettige en waardevolle medewerking, die ik van ieder van hen mocht ontvangen.

STELLINGEN

I

Er bestaan aanwijzingen dat de afstand tussen de onderste Kramers-doubletten van het Co-ion in vele zouten kleiner is dan uit de beschouwingen van A b r a g a m en P r y c e volgt.

IV

Hoofdstuk IV van dit proefschrift

A. Abragam, M.H.L. Pryce, Proc.Roy.Soc.A 206 (1951)

E. Yamaka, R.G. Barnes; Phys.Rev. 125 (1962)

II

De in hoofdstuk III van dit proefschrift genoemde veranderlijkheid van de b/C -waarde in chroomkaliumaluin heeft slechts weinig invloed op de resultaten van temperatuurmetingen die met dit zout verricht zijn.

M. Durieux, Proefschrift, Leiden 1960.

III

Het feit dat in preparaten van verschillende herkomst of bereidingswijze verschillende waarden van de spin-roosterrelaxatieparameters worden gevonden, waarbij evenwel dezelfde b/C -waarden worden gemeten, is een argument voor de opvatting dat het relaxatieproces sterk afhangt van warmtegeleiding in het kristalrooster.

IV

Er bestaat een grote verwarring bij de definitie van de Debijetemperatuur uit de metingen van de soortelijke warmte van meeratomige stoffen bij lage temperaturen.

D.G. Kapadnis, Proefschrift, Leiden.

S.A. Friedberg; Physica 18 (1952)

J.S. Kouvel; Phys.Rev. 102 (1956)

V

De wijze waarop Nagamiya, Yoshida en Kubo de anisotropieenergie in $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in aanmerking nemen is niet juist, indien, zoals zij aannemen, deze energie moet worden toegeschreven aan magnetische dipool-dipoolwisselwerking.

T. Nagamiya, K. Yoshida, R. Kubo; *Advances in Physics*, 4 (1955)

VI

Het nuttig effect van het natuurkundig practicum voor praecandidaten in de wis- en natuurkunde kan worden verbeterd door een indeling in perioden, waarin slechts één onderwerp uit de natuurkunde behandeld wordt.

VII

In verband met metingen van de polarisatie van galactische straling in het m- en dm-gebied is het van belang na te gaan, in hoeverre men gebruik kan maken van de signalen van in de ruimte gestabiliseerde satellieten voor een nauwkeurige bepaling van de Faraday-rotatie in de ionosfeer.

G. Westerhout, Ch.L. Seeger, W.N. Brouw, J. Tinbergen; *B.A.N.* 16 (1962) 187
Astronautics, 5 (1960)

VIII

Het moet niet uitgesloten worden geacht dat de meting van de "gap" in supergeleiders door middel van het door Giaever gevonden tunneleffect beïnvloed wordt door de aanwezigheid van elektrische lading.

I. Giaever, *Phys.Rev.Letters* 5 (1960) 147
R.E. Glover, M.D. Sherrill, *id.* 5 (1960) 248

IX

De mogelijkheden die Algol biedt aan een ieder om zelf een programma te maken voor het gebruiken van elektronische rekenmachines kunnen licht tot misbruik leiden.

X

Het feit dat de verkeersonveiligheid voor motorvoertuigen in Nederland, gedefinieerd als het aantal ongevallen gedeeld door het aantal motorvoertuigen in Nederland, de laatste tien jaren vrijwel constant is gebleven, wijst er op dat de verkeersdiscipline in die tijd is toegenomen.

Statistisch zakboek 1961 C.B.S.

XI

De tensornotatie met co- en contravariante indices voor het beschrijven van elektrische netwerken zoals die bijvoorbeeld door Van den Burg is ingevoerd in zijn college Electronica (1954/55) biedt vele voordelen boven de gebruikelijke notatie.

X

... dat het de verzoeker... voor de...
... als het...
... in die tijd in...

... 1951 C.2.2.

XI

... de...
... in 1951...
... 1951...

XII

... de...
... in 1951...
... 1951...

... 1951...

XIII

... de...
... in 1951...
... 1951...

... 1951...

XIV

... de...
... in 1951...
... 1951...

