

J. VOLGER

ENIGE ONDERZOEKINGEN
BETREFFENDE DE
SPINABSORPTIE



UITGEVERIJ H. J. PARIS — AMSTERDAM

Universiteit Leiden



2 056 682 9

ENIGE ONDERZOEKINGEN
BETREFFENDE DE
SPINABSORPTIE

Bibliotheek
Gorlaeus Laboratoria
Universiteit Leiden
Postbus 9502
NL-2300 RA LEIDEN

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
540 EAST 57TH STREET
CHICAGO, ILL. 60637

ENIGE ONDERZOEKINGEN

BETREFFENDE DE

SPINABSORPTIE

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT

VOOR VERWIJZEN VAN DEN ONDERZOEKTER
IN DE WIE- EN METALLENEN AAN DE HOOCH-
SCHOOLSTADTE TE LEIDEN OP GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WETENSCHAPPEN
AANGEGANGENDE DE SPINABSORPTIE

ENIGE ONDERZOEKINGEN

BETREFFENDE DE

SPINABSORPTIE

DOOR
IAN VOLGER



AMSTERDAM
GEDEPONEERD BIJ WAGEN
AMSTERDAM

ENIGE ONDERZOEKINGEN
BETREFFENDE DE
SPINABSORPTIE

ENIGE ONDERZOEKINGEN
BETREFFENDE DE
SPINABSORPTIE

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR
IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-
UNIVERSITEIT TE LEIDEN OP GEZAG VAN
DEN RECTOR-MAGNIFICUS Mr R. P. CLEVERINGA,
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER RECHTS-
GELEERDHEID, VOOR DE FACULTEIT DER WIS-
EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP WOENS-
DAG 9 OCTOBER 1946, DES NAMIDDAGS TE 4 URE

DOOR
JAN VOLGER
geboren te Haarlem



MCMXLVI
UITGEVERIJ H. J. PARIS
AMSTERDAM

ENIGE ONDERZOEKINGEN

BETREFFENDE DE

SPINAABSORPTIE

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR
IN DE WIS EN NATUURKUNDE AAN DE KONING-
LIJK UNIVERSITEIT TE LEIDEN OP GEZAG VAN
DEN DOCTOR-MAGISTRUS MR. R. C. LEVINGHUS
HOOFTBEZORGER IN DE FACULTEIT DER RECHT-
KUNDE VOOR DE FACULTEIT DER WIS-
KUNDE EN NATUURKUNDE VERDREVEN OP WOEN-
SDAG 10 DEZEMBER 1890 DES NAMIDDAGS TE 4 URE

DOOR

JAN VOLGER

afgevoerd te Leiden



WOLFF
DRUCKERIE H. J. PARIS
AMSTERDAM

UNIVERSITY OF MICHIGAN LIBRARY

Het verschijnen van dit proefschrift stelt mij in de gelegenheid om in het openbaar en geheel in het algemeen uitdrukking te geven van mijn dankbaarheid jegens hen, zonder wier steun mijn studie niet mogelijk geweest zou zijn.

In Leiden begonnen zijnde en aan de daar doorgebrachte jaren met vreugde terugdenkend, vervolgde ik de academische studie in Amsterdam. Dit proefschrift is bewerkt op het Z e e m a n-Laboratorium, waar men onder de opwekkende leiding van professor G o r t e r, mijn hooggewaardeerde promotor, althans binnen de werksfeer de druk der bezettingsjaren enigermate wist te trotseren. Het is me niet goed mogelijk met een enkel dankwoord te zeggen, hoezeer ik mij ook persoonlijk aan professor G o r t e r verplicht gevoel.

Met grote erkentelijkheid noem ik voorts de toewijding en steun van mijn vriend F. W. d e V r i j e r bij de experimenten en van mijn vriend Dr L. J. F. B r o e r bij de theoretische discussies. Het eerste hoofdstuk van dit proefschrift werd mede in overleg met Dr B r o e r geschreven. Ook is het mij een behoefte het personeel van het Z e e m a n-Laboratorium, in het bijzonder de heren J. v. d. Z w a a l en P. v. d. R o e s t, hartelijk te danken voor hun vaardige hulp.

Lieve M o e d e r, ook gedurende mijn studietijd bent U voor me geweest, zoals alleen maar een Moeder zijn kan; ik ga dat steeds duidelijker beseffen en ik hoop, dat het gereedkomen van dit proefschrift U veel voldoening mag geven. Met de grootste eerbied voeg ik er aan toe: Moge het evenzeer V a d e r s nagedachtenis tot eer strekken.

JAN VOLGER

Het verschijden van de proef...

In het begin...

Het is nu...

De...

INHOUD

HOOFDSTUK I

DE PARAMAGNETISCHE RELAXATIE

	Blz.
I - EEN INLEIDEND OVERZICHT	1
II - DE STATISCHE SUSCEPTIBILITEIT	7
A - Atomaire beschouwingen	6
B - De stof als geheel	14
III - DE SOORTELIJKE WARMTE DER STOF BIJ LAGE TEM- PERATUREN	18
A - Bijdrage van de atomaire warmtecapaciteit	18
B - De soortelijke warmte wegens de wisselwerking der ionen in de vaste stof	20
C - Iets over de thermodynamica van het magnetisatieproces	21
IV - IETS OVER RELAXATIEVERSCHEIJNSELEN	23
V - HOOFDTREKKEN VAN DE THEORIE VOOR DE PARA- MAGNETISCHE RELAXATIE — SPINRELAXATIE	27
VI - VERVOLG — ROOSTERRELAXATIE	35
VII - PROBLEMEN MET BETREKKING TOT DE PARA- MAGNETISCHE RELAXATIE	40

HOOFDSTUK II

EXPERIMENTELE BIZONDERHEDEN VAN HET ABSORPTIEONDERZOEK

I - DE QUANTITATIEVE BEPALING VAN DE PARA- MAGNETISCHE RELAXATIE, IN HET BIJZONDER VAN DE ABSORPTIE	42
II - DE 10 KW-OPSTELLING	55
III - DE 500 WATT-OSCILLATOR	60
IV - HET H.F. MAGNETISCH VELD	63
a - H.f. veldsterktemeting	63

	Blz.
b - De inhomogeniteit van het spoelveld	71
c - De inhomogeniteit van het lecherveld	72
V - HET METEN DER FREQUENTIES	75
VI - DE METINGEN VAN DE WARMTECAPACITEIT DER PREPARATEN	76
VII - HET METEN DER STATISCHE SUSCEPTILITEIT VAN DE ONDERZOCHE EN VAN NOG ENKELE ANDERE ZOUTEN	82
VIII - DE PROEVEN MET DECIMETERGOLVEN	89

HOOFDSTUK III

DE MEETRESULTATEN EN DE DISCUSSIE
ERVAN

I - OVER DE WIJZEN VAN VERWERKEN DER MEET- RESULTATEN — OVERZICHT DER ONDERZOCHE ZOUTEN	90
II - DE GEMETEN STATISCHE SUSCEPTILITEITEN EN WARMTECAPACITEITEN	98
III - PARAMAGNETISCHE ABSORPTIE IN IJZERALUIN EN IN ANHYDRISCH FERRIAMMONIUMSULFAAT	102
IV - PARAMAGNETISCHE ABSORPTIE IN ENKELE MN- ZOUTEN	109
V - PARAMAGNETISCHE ABSORPTIE IN ENKELE CR- ZOUTEN	119
VI - PARAMAGNETISCHE ABSORPTIE IN ENKELE CU- ZOUTEN	126
VII - BESPREKING VAN NOG ENKELE ANDERE ABSORPTIE- PROEVEN	136
VIII - SAMENVATTING DER RESULTATEN	138
SUMMARY	141
LITTERATUUR	142

HOOFDSTUK I

DE PARAMAGNETISCHE RELAXATIE

I - EEN INLEIDEND OVERZICHT

Wij knopen aan bij het algemeen bekende beeld van een gemagnetiseerde, paramagnetische of ferromagnetische stof: een geheel van permanente, atomaire magneetjes, die in zekere mate door het aanwezige magnetische veld zijn gericht. Men kan zich echter de vraag stellen hoe deze toestand is ontstaan uit de voorafgaande, waarin het magnetische veld een andere sterkte had. Uit de proefnemingen, die sinds een tiental jaren worden uitgevoerd, is nu gebleken dat bij menige stof een verandering der magnetisatie zich met een meetbare, zij 't dan ook slechts door kunstgrepen meetbare, instellings-traagheid voltrekt. Dit verschijnsel staat bekend als relaxatie. Onze onderzoekingen hebben als hoofddoel de paramagnetische relaxatie van een aantal zouten in ionen uit de ijzergroep te bepalen en wel met behulp van een aanstonds te bespreken thermisch effect, dat het gevolg is van het vertragingverschijnsel.

Intussen vraagt een verdieping van genoemde vraagstelling een verfijning van het beeld der situatie, waarin de atomaire momentjes zich bevinden. In hoeverre is de microstructuur van de materie mede van invloed op het magnetisatieproces? Wij zullen aangeven, hoe men, om dieper in dit probleem door te dringen, een indruk tracht te verkrijgen van de wisselwerkingen tussen de paramagnetische ionen in de onderzochte zouten enerzijds en de hen omringende niet-magnetische ionen anderzijds. Voorts ook van de onderlinge wisselwerkingen der elementaire magneetjes zelf en van de invloed der snelle electromagnetische trillingen waarmede steeds wordt geëxperimenteerd.

In dit licht bezien, kan men het relaxatie-onderzoek opvatten als een bijdrage tot het algemene, omvangrijke programma van onder-

zoek naar de aard van de samenhangende materie. Afgezien hiervan echter is het in menig opzicht ook een nuttige aanvulling van wat theorie en experiment leren over de statische susceptibiliteit en de soortelijke warmte van paramagnetische zouten. In dit hoofdstuk zullen wij een en ander met een kort overzicht van de theoretische stand van zaken toelichten, terwijl wij in het derde hoofdstuk een enger aan eigen experimenten aansluitende bespreking van enige zouten geven.

In het tweede hoofdstuk behandelen wij de experimentele bijzonderheden van ons onderzoek. Het lijkt ons instructief, voordien reeds hier een vluchtige schets te geven van de richtingen, waarin het relaxatie-onderzoek in het algemeen is gevoerd. Bij ons weten zijn het Ehrenfest^{1) 2)} en Kamerlingh Onnes geweest, die zich voor het eerst ernstig met de vraag naar de vertragsingsverschijnselen hebben bezig gehouden. Hierdoor gesuggereerd hebben Breit en Kamerlingh Onnes³⁾ getracht om de „hysterese”, zoals zij nog zeiden, van enkele zouten te bepalen bij magnetische wisselvelden van 369 kHz, echter zijn hun proeven niet mooi uigevoerd en hun resultaten pover. Ook Belz⁴⁾ bepaalde de susceptibiliteit bij enige zouten van ionen uit de ijzergroep bij radiofrequenties, evenals Falkenberg⁵⁾. Doch men kon uit deze enkele oudere metingen niet anders concluderen dan dat de susceptibiliteit van de onderzochte stoffen niet merkbaar veranderd was wanneer men wisselvelden inplaats van een statisch veld bezigde. Voor de volledigheid zij nog opgemerkt dat de beide laatste onderzoekers niet in de eerste plaats relaxatie trachtten vast te stellen, maar dat het hun ging om een nieuwe methode ter bepaling der magnetische susceptibiliteit.

Inmiddels kan men nu hierbij, ook ter voorbereiding van nadere beschouwingen, deze gedachtengang volgen: men stelt zich voor, dat een magnetisch veld met een constante sterke H_0 plotseling ingesteld wordt. Een daarin aanwezige stof zal dan een moment

$$M_0 = \chi_{\text{statisch}} \cdot H_0 \quad (1)$$

kunnen hebben, dat met een zeker snel verloop wordt bereikt. Bijvoorbeeld zou men zich kunnen indenken, dat geldt:

$$M = M_0 (1 - \exp - t/\tau) \quad (2)$$

waarin τ dus een soort relaxatietijd is, karakteristiek voor het verschijnsel, dat wij op het oog hebben. Wanneer men het veld nu maar snel genoeg in- en uitschakelen kan, zal het geïnduceerde moment zijn eindwaarde niet bereiken, zie fig. 1a. Er zal zich een stationnaire toestand instellen, waarbij het moment schommelt om een bepaalde, gemiddelde waarde. In de figuur is dit getekend onder de veronderstelling, dat de beide perioden, waarin het veld H de sterkte H_0 resp. 0 heeft, juist gelijk zijn aan τ . Wanneer hun verhouding groter is dan 1 ligt de kniklijn meer naar boven. Men kan dit aan de hand van (2) gemakkelijk nagaan.

In de optica kent men een dispersie van de brekingsindex ten gevolge van de afhankelijkheid der diëlectrische constante ten opzichte van de frequentie van de elektromagnetische trillingen. Naar analogie hiermee spreekt men van *paramagnetische dispersie* als de susceptibiliteit, wegens de hoge frequentie, waarmee het veld verandert, een afwijkende grootte krijgt.

Uit het voorafgaande is te begrijpen, dat men in werkelijkheid bij relaxatie-onderzoek inderdaad ook sinusvormig veranderende wisselvelden toepast. Slechts Kúrty, Rollin en Simon⁶⁾ trachtten de aanloop tot de statische susceptibiliteit zelf waar te nemen, overigens zonder succes. Men gaat dus uit van

$$\vec{H} = \vec{H}_c + \vec{H}_0 \exp j\omega t \quad (3)$$

(Wij bedienen ons van de gebruikelijke complexe schrijfwijze). Men onderzoekt nu het moment

$$\vec{M} = \vec{M}_c + \chi \vec{H}_0 \exp j\omega t \quad (4)$$

door de invloed na te gaan, die het (relaxerend) paramagneticum uitoefent op de inductiviteit van een spoel, waarin het zich bevindt,

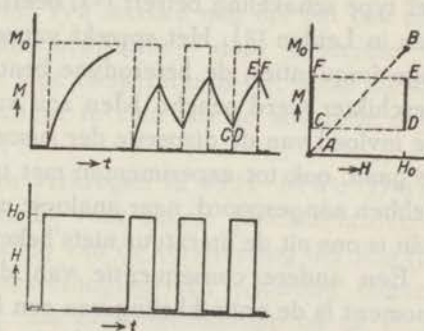


fig. 1a: magnetisatie door een abrupt veranderend magneetveld (links).

fig. 1b: de kringlopen in het $M-H$ diagram.

en die juist tevens stroomgeleider is voor de opwekking van het wisselveld. Breit en Kamerlingh Onnes, en ook Belz, namen deze spoel op in een trillingskring, die zij hoorbaar lieten interfereren met een constant genererende kring („heterodyne beat-method“). Door de stof in of uit de spoel te brengen, verstemt men de interferentietoon met een bedrag, waaruit de susceptibiliteit χ is te berekenen. Deze methode heeft later ook toepassing gevonden in Groningen^{7) 8)}, Amsterdam⁹⁾ en bij Starr¹⁰⁾ in Amerika, met meer succes dan de oudere onderzoekers behaalden. Falkenberg bepaalde de inductiviteit van zijn spoel in een brugschakeling volgens Wheatstone. Met wijziging van deze gedachte, wat het type schakeling betreft¹¹⁾, heeft ze later ook toepassing gevonden in Leiden¹²⁾. Het spreekt vanzelf, dat deze brugmethode voor lage frequenties, de heterodyne beat-method voor hoge frequenties geschikter werd geacht. Men zou kunnen denken, dat de idee, om de invloed van de dispersie der susceptibiliteit op de inductiviteit na te gaan, ook tot experimenten met trilholtes en lechersystemen zou hebben aangespoord, naar analogie met het diëlectrische geval. Hiervan is ons uit de literatuur niets bekend geworden *).

Een andere consequentie van de instellingstraagheid van het moment is de ontwikkeling van een irreversibele warmte in de paramagnetische preparaten, zoals in fig. 1b wordt getoond. Onder gunstige omstandigheden (voldoende hoge frequentie en voldoende sterkte van het wisselveld) is $-\int \text{MdH}$ namelijk vrij groot en dit is juist de arbeid, die door het veld aan de stof is geleverd na beëindiging van een cyclus. Voor een momentane instelling van het moment en indien dit een eenduidige waarde heeft bij een bepaalde veldsterkte (dus geen hysteresis-effecten), is die hoeveelheid arbeid nul. In ons voorbeeld (fig. 1b) is deze fictie van de toestandenreeks A—B—A, die het paramagneticum zou kunnen doorlopen zonder energiewinst, echter vervangen door een cyclus CDEF, die de werkelijkheid dichter benadert. Men kan zeggen, dat er bij de wisselmagnetisatie beurtelings magnetische veldenergie door het systeem van atomaire momentjes wordt opgenomen en afgegeven, maar dat er telkens een hoeveelheid $-\int \text{MdH}$ van dissipeert als warmte in het rooster, waarin de momentjes zijn gerangschikt.

*) Noot tijdens de correctie: zie echter Purcell, Torrey en Pound, Phys. Rev. 69, 37, (1946).

(Men kan ook denken aan een systeem, waarbij men periodiek de stof snel in- en uit het veld brengt. — f MdH is dan de mechanische arbeid die men zelf bij deze beweging per cyclus op de stof verricht). Dit effect noemt men gewoonlijk *paramagnetische absorptie*. Het kan, bij subtiel onderzoek, worden geconstateerd als demping van de reeds genoemde oscillatorkringen der dispersie-meetopstellingen, maar een eenvoudige, calorische methode, zoals bijvoorbeeld in Groningen⁷⁾ en Amsterdam¹³⁾ is gebruikt, en waarvan wij ook gebruik maakten, voert dadelijk naar het doel en levert zonder veel moeilijkheden de relaxatietijden. Verderop zullen wij bespreken hoe de relaxatietijd wordt gedefinieerd in het geval dat wij inplaats van met (2) te doen hebben met (4). Wij merken nog op, dat ook aan paramagnetische zouten warmteontwikkeling door hysteresis in wisselvelden is bepaald bij zeer lage temperaturen¹⁴⁾, maar dat dit effect essentieel verschillend schijnt te zijn van de absorptie door relaxatie.

De eerste positieve resultaten verkregen in 1934 Mac Dougall en Giaque¹⁵⁾, toen zij voor enkele gadoliniumzouten, merkwaardigerwijze uit de bepaling van de verandering der susceptibiliteit wegens de temperatuursverhoging, een schatting konden maken van de energiedissipatie. Zij experimenteerden bij ca 1° K en bepaalden de susceptibiliteit in de gebruikte wisselvelden zelf, zonder nochtans dispersie te kunnen aantonen met hun brugmethode. Sinds 1936 houden zich vooral Gorter en medewerkers naast het dispersieonderzoek bezig met het absorptieonderzoek en wel, in navolging van de oorspronkelijke proeven van Gorter¹⁶⁾ te Leiden en Haarlem in 1936, met behulp van een eenvoudige gas-thermometer. Cooke en Hull¹⁷⁾ maten ongeveer op de wijze van Mac Dougall en Giaque, maar het is, gezien de lage temperatuur, waarbij zij werkten, niet geheel zeker of bij hun proeven geen ferromagnetisme en bijgevolg hystereseverliezen optraden.

Voor zover ons bekend is geen der gebruikelijke methoden voor de bepaling der susceptibiliteit met de balans gebezigd voor relaxatieonderzoek. Het lijkt ons toe, dat slechts met lage frequenties en een zeer gevoelige balans een meting mogelijk is van de kracht

$\frac{1}{2} \chi H \frac{dH}{dx}$ op een preparaat in een inhomogeen magnetisch wissel-

veld. Ook de extinctie van radiogolven in een relaxerend medium is veel te klein om meetbaar te zijn.

Om onze schets te besluiten vermelden wij dat de eerste theoretische artikelen op ons gebied gepubliceerd zijn door Waller¹⁸⁾ in 1932 en door Heitler en Teller¹⁹⁾ en Gorter en Kronig²⁰⁾ in 1936. Sindsdien hebben vooral Amerikaanse en Nederlandse physici uitbreiding gegeven aan onze kennis. Voorts wijzen wij nog even op proeven van Shire en Allen²¹⁾, die onmiddellijk met het probleem der paramagnetische relaxatie samenhangen. Zij maten, met behulp van een weerstandsthermometer, de temperatuursverandering bij adiabatische magnetisatieprocessen en meer in het bijzonder de snelheid daarvan. De temperatuur bleek veranderingen van de magnetische veldsterkte in minder dan 0,5 sec te volgen.

II - DE STATISCHE SUSCEPTIBILITEIT

A - *Atomaire beschouwingen.*

De reactie van de materie op een magnetisch veld vindt zijn verklaring in de permanente magnetische momenten (spins) van sommige elementaire deeltjes en in de baanbeweging van die deeltjes, welke een lading bezitten. Het tollende magnetische electron is door A. H. Compton²²⁾ in 1921 geïntroduceerd, zij het dan dat hij in zijn artikel steunde op hypothesen van enkele oudere auteurs. In 1925 is door Uhlenbeck en Goudsmit, zoals bekend, een modelvoorstelling van het atoom met electronen, die een extra vrijheidsgraad zouden hebben, voorgesteld ter wille van de spectraalanalyse. De spins der deeltjes waaruit de atoomkern is opgebouwd, en die resulteren tot het kernmoment, kunnen wij buiten beschouwing laten. Van grote betekenis is voor ons echter het baanmoment der electronen. Reeds Ampère maakte de veronderstelling van elektrische kringstromen in de moleculen, welke aan deze het karakter van kleine magneetjes zouden geven, die door een magneetveld kunnen worden gericht. Zoals men weet moet men zich deze kringstromen niet te realistisch voorstellen; een goed houvast biedt nog het atoommodel van Bohr, volgens hetwelk de baanmomenten der om de kern lopende electronen verschillende discrete waarden kunnen hebben al naar de toestand waarin het systeem, waarvan de electronen deel uitmaken (atoom, ion, molecule) verkeert. De theorie van het magnetisme (en vooral van het para- en diamagnetisme) kan vrij ver worden ontwikkeld vanuit de theorie van het „vrije“, dat wil eigenlijk zeggen het slechts zwak beïnvloede atoom (ion, molecule). Men maakt daarbij gebruik van de statistische mechanica om het gedrag van de materie als geheel te verklaren. De bedoeling van deze paragraaf is, om de hoofdtrekken ervan weer te geven, voor zover van belang voor ons onderwerp. Zoals bekend zijn er niettemin heel bijzondere trekken

in het magnetisch gedrag van de materie, die niet binnen zulk een kader blijven; het ferromagnetisme is een gebruikelijk voorbeeld hiervan, evenals het anomale diamagnetisme in bismuth en sommige andere metalen. Wij vermelden dit nog eens omdat de theorie van de paramagnetische relaxatie gedeeltelijk berust op de gedachte, dat er bij de betreffende magnetisatie, evenals in de genoemde voorbeelden, processen verlopen in het inwendige der stof waarbij meer dan een deeltje — of zelfs de stof als geheel — betrokken zijn. Men heeft leren inzien, dat een uitermate snelle magnetisatie van een paramagnetisch zout een coöperatief verschijnsel is.

Wat kan men nu van de elementaire magneetjes zeggen? In het algemeen zullen in chemische verbindingen de atomen een onderlinge uitwisseling van electronen binnen de grenzen van het molecule of in het totale kristalverband hebben aangegaan. Volgens K o s s e l is een goed deel van de chemische reacties te danken aan de neiging der atomen om een edelgas-configuratie aan te nemen ten koste van hun ladingsbalans. Omdat een dusdanige configuratie der electronen geen resulterend magnetisch moment heeft zullen de gevormde verbindingen dus niet paramagnetsich kunnen zijn, ware het niet, dat bij sommige elementen de genoemde vorming der edelgasconfiguratie eigenlijk niet volledig toegaat. Het kan een proces zijn, dat slechts de buitenste electronenschil van het model van B o h r completeert of weg neemt. Dit brengt voor de verklaring der affiniteit geen moeilijkheden; de overeenkomst tussen de betreffende (niet-paramagnetische) configuraties en onze ionen is echter niet volledig, omdat binnen-schillen van de laatste nog incompleet zouden kunnen zijn. Bij de elementen uit de ijzergroep, de zeldzame aardmetalen en de elementen der Pd-, Pt- en U-groepen van het periodiek systeem staan we voor dit geval. De verbindingen ervan kunnen paramagnetisch zijn. Wij vermelden dat er ook verbindingen bestaan die geen elementen uit de overgangsgroepen bevatten en toch paramagnetisme vertonen. Alle moleculen met een oneven aantal electronen moeten dit doen, omdat er minstens een „ongepaard” electron in overblijft. NO, ClO₂ en een aantal organische verbindingen (vrije radicalen) zijn hiervan voorbeelden. Het is duidelijk, dat al deze verbindingen niet beantwoorden aan de voorstelling van K o s s e l. Voorts zijn paramagnetisch die elementen, waarvan de atomen een moment hebben, tenzij deze momenten door moleculevorming of in kristalverband elkaar opheffen. Men vindt een overzichtelijk referaat over deze magnetochemische problemen bij K l e m ²³). Tenslotte zal ook de rotatie van moleculen die een elektrische dipool bezitten een (zwak) magnetisch moment opleveren. Evenals de bijdrage der atoomkernen kunnen we dit in onze beschouwingen achterwege laten. Trouwens, wij zullen ons in het volgende vrijwel beperken tot het dusgenaamd normale paramagnetisme van vaste stoffen en wij wijzen er op, dat het onderzoek naar de instellingstraagheid van het moment der bovengenoemde „anormale” paramagnetica — ook al in verband met experimentele moeilijkheden — nog volledig braak terrein is. Wij meenden deze korte opsomming voor de volledigheid te moeten geven.

Het normale paramagnetisme wordt daardoor gekenmerkt, dat de susceptibiliteit vrijwel omgekeerd evenredig is met de absolute tem-

peratuur en onafhankelijk is van de veldsterkte. De zouten van elementen uit de ijzergroep en van de zeldzame aarden vertonen het in mindere of meerdere volmaaktheid. Vanuit het standpunt der atoomtheorie kennen wij aan de betreffende ionen een constant magnetisch moment toe, dat op verschillende wijze kan ontstaan uit de spin- en baanmomenten van de electronen afzonderlijk. De mogelijkheden hiertoe moeten in overeenstemming zijn met de regels van *H u n d* indien de ionen vrij zijn en in de grondtoestand. In onze zouten ondergaan de ionen echter storende invloeden van de omgevende ionen of atomen of atoomgroepen. Dientengevolge ligt het geval dan anders.

Wij moeten ons in het geval van de ijzergroep of de zeldzame aarden een koppeling volgens *R u s s e l l* en *S a u n d e r s* in het vectormodel van het ion voorstellen. De electronen van het ion, wier toestanden alle gekenmerkt zijn door verschillende combinaties van vier quantumgetallen, zijn in wisselwerking getreden; wanneer het ion in zijn grondniveau of normale toestand verkeert, aldus: De spins stellen zich samen tot een gezamenlijk spinmoment, gekarakteriseerd door een quantumgetal *S* voor het gehele ion. Volgens *H u n d* is *S* zo groot als maar mogelijk is met het oog op het pauliverbod voor de electronen. Evenzo stellen de baanmomenten zich samen tot een gezamenlijk baanmoment (quantumgetal *L*), dat eveneens maximaal is, met inachtneming van het pauliverbod en een voorrang van de spinmomenten in dit verband. Tenslotte vertoont het ion als geheel een moment dat samengesteld is uit de voorgaande twee (quantumgetal *J*), en wel is het moment M_J in de eerste helft der beide overgangsgroepen substractief uit M_S en M_L samengesteld, in de tweede helft additief.

Men heeft

$$M_L = \sqrt{L(L+1)} \cdot \mu_0$$

$$M_S = 2 \sqrt{S(S+1)} \cdot \mu_0$$

$$M_J = g \sqrt{J(J+1)} \cdot \mu_0$$

$$J = L \pm S$$

g is de zogenaamde factor van *L a n d é*.

Bij de normale experimenteersomstandigheden verkeert het ion altijd in het grondniveau, of in een daaruit voortkomend niveau na

opheffing der ontarding. Als oorzaken voor de splitsing van het grondniveau noemen we, naast een door den experimentator aangebracht magnetisch veld H , de in de stof ter plaatse der ionen heersende, inwendige elektrische en magnetische velden. Veelal moeten we ons het inhomogene elektrische kristalveld voortgebracht denken door een configuratie van watermoleculen, die deel uitmaken van het in het zout meegekristalliseerde kristalwater. Bijvoorbeeld is door röntgenanalyse van de aluinen aangetoond ²⁴⁾ dat de metaal-ionen daarin omgeven zijn door octaëders van watermoleculen en deze, met hun sterke dipolen, hebben een sterke invloed. Vanzelfsprekend kunnen verschillen de radicalen en ionen hetzelfde doen. Het inwendig magneetveld is een later te verduidelijken begrip, waarmee men het effect van de magnetische momenten der buur-ionen, i.c. de paramagnetische ionen, karakteriseert. In feite is het evenwel niet strikt mogelijk, een zo eenvoudig beeld van de magnetische wisselwerking der ionen te geven en historisch gezien is deze omstandigheid van betekenis geweest voor de ontwikkeling van de theorie der paramagnetische relaxatie. Het is van belang op te merken dat de genoemde inwendige velden in ieder geval niet constant zijn, maar o.a. tengevolge van de warmtebeweging in het kristalrooster een periodiek gedeelte hebben.

Als deze velden te sterk zijn, gaat het vectormodel, waarin het „permanente” magnetische moment als component M^H in de richting van het aangelegde magneetveld H , slechts

$$J g \mu_0, (J - 1) g \mu_0, \dots, (-J) g \mu_0$$

kan hebben, niet meer op. Dit is reeds het geval als de velden, wat de door hen geïntroduceerde storing betreft, van de grootteorde van H worden (en dit is steeds het geval). Bij zeer grote velden krijgt men in de Fe-groep ontkoppeling van spin en baan. Door de vergelijking van Schrödinger nu op te lossen voor het onderhavige probleem, zou men de eigenfuncties en energie-eigenwaarden evenwel moeten kunnen bepalen, om dan met betrekking hierop de matrixvoorstelling van het moment te geven, waarmee het probleem, voor zover dit het afzonderlijke ion aangaat, zou zijn afgedaan. Hierbij moge worden opgemerkt dat Broer ^{9) 25)} een uitvoerige discussie van de te gebruiken hamiltonfunctie heeft gegeven.

Om Broer's resultaten samen te vatten beschouwen wij een systeem, dat de magneet, welke een constante veldsterkte moge hebben, bevat, voorts het in het oog gevatte ion en bovendien zijn „omgeving” (welke de inwendige velden veroorzaken). De hamiltonfunctie H ervan bevat nu de veldenergie van de magneet, de wisselwerkingsenergie tussen de magneet en het ion (dat nog aan zijn omgeving is gebonden) en ten derde een gedeelte H° . Dus is

$$H = H_{\text{magneet}} + H_{\text{wisselwerking}} + H^{\circ}$$

Men kan bewijzen ^{9) 25)}: a - de bewegingsvergelijkingen van het ion in gegeneraliseerde coördinaten kunnen in Hamilton's vorm gebracht worden, met de functie H° ; H° is dus een geschikte functie ter vorming van een quantummechanische operator voor de golfvergelijking van het ion. b - $\delta H_{\text{magneet}} = - \delta H_{\text{wisselwerking}}$, dus de energie, die aan het systeem moet worden toegevoerd voor een overgang bij constante veldsterkte is gelijk aan het verschil van twee eigenwaarden van H_{\circ} , d.i. de energie van een uitgezonden quantum. Onder normale omstandigheden wordt dit geabsorbeerd als roostertrilling en verandert de aan de magneet toegevoerde energie tot warmte in de stof. De genoemde eigenwaarden van H° zijn de spectroscopische energieniveaux, dezelfde die men bij het zeemaneffect vindt. Het is wenselijk om deze te bepalen. c - Men kan bewijzen dat de 1e graadsterm in de ontwikkeling naar H van H_{op}° gelijk is aan het magnetisch moment.

$$H_{\text{op}}^{\circ} = H_{\text{op}}^{\circ} - H \cdot M_{\text{op}}^{\text{H}}. \quad (5)$$

H_{op}° is de energieoperator van het niet door H gestoorde ionsysteem. H betekent hier een kleine variatie of storing van het magneetveld. De energieniveaux van (5) berekent men volgens de gebruikelijke storingsrekening als

$$E_n = E_n^c - H M^{\text{H}}(n n) + H^2 \sum_{\substack{m \\ (m \neq n)}} \frac{|M^{\text{H}}(n m)|^2}{h \nu_{n m}} \quad (6)$$

De matricelementen gelden, zoals bekend, voor de ongestoorde toestand en de energiever verschillen $h \nu_{n m} = E_m^c - E_n^c$ eveneens. Het is nu vaak heel moeilijk om de golfvergelijking van het

ionsysteem met voldoende nauwkeurigheid op te stellen of op te lossen. Toch kan men, met de methode der groepentheorie, een idee krijgen van de ligging der niveaus, welke na min of meer volledige opheffing der ontarding van het grondniveau, tengevolge van het reeds genoemde inhomogene kristalveld, ontstaan. De praktische mogelijkheid hiervan berust op röntgenanalyse der kristallen, in het algemeen op een hypothese aangaande de symmetrie van de omgeving van het ion. Omgekeerd betekent een geslaagde aanpassing van de susceptibiliteitsmetingen aan een gekozen model van die omgeving, dat redelijk betrouwbare gegevens over de sterkte en de symmetrie van de velden zijn verkregen, welke een steun vormen voor onderzoek naar de kristalstructuur.

Tabel I verenigt verschillende gegevens over de ionen die wij onderzochten.

Hierin is o.a. aangegeven de grondtoestand van het vrije ion volgens Hund. De p_{gev} geldt in gehydrateerde zouten. De laatste kolommen geven aan, hoe de splitsing in baanniveaus (alle met dezelfde L -) tot stand komt in inhomogene elektrische velden van verschillende symmetrie. Men vindt de theorie hiervan bij Bethe²⁶⁾ en deze is besproken bij v. d. Handel²⁷⁾.

In de tweede helft van deze paragraaf geven we aan hoe de susceptibiliteit berekend wordt uit de ligging der niveaus; een bespreking van de ionen afzonderlijk beperken we en stellen we uit tot de discussie van onze metingen. Over het algemene karakter van de splitsingen maken we nog de volgende opmerkingen, ter verduidelijking van de tabel.

In vele gevallen zijn \vec{M}_L en \vec{M}_S niet samengesteld tot een constante \vec{M}_j ; zij zijn ontkoppeld. Dit kan bij één enkel atoom ook het gevolg zijn van een sterk magneetveld. In het vectormodel precederen dan \vec{M}_L en \vec{M}_S zoals bekend, onafhankelijk van elkaar om \vec{H} . Ook kan het kristalveld \vec{M}_L „vastvriezen”, terwijl \vec{M}_S vrijgelaten wordt. In een sterk veld zou zich het spinmoment op $2S + 1$ manieren en het baanmoment nog weer op $2L + 1$ manieren kunnen instellen ten opzichte van een magneetveld \vec{H} . De totale multipliciteit van alle toestanden, die gekarakteriseerd worden door een bepaalde L en een bepaalde S , is dus $(2S + 1)(2L + 1)$. Hier-

TABEL I

ion	Aantal 3 d — elec- tronen	ionstraal (ÅE)	S	L	J	Grond- toestand vrije ion	P _{gev.}	P _{ber.} ^(s)	Splitsing in Baanniveaux				
									ontaardings- graad wegens L vrij	kubisch	trigonaal	tetragonaal	rhombisch
Cr ⁺⁺⁺	3	0,65	$3/2$	3	$3/2$	$4F_{3/2}$	3,9	3,87	(7)	(1) (3) (3)	3.(1) 2.(2)	3.(1) 2.(2)	7.(1)
Fe ⁺⁺⁺ Mn ⁺⁺	5	0,67 0,91	$5/2$	0	$5/2$	$6S_{5/2}$	5,9	5,92	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Fe ⁺⁺	6	0,83	2	2	4	$5D_4$	5,5	4,90	(5)	(2) (3)	(1) 2.(2)	3.(1) (2)	5.(1)
Ni ⁺⁺	8	0,78	1	3	4	$3F_4$	3,2	2,83	(7)	(1) (3) (3)	3.(1) 2.(2)	3.(1) 2.(2)	7.(1)
Cu ⁺⁺	9	0,8	$1/2$	2	$5/2$	$2D_{5/2}$	1,9	1,73	(5)	(2) (3)	(1) 2.(2)	3.(1) (2)	5.(1)
	aantal 4 f- elec- tronen							P _{ber.} ^(l)					
Gd ⁺⁺⁺	7	1,11	$7/2$	0	$7/2$	$8S_{7/2}$	7,9	7,95	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)

toe dragen, als we nog zuivere Russell-Saunders-koppeling hebben, ook andere vectoriële samenstellingen van L en S , dan die welke in de grondtoestand volgens Hund worden aangenomen, bij elk met $2J + 1$ toestanden, waarbij J alle waarden tussen $|L + S|$ en $|L - S|$ doorloopt. In de zouten van de ijzergroep is elk baan-niveau gesplitst in een multiplet met een multipliciteit $2S + 1$.

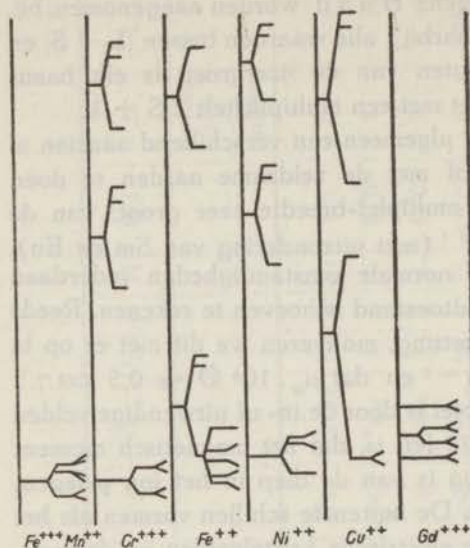
De multiplets hebben in het algemeen een verschillend aanzien al naar wij met de ijzergroep of met de zeldzame aarden te doen hebben. Bij de laatste is de multiplet-breedte zeer groot; van de orde-grootte 1000 à 10.000 cm^{-1} (met uitzondering van Sm en Eu). Dit betekent, dat wij onder normale omstandigheden inderdaad slechts met de werkelijke grondtoestand behoeven te rekenen. Reeds vooruitlopend op onze uiteenzetting, motiveren we dit met er op te wijzen dat $kT \approx 0,7$, $T \text{ cm}^{-1}$ en dat $\mu_0 \cdot 10^4 \text{ O} \approx 0,5 \text{ cm}^{-1}$. Elke component van het multiplet is door de in- of uitwendige velden gesplitst, waarbij een belangrijk feit is, dat het magnetisch moment der zeldzame aarden afkomstig is van de diep in het ion gelegen, kleine N -schil ($4f$ electronen). De buitenste schillen vormen als het ware een afscherming voor de elektrische kristalvelden en de magnetische wisselwerking der ionen is ook gering bij voldoende magnetische „verdunning”. In de ijzergroep zijn de multiplets daarentegen tamelijk smal: bij de ionen in de eerste helft van de orde-grootte $10-100 \text{ cm}^{-1}$, bij de anderen van de orde-grootte $100-1000 \text{ cm}^{-1}$. De getallen zijn maar een ruwe aanduiding. De invloed van de inwendige velden is hier groot, omdat de magnetische $3d$ -schil hier niet diep in het ion ligt. Ruwweg is de storingsenergie 10.000 cm^{-1} ; het effect hiervan is de reeds genoemde ont koppeling van \vec{M}_S en \vec{M}_L . \vec{M}_L wordt „vastgevroren”. De kleine spinbaan-koppeling, welke door de multipletbreedte wordt uitgedrukt, is dus in zekere zin slechts een correctie. Een correctie niettemin, die in de tweede helft van de ijzergroep een flinke betekenis heeft, omdat er mee verklaard worden:

a - het feit dat de susceptibiliteit hier groter is dan verwacht mag worden van de spinmomenten alleen.

b - de magnetische anisotropie: De anisotropie van de kristalvelden kan zich via de spinbaan-koppeling hierin tonen.

Tot slot merken we op dat volgens een theorema van Kramers

in de niveaus van een ion met oneven aantal ionen minstens een tweevoudige ontarding overblijft bij een elektrische splitsing. De



Figuur 2. Energieniveaus der besproken ionen, voor elk ion is een kolom met vier stel niveaus getekend; van links naar rechts vindt men: de baanniveaus in een kubisch veld, idem in minder symmetrische velden, vervolgens de invloed der spin-baan-koppeling, en ten slotte de invloed van een constant magneetveld. De beide laatste alleen bij het onderste baanniveau. De figuren zijn niet op schaal.

toestanden met eigenwaarden E_n van H^0 . De waarschijnlijkheid om een ion in de n toestand aan te treffen is nu

$$W_n = \frac{g_n \cdot \exp - E_n / kT}{\sum_n g_n \cdot \exp - E_n / kT} \quad (7)$$

g_n is de ontardingsgraad van het n^e niveau, k de constante van Boltzmann. Aan het diagonaalmatrixelement M^H (nn) kennen wij de betekenis toe van de quantummechanische middelwaarde van M^H als het ion in de n^e toestand verkeert en $H = H_c$ is. In eerste

eventuele magnetische wisselwerking van de ionen en de door den experimentator aangelegde H heffen deze op.

Naar de heersende gewoonte geven we een schema van de splitsingspatronen in fig. 2.

B - De stof als geheel

De ionen worden nu verondersteld te verkeren in temperatuurevenwicht met het gehele roosterstelsel van het kristal, dat als thermostaat met temperatuur T wordt opgevat. Afgezien van de quantsprongen, die het evenwicht bewerkstelligen, verkeren de ionen in de stationaire

benadering geldt dit ook nog als de veldsterkte de waarde $H_c + H$ heeft, maar in tweede benadering behoort bij elk niveau dan een magnetisch moment

$$M^H(n, n) + H \sum_{\substack{m \\ (m \neq n)}} \frac{2 |M^H(n, m)|^2}{h \nu_{m, n}} \quad (8)$$

(8) is afgeleid uit de altijd geldende formule

$$M^H = - \frac{\partial H^0}{\partial H} \quad (9)$$

met gebruikmaking van (5) en (6). Het is van belang dit op te merken, aangezien dit de betekenis van de susceptibiliteit vastlegt als de afgeleide van het moment der gehele stof naar de veldsterkte. Het tweede lid van (8) kan men opvatten als het polarisatiemoment van het ion. Het over het gehele systeem gemiddelde moment per ion is vervolgens te berekenen door (8) met de gewichten (7) te middelen.

De klassieke hypothese van de permanente momenten blijkt nu te betekenen, dat het schema der energieniveaux het volgende beeld vertoont: er is een groep niveaux, waarvan de afstand tot het grondniveau klein is, vergeleken met kT , terwijl de andere zeer veel meer dan kT hoger liggen of door selectieregels niet kunnen combineren met de onderste. In het algemeen beantwoorden de ionen van de ijzergroep en de zeldzame aarden hieraan. Voor hun zouten kan men volgens van Vleck²⁸⁾ en Gorter²⁹⁾ uit (7) en (8) afleiden:

$$\chi/N = \frac{\sum_{n, m} |M^H(n, m)|^2}{\sum_n 1 \cdot k(T - \Theta)} + \sum_{n, m'} \frac{2 M^H(n, m')}{\sum_n 1 \cdot h \nu_{m', n}} \quad (10)$$

n en m zijn nu de indices der lage, m' die der hoge niveaux. N is het aantal momentdragende ionen per gram. $k \Theta$ staat als afkorting voor

$$k \Theta = \frac{\sum_n E_n^c}{\sum_n 1} - \frac{\sum_{n, m} E_n^c |M^H(n, m)|^2}{\sum_{n, m} |M^H(n, m)|^2} \quad (11)$$

(10) is gebleken in voortreffelijke overeenstemming met de experimentele gegevens van vele zouten te zijn. Blijkens (11) heeft de phenomenologische constante Θ uit de formule van Curie-Weisz:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (12)$$

de betekenis van een onderste grens voor de maat voor de invloed der kristalvelden, en (of) magnetische wisselwerking der ionen. Wij wijzen er ten overvloede nogmaals op dat het energieschema E_n en de matrixelementen van M^H voor de door deze invloeden en H_c gestoorde toestand zijn te nemen. Wenst men uit te gaan van diverse waarden H_c (en dat wil zeggen dat men het verloop der differentiële susceptibiliteit beschouwt), dan verandert, zoals wij zullen zien, niet $\sum |M^H(nm)|^2$, wel echter Θ , volgens (11).

Θ zou hierdoor het karakter van een constante verliezen, maar dit heeft in onze benadering geen betekenis. Men vergelijkte de reeds genoemde niveausplitsing van $0,5 \text{ cm}^{-1}$ door een veld van 10^4 O met het effect der kristalvelden. (10) vertoont nog een van de temperatuur onafhankelijk deel der susceptibiliteit, afkomstig van de hoogfrequente matrixelementen, en inderdaad blijkt experimenteel een correctie van deze aard op (11) te moeten worden toegepast.

Experimenteel blijkt ook, dat voor talloze zouten met hetzelfde paramagnetische ion de grootte $\frac{C}{N}$ constant is. Dit wordt verklaard uit het theorema van de spectroscopische stabiliteit, hetwelk hier luidt, dat de som $\sum_{nm} |M^H(nm)|^2$, gesommeerd over de laagste groep niveaux, onafhankelijk is van de ligging van de niveaux, zolang die groep, bij wijze van spreken, in de verschillende zouten toch „bij elkaar” blijft, wat inderdaad heel vaak het geval is. De consequenties van het theorema der spectroscopische stabiliteit zijn nu o.a.

$$a. \quad \sum_{nm} |M^H(nm)|^2 = \frac{1}{3} \sum_{nm} |M(nm)|^2. \quad (13)$$

Dit volgt uit het feit, dat het linkerlid gelijk moet zijn aan de analoge sommen voor de beide andere componenten van M .

b. $\sum_{n m} |M(n m)|^2$ kan berekend worden alsof we het volkomen vrije ion hadden met slechts de laagste niveaus. Met (10), (12) en (13) vindt men dan voor de curieconstante:

$$C = N p^2 \mu_0^2 / 3 k, \quad (14)$$

waarin in het geidealiseerde geval der zeldzame aarden (het vrije ion) geldt:

$$p = g \sqrt{J(J+1)} \quad (15)$$

en in het geidealiseerde geval der ijzergroep (het ion met „vastgevroren” baanmoment en ontkoppeld spinmoment):

$$p = 2 \sqrt{S(S+1)}. \quad (16)$$

c. De susceptibiliteit in de richting van H is onafhankelijk van de magnetisatie dwars daarop.

Met de anisotropie van de susceptibiliteit zullen we ons hier niet bezighouden.

In tabel I waren de experimentele waarden van p , gedefinieerd door (14) en de berekende waarden volgens (16) resp. (15) ook afgedrukt. De getallen spreken voor zich zelf. De experimentele waarden van p ontleen wij aan Gorter²⁹⁾ 30). In III-2 vergelijken wij onze eigen susceptibiliteitsmetingen met de magnetonengetallen p .

We besluiten deze paragraaf met het diamagnetisme van onze zouten in herinnering te brengen. Het diamagnetisme is, zoals men weet, een polarisatie-effect, evenals het van de temperatuur onafhankelijke paramagnetisme, maar het wordt door de beïnvloeding van alle electronenbanen veroorzaakt, ongeacht of deze tot de paramagnetische ionen behoren of niet. Men berekent dat per electron een bijdrage

$$\mu = - H \frac{e}{4 m c^2} \cdot \overline{r_1^2} \quad (17)$$

tot het diamagnetisch moment wordt geleverd. $\overline{r_1^2}$ is het gemiddelde kwadraat van de baanradius en behoort in de quantummechanische matrixgedaante te worden gebracht. Alleen de diagonaalelementen van $\overline{r_1^2}$ zijn verantwoordelijk voor het diamagnetisme.

III - DE SOORTELIJKE WARMTE DER STOF BIJ LAGE TEMPERATUREN

A - Bijdrage van de atomaire warmtecapaciteit.

We veronderstellen een zeker schema der E_n in de zin van de vorige paragraaf (zie (6)). E_n waren de spectroscopische energieniveaux, die bij een bepaalde waarde van het magneetveld horen. We zien voorlopig af van de magnetische wisselwerkingen. (Geen „inwendig” magnetisch veld.) De ionen zijn in energie-uitwisseling met hun omgeving (het rooster) en voor het geheel kan men dus de canonicke verdeling aannemen. Voor het geheel van ionen kan men voor de totale inwendige energie per gram schrijven:

$$U = N k T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \lg Z \right)_H \quad (18)$$

waarbij Z , de toestandssom, gelijk is aan

$$Z = \sum g_n \cdot \exp - E_n / kT. \quad (19)$$

(19) vormt een sluitsteen tussen de statistiek en de thermodynamica.

Men kan nu uit het energieschema in principe

$$C_H = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_H, \quad (20)$$

de warmtecapaciteit van de paramagnetische ionen per gram van de gehele stof, afleiden. Wanneer er slechts twee niveaux zijn, die op een afstand ΔE liggen, wordt (20) met behulp van (18) en (19)

$$C_H = N \cdot k \cdot \left(\frac{\Delta E}{k T} \right)^2 \cdot \frac{\exp - \Delta E / kT}{(1 + \exp - \Delta E / kT)^2} \quad (21)$$

Wij geven dit eenvoudige voorbeeld om er aan te illustreeren wat ook in het algemeen het geval is: Het verloop van de soortelijke warmte vertoont een piek bij $kT \approx \Delta E$ (in ons voorbeeld bij $kT = 0,43 \Delta E$; in het geval van meerdere niveaux leze men voor ΔE ruwweg de breedte van de totale groep), terwijl voor $kT \gg \Delta E$ de C_H afneemt met T^{-2} . En wel is dan

$$C_H = \frac{B}{T^2} = \frac{N(\Delta E)^2}{4 kT^2} \quad (22)$$

In normaal-paramagnetische stoffen verkeert men, zoals gezegd,

in de omstandigheid, dat er een groep van (laagste) niveaus is, waarvan de „overall“-splitsing ΔE klein is vergeleken bij kT , terwijl de hogere zó hoog liggen dat zij praktisch niet bezet zijn, en dus vanzelfsprekend ook in de soortelijke warmte geen bijdrage leveren. Bij zeer lage temperaturen zijn de maxima inderdaad voor vele zouten gevonden, hoewel bij heel kleine splittingsen vaak alleen de flank (22).

$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{aq}$ is in dit verband een merkwaardig zout³¹); de bijdrage van de Eu^{+++} -ionen tot de soortelijke warmte ervan is juist eerst bij kamertemperatuur maximaal. Dit wordt veroorzaakt door de geringe multipletafstand, die ook een grote afwijking van de wet van Curie tot gevolg heeft.

Door (22) te vergelijken met (11) kunnen we een interessante vergelijking maken tussen de coefficient B in de magnetische soortelijke warmte en de curietemperatuur Θ , of tussen de ligging van het maximum van C_H langs de T -schaal en Θ . Hiertoe forceren we (11); we stellen $k\Theta = \Delta E$, hetgeen stellig niet geheel juist is, omdat Θ zeer veel kleiner kan uitvallen. Bij anisotrope zouten zal men bijvoorbeeld grote Θ 's in diverse richtingen van het enkelkristal vinden, maar in het poeder is de experimentele middelwaarde soms nul. Ook de magnetische wisselwerking der ionen beïnvloedt Θ , terwijl wij haar invloed op C_H buiten beschouwing wilden laten. Onder B en C wordt dit recht gezet. Voorts willen we $H = 0$ veronderstellen; dit heeft tot gevolg, dat de coefficient B een waarde b_{el} heeft, die slechts afhankelijk van het (electrische) kristalveld is. Het voordeel van deze keuze blijkt in het derde deel van deze paragraaf. Blijkens (22) moet nu

$$\frac{b_{el}}{T^2} \approx \frac{\Theta^2}{4T^2} \cdot R \text{ per gram ion} \quad (23)$$

zijn. R , de gasconstante, is gelijk aan k maal het getal van Avogadro.

Een van de aantrekkelijke kanten van het relaxatieonderzoek is, dat men ook bij hoge temperaturen B ermee kan bepalen, ondanks het feit, dat de magnetische soortelijke warmte dan al uiterst gering is vergeleken met de soortelijke warmte van het gehele zout (rooster). De gebruikelijke methoden zouden dan stellig geen resultaat meer opleveren, terwijl het in de buurt der maxima nog heel goed

moet gaan: Uit (21) vinden we een maximum van 0,45 R per gram ion. Het hier besproken type van atomaire soortelijke warmte wordt veelal genoemd naar Schottky³²⁾

B - De soortelijke warmte wegens de wisselwerking der ionen in de vaste stof.

Deze was onder A met opzet buiten beschouwing gelaten; het betreft hier nu immers een geheel ander coöperatief verschijnsel. Van Vleck³³⁾ en Waller³⁴⁾ hebben bewezen dat in dit geval bij voldoende hoge temperatuur weer een T^{-2} wet geldt, n.l.

$$C_{H=0} = \frac{b_{\text{magn}}}{T^2} = \frac{C \cdot \frac{1}{2} H_i^2}{T^2} \quad (24)$$

$$\text{met} \quad H_i^2 = g^2 \mu_0^2 \cdot J(J+1) \cdot 2 \sum_{p \neq q} \frac{r_{pq}^{-6}}{r_{pq}} \quad (25)$$

C is de curieconstante volgens (14) en (15). Wij moeten volgens Van Vleck evenwel de wisselwerking der spinmomenten nemen, als de baanmomenten zijn „vastgevroren”. In (25) komt dan S in de plaats van J; $g = 2$ en C wordt berekend met (16). In geval geen van beide uitersten geldt, zette men voor $g^2 \mu_0^2 J(J+1)$ in (25) de experimentele waarde van 3 kC. Met de indices p en q zijn alle N ionen van het gehele kristal genummerd; r_{pq} is hun onderlinge afstand. (25) geldt voor een magnetische wisselwerking van het dipool-dipool-type. Een eventuele plaatsruilwisselwerkingsenergie zou nog een extra bijdrage tot de soortelijke warmte leveren. Voor de volledigheid geven we hier de door Van Vleck berekende waarden van $2 \sum_{p \neq q} \frac{r_{pq}^{-6}}{r_{pq}}$.

Enkelvoudig kubisch rooster	16,8 n ²
Zijvlak — gecentreerd kubisch rooster	14,4 n ²
Ruimtelijk gecentreerd kubisch rooster	14,5 n ²

De getallen lopen niet veel uiteen. n is het aantal ionen per cm³. H_i heeft de betekenis van een gemiddelde sterkte van het magnetische veld, dat ter plaatse van een ion heerst als gevolg van de nabuurschap der andere magnetische ionen. In ander verband komen we op deze H_i nog terug.

Bij sommige zouten is het mogelijk, een anomalie (piek) in het

verloop der soortelijke warmte inderdaad te verklaren als gevolg van een coöperatief effect dat in een betrekkelijk klein temperatuursgebied een inwendige vrijheidsgraad „losmaakt”, in het algemeen een entropieverandering veroorzaakt. Voorbeelden waarbij we alleen te maken hebben met de T^{-2} uitloper (24) staan in hoofdstuk III. Een goede theorie voor het gehele verschijnsel der homomorfe overgangen ontbreekt nog ³⁵). Interessante voorbeelden van zouten met een anomalie bij betrekkelijk hoge temperaturen zijn CuSO_4 anhydr. (34°K), zie *Stout* ³⁶); en MnFl_2 anhydr. ($66,5^\circ \text{K}$), zie *Stout* en *Adams* ³⁷). Het is opmerkelijk, dat MnCl_2 anhydr. geen anomalie in de soort. warmte vertoont ³⁸). Zie verder ook *Brons* ³⁹).

Men heeft gevonden, dat enkele niet-magnetische diëlectra zoals KH_2PO_4 ⁴⁰), welke een electricch curiepunt hebben, analoge verschijnselen vertonen.

C - Iets over de thermodynamica van het magnetisatieproces.

De eerste hoofdwet der thermodynamica, toegepast op ons systeem van ionen, luidt:

$$dQ = dU + M dH . \quad (26)$$

U is de spectroscopische energie. De index bij M laten we voor 't gemak weg. Zoals gebruikelijk is schrijven we (26) als:

$$dQ = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_H dT + \left[\left[\frac{\partial U}{\partial H} \right]_T + M \right] dH \quad (27)$$

en we herkennen in deze formule

$$\left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_H = C_H .$$

Na gebruikmaking van de tweede hoofdwet kan men (27) schrijven als

$$dQ = C_H dT + T \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_H dH \quad (28)$$

en (28) nog weer formeel omvormen tot

$$dQ = \left[C_H + T \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_H \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_M \right] dT + T \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_H \left[\frac{\partial H}{\partial M} \right]_T dM. \quad (29)$$

Hierin kan men de coëfficiënt van dT de magnetische soortelijke warmte bij constante magnetisatie noemen

$$C_M = C_H + T \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_H \cdot \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_M. \quad (30)$$

Dit resultaat is in de eerste plaats belangrijk, omdat het ons in staat stelt, langs thermodynamische weg (dat is een eenvoudige weg) een uitdrukking voor C_H te vinden en ons te bevrijden van de beperking $H = 0$ onder A en B . We veronderstellen, dat de wet van Curie $M = CH/T$ geldig is. Dit impliceert niets nieuws, vergeleken met de beschouwing over de niveaus onder A , θ wordt evenwel verwaarloosd. Dan is volgens (30)

$$C_H = C_M + \frac{CH^2}{T^2} \quad (31)$$

Blijkbaar is C_M gelijk aan $C_{H=0}$.

Door (31) komt (24) nu in een nieuw licht: Ten aanzien van C_H is een uitwendig veld H even effectief als een „inwendig magneetveld” $H/\sqrt{2}$.

In het algemeen kunnen we, het bovenstaande samenvattend zeggen, dat

$$C_H = \frac{B}{T^2} = \frac{b + CH^2}{T^2} \geq \frac{\theta^2}{4T^2} \cdot R \quad (32)$$

bij voldoende hoge temperatuur T , waarin we b nog kunnen splitsen in een electricch deel en een magnetisch deel.

Met behulp van (32) kunnen we nu gemakkelijk een uitdrukking vinden voor de adiabatiscbe susceptibiliteit. (Zonder nadere aanduiding is met de susceptibiliteit altijd $\left[\frac{\partial M}{\partial H} \right]_{\text{isoth}}$ bedoeld.

Deze opmerking ter correctie op (1)).

Immers uit (28) vindt men

$$\left[\frac{\partial M}{\partial H} \right]_{\text{adiab}} = \left[\frac{\partial M}{\partial H} \right]_{\text{isoth}} \cdot \frac{C_M}{C_H} \quad (33)$$

en dit wordt, als de wet van Curie geldt (zie (30)):

$$\left[\frac{\partial M}{\partial H} \right]_{\text{adiab.}} = \left[\frac{\partial M}{\partial H} \right]_{\text{isoth.}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{C}{b} \cdot H^2}. \quad (34)$$

Deze uitdrukking is voor de theorie der adiabatiscche demagnetisatie en voor de theorie der paramagnetische relaxatie van belang, en wij zullen haar in I-5 en I-6 weer tegenkomen. Hierop vooruit-

lopend schrijven wij de factor $\frac{1}{1 + C/b \cdot H^2}$ in verband met (24) ook wel als $\frac{1/2 H_1^2}{1/2 H_1^2 + H_c^2}$ of als $(1-F)$.

Wanneer de zouten magnetisch anisotroop zijn, is de susceptibiliteit een tensor van de tweede graad.

IV - IETS OVER RELAXATIEVERSCHEIJNSELEN

Men kan de eerste hoofdwet der thermodynamica formuleren als

$$0 = dU - TdS + \sum YdX. \quad (35)$$

Een toename of afname der inwendige energie is gelijk aan een som van differentiaaluitdrukkingen, waarin zekere bijeenhorende parameterparen voorkomen.

Wij willen ons niet bezighouden met het vraagstuk van een „ideale” keuze van parameterparen. Met een enigszins slordige zegswijze kan men soms spreken van inducerende grootheden X en bijbehorende geïnduceerde grootheden Y. Soms kunnen de grootheden X regelbare „uitwendige” parameters zijn (bijv. v), en Y zulke parameters, dat twee systemen met elkaar in evenwicht zijn bij gelijke waarde ervan (bijv. p). In thermomagnetische problemen kan men vaak volstaan met de veldsterkte en het magnetisch moment als parameters. Wanneer U de spectroscopische energie voorstelt neme men MdH voor YdX. Merkwaardig is, dat de entropie S geen zonder meer regelbare of meetbare parameter is.

YdX is de arbeid, welke wij op het systeem verrichten. TdS kan beschouwd worden als een toegevoerde hoeveelheid warmte. Over de wijze waarop S toeneemt, hebben wij geen contrôle (absorptie van straling, contact met een warm voorwerp).

Het systeem moge nu een kringloop doorlopen, doordien aan de grootheden Y een reeks van infinitesimale veranderingen wordt ge-

geven, die deze weer op de oude waarde terugbrengen. Dit gebeure evenwel adiabatisch, hetgeen volgens het heersend spraakgebruik betekent, dat door thermische isolatie alle warmtecontact en stralingsuitwisseling van de stof met de omgeving is uitgesloten. TdS zou dus nul zijn. Het is duidelijk, dat na zo'n kringloop U kan zijn toegenomen als de grootheden Y geen eenduidige functies zijn van X. Immers kan dan

$$\int dU = - \int YdX \neq 0 \quad (36)$$

Men staat nu dus voor deze paradox: De kringloop als geheel betekent een toestandsverandering, waarin U is toegenomen met zeg ΔU ; voor en na deze verandering zijn de parameters X gelijk. Volgens de eerste hoofdwet in de formulering (35) zou er dus warmte moeten zijn toegevoerd. Toch hebben we een adiabatisch proces uitgevoerd! Blijkbaar zou (35) als een ongelijkheid moeten worden geschreven. Zoals bekend⁴¹⁾ moet de thermodynamica echter worden uitgebreid met de stelling, dat bij een irreversibele adiabatiscbe verandering de entropie ook kan toenemen. In het algemeen vindt dit, zoals de statistische mechanica leert, zijn oorzaak in inwendige vrijheidsgraden van het systeem, welke veroorzaken, dat er geen inwendig evenwicht in behoeft te bestaan.

Er zijn talloze verschijnselen bekend, waarbij U volgens (36) toeneemt. Onderscheid moet worden gemaakt tussen tweeërlei soort functioneel verband tussen X en Y. Het is mogelijk dat de geïnduceerde grootheid zich met een zekere traagheid regelt naar de inducerende, zoals in I-I werd geschetst, en na verloop van tijd een eenduidige waarde zou kunnen bereiken, maar hieraan niet toekomt omdat de toestandsveranderingen te snel plaats vinden (*relaxatie*). Een ander geval doet zich voor als de snelheid irrelevant is, en Y niettemin een soort „lus“-functie is van X (*hysterese*). Relaxatie is de oorzaak o.a. van de geluidsdispersie, van de dispersie der dielectriche constante in vloeistoffen, en gedeeltelijk ook van de inwendige demping der vaste stof. Wij bepalen ons tot de magnetische veldsterkte H als grootheid X en het moment M van een diamagnetische of paramagnetische stof als Y. Ferromagnetica laten wij verder geheel buiten beschouwing.

Het diamagnetisme is een polarisatieëffect. Vergelijk (17). De diamagnetische inductie in het atoom is een adiabatisch proces en

komt uitsluitend door de wisselwerking tussen veld en atoom tot stand. Alle spectroscopische energieniveaux worden slechts met een uiterst klein bedrag verplaatst. Een statistische herverdeling in het systeem van ionen is dus als feit te verwaarlozen, en als oorzaak voor relaxatie van het diamagnetisch moment van geen betekenis. In het atoommodel kan men zich ook enigszins voorstellen hoe de energieverandering plaats vindt: Tijdens het aanzetten van H beweegt zich ieder electron in een rotationeel verdeeld electrisch veld en ondervindt hierin een zekere vertraging of versnelling. Wij zijn geneigd dispersie te verwachten bij frequenties, die van de orde-grootte der omlooppfrequenties der electronen zijn, en voorts bij de frequenties, corresponderend met golflengten van de orde-grootte der baanstralen. In de quantumtheorie wordt het diamagnetisch polarisatiemoment in de z -richting gegeven door diagonaalelementen $\int \psi_n (x^2 + y^2) \psi_n^* dx dy dz$. Echter bestaan er ook niet-diagonaalelementen $\int \psi_n (x^2 + y^2) \psi_m^* dx dy dz$, welke een klassiek pendant vinden in de door *L a r m o r* verwaarloosde variatie in de straal der electronenbanen.

Voor onze proefnemingen mogen wij van een eventueel diamagnetische relaxatie wel afzien.

In I-2 maakten wij onderscheid tussen de al dan niet van de temperatuur afhankelijke bijdragen tot het paramagnetisme. Het eerste aandeel ontstaat uit de herverdeling der ionen over de verschillende stationnaire toestanden, welke na het aanzetten van het magneetveld energetisch een ander gewicht krijgen. Bovendien bevat de curieconstante ook niet-diagonaalelementen, tengevolge waarvan eveneens energie uit het h.f. veld kan worden geabsorbeerd. De theoretische en experimentele onderzoekingen hebben voor het grootste gedeelte betrekking op de traagheid der herverdeling en in I-6 stellen wij ons voor er een nader overzicht van te geven. De grondgedachte is, dat het paramagnetische ion middels de kristalveldkrachten gebonden is aan het rooster en thermische trillings-quanta daarvan kan opnemen of emitteren. Hiermede gaan de gewenste overgangen tussen de magnetische niveaux gepaard. De overgangswaarschijnlijkheid, die het proces beheerst heeft een eindige, zeer goed meetbare waarde. Men spreekt in dit geval van *rooster-relaxatie*. In I-5 schetsen wij hoe, dank zij hun wisselwerking, de

paramagnetische ionen met elkaar één systeem, het spinsysteem, vormen en hoe men een inzicht tracht te verkrijgen in het eigenwaardeprobleem van het spinsysteem als geheel. Dit is, in verband met de niet-diagonaalelementen van het magnetisch moment, in staat quanta uit het h.f. magnetische veld (stralingsveld) op te nemen. Het is experimenteel inderdaad mogelijk het begin van het (continue) absorptie spectrum waar te nemen, zij het dan dat wij deze z.g. *spinabsorptie* bij hogere radiofrequentie waarnemen dan de roosterrelaxatie.

Terugkerend tot de thermodynamica beschouwen we het gebruik maken van de relaxatie als een middel of kunstgreep, waardoor de entropie van de stof adiabatisch kan worden verhoogd en wel zo, dat deze in de loop van de tijd regelmatig toeneemt. (De spinrelaxatie zou dit zelfs in een volkomen van het rooster geïsoleerd gedacht spinsysteem kunnen bewerkstelligen). De voor de roosterrelaxatie verantwoordelijke inwendige vrijheidsgraad is de mogelijkheid van energieuitwisseling tussen spinsysteem en roostersysteem, welke uiteraard haar betekenis dankt aan de omstandigheid, dat H wel het spinsysteem, maar niet het roostersysteem beïnvloedt! De op het spinsysteem verrichte arbeid $-\int MdH$ wordt tenslotte als warmtebeweging aan het gehele rooster meegedeeld en wij kunnen deze meten als het product van warmtecapaciteit en temperatuursverhoging van de stof. Wij schrijven

$$\Delta T = \frac{\Delta H}{C} = \frac{-\int MdH}{C} \quad (37)$$

per cyclus. C stelt thans, in tegenstelling tot de vorige paragraaf, de warmtecapaciteit van de gehele stof bij constante H voor. Daar onze metingen bij de temperatuur van vloeibare stikstof of hoger werden uitgevoerd, kan men deze C gevoeglijk gelijk stellen aan de soortelijke warmte van het rooster.

Men zou het enigszins inconsequent kunnen noemen, dat de paramagnetische absorptie in een thermisch geïsoleerd zout als een adiabatisch proces wordt beschouwd. Er is geen essentieel verschil met de absorptie van warmtestraling, welke gewoonlijk wel beschouwd wordt als toevoer van warmte. Het is een kwestie van voordeel of conventie bij de theoretische behandeling. Hetzelfde kan men trouw-

wens antwoorden op de vraag, waarom de spinabsorptie als stralingsprobleem, de roosterabsorptie echter eerder als thermodynamisch probleem wordt behandeld. (Zie I-5 en I-6).

Blijft nog over een opmerking aangaande het van de temperatuur onafhankelijke aandeel van het paramagnetisch moment. Zal dit ook relaxatie vertonen bij onze experimenten? Dit is niet het geval. Het is immers afkomstig van de polarisatieterm in (10) en deze komt vrijwel onmiddellijk tot stand, als gevolg van de werking van H op het betreffende ion. Wij verwachten eerst bij optische frequenties afwijkingen. Het karakter van een magnetisatieprobleem is dan echter verdwenen, want de absorptie tengevolge van de h.f. matrixelementen is niets anders dan de absorptie van magnetische dipoolstraling, den spectroscopist welbekend.

V - HOOFDTREKKEN VAN DE THEORIE VOOR DE PARAMAGNETISCHE RELAXATIE — SPINRELAXATIE

De eerste experimentele gegevens waren gegevens aangaande de spinrelaxatie. Eerst later is het andere type ontdekt en hiervoor een theorie ontworpen, die zeer wel geschikt is voor de quantitative verklaring van de verschijnselen. De spinrelaxatie is tot nog toe minder goed bekend en verklaard.

Wij willen ons hier beperken tot het refereren van een theorie van Broer^{9) 42)}. Wij stellen met nadruk voorop hier, zowel als elders in dit inleidend hoofdstuk, slechts een oriënterende beschouwing te geven. Voor een kritisch overzicht van de theorie van beide relaxatietypen zie men het proefschrift van Broer.

Het h.f. magnetische veld $H_0(\nu)$ in de meetopstelling kan opgevat worden als een stroom van gepolariseerde quanta, waarvan de frequentie ν wordt gegeven door de oscillator. Er is vanzelfsprekend een zekere spreiding — de bandbreedte — om deze frequentie. Elk geïsoleerd systeem met energiewaarden E_n en E_m , welke ten naaste bij een bedrag $h\nu$ verschillen, kan nu als gevolg van de aanwezigheid van de e.m. trilling quantumsprongen maken tussen deze toestanden, mits het elektrische of magnetische moment van het systeem in de richting \vec{E}_0 resp. \vec{H}_0 van het wisselveld een matrixelement M (nm) heeft, dat ongelijk is aan nul. Men kan de

periodiciteit van de veldsterkte ook opvatten als een variatie van een uitwendige parameter bij de beschrijving van ons systeem, die te snel verloopt om het adiabatenprincipe van Ehrenfest geldig te doen zijn, zodat na een cyclus een eindige waarschijnlijkheid bestaat om het systeem in plaats van in de oorspronkelijke toestand n aan te treffen in de toestand m , indien $M(nm) \neq 0$. Na deze quantumsprong zal er energie tussen veld en systeem zijn uitgewisseld. In het algemeen betreft het hierbij niet een hoeveelheid $h\nu$. In de taal van de eerste der beide genoemde opvattingen drukt men dit uit met de term breedte van de spectraallijn.

Het spinsysteem bezit in verband met het grote aantal ionen per cm^3 een uitermate gecompliceerd niveauschema en men mag niet hopen dit ooit precies te kunnen berekenen. Wij kunnen ons echter wel indenken alle niveauparen in het oog te hebben, waarvoor geldt:

$$E_m - E_n = h\nu_{nm} \approx h\nu, \text{ etc.}$$

De gestimuleerde overgangen tussen deze niveaux zijn te berekenen zonder dat de quantisering van het stralingsveld strikt vereist is. Met de generaliseerde einsteincoëfficiënt

$$B_{n \rightarrow m} = B_{m \leftarrow n} = \frac{8\pi^3}{h^2} |M(nm)|^2 \quad (38)$$

berekent men de aan de ruimtelijke dichtheid der veldenergie $\frac{1}{8\pi} H_0^2$ evenredige overgangswaarschijnlijkheid per sec.

$$B_{n \rightarrow m} \cdot \frac{1}{8\pi} H_0^2.$$

De waarschijnlijke absorptie, zowel als de waarschijnlijke emissie is bijgevolg

$$A_{nm} = A_{mn} = \frac{8\pi^3}{h^2} |M(nm)|^2 \cdot \frac{1}{8\pi} H_0^2 \cdot h\nu \text{ erg}, \quad (39)$$

wanneer beide niveaux tenminste enkelvoudig zouden zijn. Bij de betrekkelijk lage frequenties van ons probleem kunnen wij de spontane emissie gevoeglijk verwaarlozen. (De A-coëfficiënten zijn een factor 10^{30} kleiner dan de B-coëfficiënten).

Wij kijken thans even naar de experimentele gegevens. Het is

mogelijk om in een kristalletje van 10^4 - μmol bij 10^8 Hz per periode bijvoorbeeld 10^{13} quanta te absorberen. Dit geeft een zeer ongewoon beeld van de verblijftijden van het spinsysteem als geheel in zijn niveaus. In verschillende delen van het kristal vindt dan ook wellicht tegelijkertijd absorptie van quanta $h\nu$ plaats. Het spinsysteem maakt bovendien nog veel talrijker sprongen met energie-uitwisseling met het rooster (ca 10^{18} per periode bijvoorbeeld). Men komt ertoe het energieschema van het spinsysteem als geheel, waarin men aan elk niveau een ontaardingsgraad toekent en steeds één niveau door het systeem bezet veronderstelt, te vervangen door een schema, waarvan elk energieinterval een bezettingsdichtheid ρ heeft, gelijk aan het aantal van de betreffende systemen uit het ensemble, waarmee men het spinsysteem voorstelt. De absorptie van telkens een quantum $h\nu$ wegens de diverse overgangen $n \rightarrow m$, etc. kan men adderen. Het verschil in bezettingsgraad van de verschillende energieintervallen komt tot stand doordien de ionen met elkaar in wisselwerking zijn en er een boltzmannverdeling voor hen bestaat. Cumulatieve absorptie die hun statistiek een ernstige verandering zou kunnen geven is niet te vrezen, zoals de gegeven getallen aantonen. Wanneer er $\zeta_{nm} \exp - E_n/kT$ benedenniveaux zijn, vanwaaruit de quantsprong gemaakt zou kunnen worden, dan kunnen er slechts $\zeta_{nm} \exp - E_m/kT$ bovenniveaux zijn.

In verband hiermee en omdat $h\nu/kT$ een kleine breuk is krijgen wij voor de netto spinabsorptie per seconde

$$A'(\nu) = \frac{16 \pi^3 \nu^2}{kT} \cdot \left\{ \bar{\Sigma} \zeta_{nm} |M(nm)|^2 \right\} \cdot \frac{H_0^2}{16 \pi} \quad (40)$$

Het $\bar{\Sigma}$ -teken betekent sommeren over alle matricelementen, waarvan de bijbehorende frequentie juist, of op een effectieve lijnbreedte na, gelijk is aan ν . ζ_{nm} is de gemiddelde bezetting van de niveaus n en m . Wij schrijven (40) als:

$$A'(\nu) = \frac{8 \pi^3 \nu^2}{kT} f(\nu) \cdot \frac{H_0^2}{16 \pi} \quad (41)$$

waarin

$$f(\nu) = 2 \bar{\Sigma} \zeta_{nm} |M(nm)|^2 \quad (42)$$

Het is zaak om $f(\nu)$ te bepalen.

Wij maken hier nu een kleine zijsprong naar (4), in welke formule wij χ zullen vervangen door

$$\chi = \chi' - j\chi'' \quad (43)$$

hiermede uitdrukking, dat de magnetisatie inderdaad een phase-vertraging ten opzichte van het veld heeft, en wel over een hoek bgtg χ''/χ' . We berekenen vervolgens dat de per seconde geabsorbeerde energie bij deze phenomenologische voorstelling van zaken

$$A + A' = \nu f \text{ HdM} = \pi \nu \chi'' H_0^2 \quad (44)$$

is. Vergelijk (3) en (4). De notatie $A + A'$ is hier gekozen om te laten uitkomen, dat χ' en χ'' moeten worden berekend als zijnde het resultaat van beide relaxatietypen. Daar de energiedichtheid van het magnetisch wisselveld $\frac{H_0^2}{16\pi}$ is, is de phenomenologische absorptiecoëfficiënt gelijk aan $16\pi^2\nu\chi''$, terwijl (41) de waarde $\frac{8\pi^3}{kT} \nu^2 f(\nu)$ geeft, zodat voor wat de spinabsorptie aangaat, geldt

$$\chi''(\nu) = \frac{\pi}{2kT} f(\nu) \cdot \nu \quad (45)$$

Er bestaan relaties tussen χ' en χ'' , die geheel algemeen gelden, zodat de theorie van de spinrelaxatie is herleid tot de bepaling van $f(\nu)$. Vergelijk (77) en (78).

Broer geeft nu verder de volgende vergelijkingen, uitgaande van (42).

$$\int_0^\infty f(\nu) d\nu = 2 \sum_{n \neq m} \sum \zeta_{nm} |M(nm)|^2 = kT \chi_{\text{adiab}} \quad (46)$$

Hiervoor vergelijk men (10) en (12). Het principe der spectroscopische stabiliteit stelt ons in staat om de herleiding (46) uit te voeren. Het uitvallen der diagonaalelementen betekent dat het spinsysteem geïsoleerd van het rooster is, zodat χ_{adiab} moet worden ingevuld, welke met (34) uit χ_{isoth} kan worden berekend. Broer bewees, dat het geldig veronderstellen van de wet van Curie in (46) het overbodig maakt om nader in te gaan op de verdelingsfunctie ζ . Verder is

$$\int_0^{\infty} f(\nu) \nu^2 d\nu = \sum_n \sum_m \nu_{nm}^2 |M(nm)|^2 = \frac{1}{4\pi^2} \langle \dot{M}^2 \rangle \quad (47)$$

$$\int_0^{\infty} f(\nu) \nu^4 d\nu = \sum_n \sum_m \nu_{nm}^4 |M(nm)|^2 = \frac{1}{16\pi^4} \langle \dot{M}^2 \rangle \quad (48)$$

Met $\langle \rangle$ geeft men aan de invariante diagonaalsommen, gedeeld door het aantal rijen der matrices. Met behulp van (46), (47) en (48) kan men trachten een idee te krijgen van $f(\nu)$.

De spinabsorptie hangt nu af van de mate van wisselwerking der spins en voorts van H_c , H_d en de elektrische kristalvelden. In verband hiermede kunnen we verschillende gevallen onderscheiden. Broer veronderstelt nu eerst eens, dat er geen elektrische velden zouden zijn, noch een uitwendig magneetveld. Hij vindt dan voor (47)

$$\int_0^{\infty} f(\nu) \cdot \nu^2 d\nu = \frac{64}{3} \frac{N \mu_o^2}{h^2} \cdot S^2 (S+1)^2 \frac{2}{p \neq q} \sum r_{pq}^{-6} \quad (49)$$

terwijl (46) oplevert (vergelijk (14) en (16)):

$$\int_0^{\infty} f(\nu) d\nu = \frac{4}{3} \mu_o^2 N S(S+1). \quad (50)$$

Een middelbare frequentie ν_o wordt ingevoerd:

$$\nu_o^2 = \frac{\int_0^{\infty} f(\nu) \cdot \nu^2 d\nu}{\int_0^{\infty} f(\nu) d\nu} = \frac{16 \mu_o^4}{h^2} S(S+1) \frac{2}{p \neq q} \sum r_{pq}^{-6} = \frac{4 \mu_o^2}{h^2} H_i^2 \quad (51)$$

Men vergelijkke (25). (48) biedt praktische moeilijkheden bij de berekening, de uitkomst zal $\sim \nu_o^4 \cdot \langle M^2 \rangle$ zijn; men mag veronderstellen, dat $f(\nu)$ voor $\nu \gg \nu_o$ zeer klein zal zijn en Broer stelt voor om een gauzkromme aan te nemen:

$$f(\nu) = kT \chi_{\text{adiab}} \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\nu_o} \exp - \nu^2 / 2 \nu_o^2 \quad (52)$$

Deze keuze is in overeenstemming met (46) en (51). Als wij de phenomenologische constante ζ' invoeren wordt (41):

$$A'(v) = \pi \zeta'_0 v^2 \chi_{\text{ad}} H_0^2 \exp - v^2/2 v_0^2 \quad (53)$$

met

$$\zeta'_0 = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{1}{v_0} \quad (54)$$

ζ'_0 heeft de dimensie van een (relaxatie)tijd. Volgens (53) en (51) zou de spinabsorptie A' een piek hebben bij $\sqrt{2} \cdot v_0 = \frac{2\mu_0 H_i \sqrt{2}}{h}$ en dit laat zich ook wel horen. Een vrije spin zou in een vast magneetveld H niveaus hebben op afstand $2\mu_0 H$ en overgangen mogen maken tussen buurniveaux.

Het resultaat (53), (54) was ook reeds door Waller¹⁸⁾ afgeleid. Deze auteur maakte echter gebruik van een storingsrekening voor de vrije spins. In ongepubliceerde berekeningen van Casimir is deze methode ook uitgebreid op het geval dat er een uitwendig veld $H_c // H_0$ wordt ingeschakeld. Terloops moge hier worden opgemerkt, dat men zich eertijds heeft voorgesteld, dat de insteltijd van het magnetisch moment der stof omgekeerd evenredig zou zijn met de omklapwaarschijnlijkheid van de individuele spins. Deze laatste zou dan afnemen met de kans dat het inwendige magnetische veld ter plaatse van het ion juist het uitwendige veld H_c compenseert. De mogelijkheid hiertoe ligt in het fluctueren van het inwendige veld om de middelwaarde H_i . Zo zou dus⁴³⁾ in grote H_c voor de insteltijd ζ' moeten gelden:

$$\zeta'(H_c) = \zeta'_0 \cdot \exp H_c^2/H_i^2, \quad (55)$$

een relatie, die moeilijk met de experimenten in overeenstemming is te brengen en waarvan de onjuistheid trouwens door Broer is aangetoond.

Broer redeneert in het geval H_c aldus: (46) wordt

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = (1 - F) \langle M^2 \rangle = \frac{1/2 H_i^2}{1/2 H_i^2 + H_c^2} \cdot \langle M^2 \rangle \quad (56)$$

en (47) en (49) blijven geldig, zodat in grote H_c de middelbare frequentie wordt

$$v_c^2 = \frac{\int_0^{\infty} f(v) \cdot v^2 dv}{\int_0^{\infty} f(v) dv} = \frac{2 H_c^2}{H_i^2} v_o^2 = \frac{8 \mu_o^2}{h^2} H_c^2. \quad (57)$$

een resultaat, dat Broer toelicht door erop te wijzen dat het spinsysteem, wanneer het een conglomeraat van elkaar niet storende deeltjes was, energieniveaux op afstand $2\mu_o H_c/h$ zou hebben, waartussen echter juist tengevolge van de storing nu ook de oorspronkelijk verboden overgangen toegestaan zijn geworden. Het is zo immers pas in te zien hoe met een veronderstelling als (52) een absorptiemaximum kan komen bij $\sqrt{2} \cdot v_c = 4 \mu_o H_c/h$.

Inmiddels zijn wij hoofdzakelijk geïnteresseerd bij de absorptie bij lage frequenties. Broer vindt met behulp van een storingsrekening, dat ϱ' in zeer sterke velden H_c dan zal afnemen met H_i^2/H_c^2 . Het absorptiespectrum ontleent vrijwel zijn gehele vorm aan het zojuist genoemde absorptiemaximum ten koste van de piek bij $\sqrt{2} \cdot v_o$. Ook als H_c de orde-grootte van H_i heeft zal ϱ' al veel kleiner dan ϱ_o' zijn geworden.

Een loodrecht op H_o georiënteerd veld H_d beïnvloedt (46) niet; $F = 0$. Zie de op twee na laatste alinea van I. 2. In (47) hebben we echter een M staan en deze krijgt nu een extra term omdat M en M_d niet verwisselbaar zijn. Broer berekent voor (47) nu:

$$\int_0^{\infty} f(v) \cdot v^2 dv = (v_o^2 + v_d^2) \cdot \text{Sp } M^2 \quad (58)$$

$$h v_d = 2\sqrt{2} \mu_o H_d. \quad (59)$$

zodat ook nu ϱ' in grote H_d zal afnemen, en wel, zoals door middel van storingsrekening kan worden gevonden, evenredig met H_i^2/H_d^2 .

De invloed der elektrische velden is naar twee gevallen te onderscheiden. Bij ionen met een even aantal ongecompenseerde elektronenspins kan door het elektrische kristalveld de ontaarding van het grondniveau der ionen geheel zijn opgeheven en de splitsingen zijn veelal zeer groot vergeleken met $\mu_o H_i$. Deze storing op de ionen is te vergelijken met die van een zeer groot uitwendig magneetveld, zodat ϱ' uitermate klein zal zijn. Tot nog toe is het niet gelukt ϱ' experimenteel te bepalen in dit geval.

De ionen met halftallige S hebben kramersontaarding, zodat hun niveaus groepsgewijs zijn gesplitst. We kunnen de situatie, in navolging van Broer, aan de hand van het Cr^{+++} -ion schilderen. Dit ion heeft bij afwezigheid van het elektrische kristalveld een viervoudig ontaard niveau. In een zwak magnetveld zouden slechts de burens onder de dan ontstane aequidistante niveaus mogen combineren. Wanneer er een trigonaal elektrisch veld werkt, waarvan de as ligt in de richting van de lichaamsdiagonaal van de kubische elementaircel terwijl de ribben hiervan in de x y z richtingen genomen worden, dan is het matrixschema van M_z evenredig met

$$\begin{vmatrix} 3 & \sqrt{3}(1+i) & 0 & 0 \\ \sqrt{3}(1-i) & 1 & 2(1+i) & 0 \\ 0 & 2(1-i) & -1 & \sqrt{3}(1+i) \\ 0 & 0 & \sqrt{3}(1-i) & -3 \end{vmatrix} \quad (60)$$

(We veronderstellen nog geen uit- en inwendig magnetisch veld.) Er zijn nu twee paren niveaus gekomen op grote afstand ΔE , nl. de paren (2; 3) en (1; 4). Hiertussen zijn de overgangen (1-2) en (3-4) mogelijk. Deze vinden plaats bij de hoge frequentie $\Delta E/h$ en volgens (42) is het oppervlak onder de corresponderende piek van de f -kromme evenredig met

$$|M(12)|^2 + |M(21)|^2 + |M(34)|^2 + |M(43)|^2 = 24.$$

De totale integraal van $f(\nu)$ is evenwel constant en volgens (46) gelijk aan de som der kwadraten van alle matrixelementen omdat $H_c = 0$. Deze is evenredig met (60). Nu brengen we de magnetische wisselwerking weer in beschouwing. Vanuit het standpunt der ionen kan deze worden beschreven als een inwendig veld H_1 , dat beide niveauparen splitst; vanuit het standpunt van het gehele spinsysteem als de oorzaak van een resonantiepiek bij $\frac{1}{2} \nu_0$ in de absorptie kromme $\nu^2 f(\nu)$, ofwel van een eindige waarde van $f(0)$. Tengevolge van de absorptielijn bij $\Delta E/h$ is echter $f(0)$ slechts $\frac{60-24}{60} = \frac{2}{5}$ deel van de $f(0)$ in het hiervoor besproken geval zonder elektrische velden. ϱ_0' verandert in dezelfde verhouding.

Voor andere ionen kan men, als men het splitsingspatroon kent, soortgelijke berekeningen uitvoeren.

Zeer grote velden H_c en H_d kunnen de kramersontaarding in die mate opheffen, dat een situatie ontstaat als bij de heeltallige spins. Evenwel zal deze niet licht verwezenlijkt kunnen worden omdat daar de elektrische splitsingen in den regel zeer groot zijn. Een ingewikkeld en quantitatief moeilijk te behandelen geval mag men verwachten als $\mu_o H_c$ of $\mu_o H_d$ van dezelfde grootteorde zijn als ΔE . Het is dan mogelijk dat elektrisch gesplitste niveaus magnetisch weer in elkaars nabijheid worden gebracht zodat er toch nog een flinke absorptie kan optreden. In het geval van het Cr^{+++} -ion zouden dan de overgangen (3 — 4) en (1 — 2) juist de absorptie in het begin van het spectrum vergroten. Klaarblijkelijk is Broer's beeld der gescheiden absorptiepieken dan niet meer adequaat. Bij de door ons gemeten zouten verkeerden wij meestal in het geval dat ΔE groot is vergeleken met de magnetische splitsingen. In het geval H_d houdt men een redenering die niet essentieel verschillend is van die, welke twee bladzijden terug werd gehouden. Als H_d van de orde grootte van H_i is, zal ϱ' al flink, laat ons zeggen met de helft, zijn afgenomen. In het geval H_c ligt de zaak, blijkens onze experimenten, iets anders. Wij geven er de voorkeur aan een nadere bespreking evenwel uit te stellen tot III. 8.

Tot slot moeten wij nog iets zeggen van andere dan magnetische wisselwerkingen der spins. Men veronderstelt in enkele zouten plaatsruilwisselwerking ondanks de betrekkelijk rigoureuze magnetische verdunning. Deze kan als verklaring dienen voor de grote soortelijke warmte van het spinsysteem; formeel dus een grote H_i . Broer heeft opgemerkt, dat deze invloed uitgestrekt mag worden op ϱ' , indien de plaatsruil $\langle \dot{M}^2 \rangle$ beïnvloedt. Bij cosinus-koppeling is dit niet het geval. Bij een „Ueberaustausch“ volgens Bloch en Kramers⁴⁴⁾ zou evenwel misschien een andere koppeling kunnen optreden.

VI - VERVOLG — ROOSTERRELAXATIE

Casimir en Dupré⁴⁵⁾ hebben voor de roosterrelaxatie een thermodynamische theorie gegeven, welke berust op de volgende veronderstellingen. Het zout wordt verdeeld in het kristal-

rooster en het spinsysteem. Beide systemen hebben ieder een warmtecapaciteit en een temperatuur (resp. T en T_s) en staan in warmtecontact. Zonder zich met het mechanisme van dit contact in te laten, stellen de genoemde auteurs de hoeveelheid warmte, die per seconde door het spinsysteem wordt afgegeven aan het rooster, gelijk aan:

$$\frac{dQ}{dt} = a (T_s - T) \quad (61)$$

Voorts veronderstellen zij dat het veld en het magnetisch moment van het zout periodiek zijn met de frequentie $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$, en dat ook de spintemperatuur in die frequentie schommelt.

$$H = H_c + H_o \exp j\omega t \quad (3)$$

$$M = M_c + M_o \exp j\omega t \quad (4)$$

$$T_s = T + \vartheta_o \exp j\omega t \quad (62)$$

Broer⁹⁾ heeft, in een beschouwing over het thermisch evenwicht, welke in het spinsysteem tot stand kan komen, de thermodynamische methode gerechtvaardigd.

Men wil nu de algebraïsche susceptibiliteit M_o/H_o leren kennen. Deze is vrijwel niet verschillend van de differentiele, omdat in de gevallen van de practijk de wet van Curie steeds opgaat. (3), (4) en (62) leveren op, met

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} &= \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \cdot \frac{dT}{dt} + \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T \cdot \frac{dH}{dt} \\ z = \frac{M_o}{H_o} &= \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \cdot \frac{\vartheta_o}{H_o} + \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T \end{aligned} \quad (63)$$

De index s mogen wij wel weglaten, daar ϑ_o toch klein is. De eerste en tweede hoofdwet van de thermodynamica leveren op (vergelijk (28) en (61)):

$$- a \vartheta_o = C_H \cdot j\omega \vartheta_o + T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H j\omega H_o \quad (64)$$

zodat er komt, in verband met (30):

$$z = \frac{M_o}{H_o} = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T \cdot \frac{a + j\omega C_M}{a + j\omega C_H} \quad (65)$$

Als $\alpha = 0$ of $\omega \rightarrow \infty$ (thermische isolatie van de beide systemen) gaat (65) over in (34); als $\alpha \rightarrow \infty$ heeft het onderscheid tussen spin- en roostersysteem geen zin. In beide gevallen is χ reëel en doet men beter niet van relaxatie te spreken. Wij stellen nog:

$$\varrho = 2\pi \frac{C_H}{a} \text{ en } F = \frac{C_H - C_M}{C_H} \quad (66)$$

en krijgen uit (65) de relaxatieformules van Debye:

$$\begin{aligned} \chi' &= \chi_0 [(1 - F) + F/(1 + v^2 \varrho^2)] \\ \chi'' &= \chi_0 \cdot F v \varrho / (1 + v^2 \varrho^2) \end{aligned} \quad (67)$$

χ_0 stelt de statische isotherme susceptibiliteit voor. In verband met (34) wordt:

$$F = \frac{C H_c^2}{b + C H_c^2} \quad (68)$$

ϱ is in deze theorie een geheel empirische constante en men zou deze nu ook wel willen berekenen. In het kort geven wij aan hoe dit kan gebeuren. De volgende theorie stamt van Gorter en Kronig⁴⁶⁾ en van van Vleck⁴⁷⁾.

De magnetisatie van het spinsysteem vindt plaats door overgangen tussen niveaus en deze kunnen, voor zover juist de roosterrelaxatie aangaat, voorkomen onder energieuitwisseling met het rooster. Dit laatste verkeert in thermische trilling. Ons interesseren overgangen, waarbij in het zout als geheel enige spectroscopische energie door het spinsysteem wordt afgestaan aan, of opgenomen uit, de trillingsenergie van het rooster. Niet zoals in (39) mag men zich nu tevreden stellen met een niet-gequantiseerd stralingsveld, want de roostertrillingen kunnen hiermede niet wel voorgesteld worden. De waarschijnlijkheid voor een overgang van E_p naar E_q in het spinsysteem worde A_{pq} genoemd. De snelheid waarmee de energie van het spinsysteem naar het rooster wordt overgedragen is volgens Gorter en Kronig:

$$\frac{dQ}{dt} = \sum_{pq} N_p A_{pq} (E_p - E_q) \quad (69)$$

N is de bezetting der niveaus. Voor E worden veelal de eigen-

waarden der individuele ionen genomen, waarbij de wisselwerking als een inwendig veld in rekening wordt gebracht. In (69) leveren deze waarden dus geen bijzondere moeilijkheden. Evenmin de bezetting der niveaus, waarvoor een boltzmannverdeling gelden moet:

$$\begin{aligned} N_p &= \overline{N_{pq}} \left(1 - \frac{E_p - E_q}{2kT_s} \right) \\ N_q &= \overline{N_{pq}} \left(1 + \frac{E_p - E_q}{2kT_s} \right) \end{aligned} \quad (70)$$

omdat wij thermisch evenwicht veronderstellen.

A_{pq} is het moeilijke punt. (Men verwarre deze grootheid niet met de absorptiecoëfficiënt A in (39)). In ieder geval moet zijn:

$$A_{pq} \cdot \exp - E_p/kT = A_{qp} \cdot \exp - E_q/kT$$

zodat wij schrijven:

$$\begin{aligned} A_{pq} &= \overline{A_{pq}} \left(1 + \frac{E_p - E_q}{2kT} \right) \\ A_{qp} &= \overline{A_{pq}} \left(1 - \frac{E_p - E_q}{2kT} \right) \end{aligned} \quad (71)$$

Aan (70) en (71) ligt de veronderstelling van een relatief hoge temperatuur ten grondslag. Als we nu ook $T_s - T \ll T$ veronderstellen krijgen we uit (61), (66) en (69):

$$\varrho = 2\pi C_H \frac{1}{kT^2} \cdot \sum_{p \neq q} \overline{N_{pq}} \overline{A_{pq}} (E_p - E_q)^2, \quad (72)$$

waarmede een formule voor de roosterrelaxatietijd inderdaad verkregen is.

Men onderscheidt nu tweeërlei mechanismen voor de quantumovergangen. Ten eerste kunnen elastische quanta worden geabsorbeerd of geëmitteerd. Dan is:

$$A_{pq} = \frac{4\pi^2}{h^2} \varrho_{\nu} \cdot |H(pq)|^2 \quad (73)$$

H is de wisselwerking tussen roostertrillingen en spins, deze bevat

de wisselwerkingsenergie tussen baanmoment en roostertrillingen en de wisselwerkingsenergie tussen spin- en baanmoment der ionen. Het matrixelement in (73) heeft betrekking op de toestanden p en q , die ten aanzien van het ion een energieverschil $E_p - E_q$ betekenen en ten aanzien van de roostertrillingsquanta met frequentie $(E_p - E_q)/h = \nu$ een verschil van 1 in hun aantal. ϱ_ν is de spectrale verdeling der roostertrillingen.

In de tweede plaats kan er een niet-elastische of ramanverstrooiing van quanta zijn. Dan is:

$$A_{pq} = \frac{4\pi^2}{h^2} \varrho_\nu \varrho_{\nu'} \cdot |H(pq')|^2 \quad (74)$$

Het matrixelement van H heeft nu betrekking op een overgang waarbij $h\nu$ wordt geabsorbeerd door het ion en $h\nu'$ geëmitteerd, zodat $h\nu - h\nu' = E_q - E_p$.

De overgangen van de eerste soort worden gestimuleerd door de trillingen met $\nu \approx 2\mu_0 H/h$; men berekent dat deze soort bij zeer lage temperaturen de andere soort overstemmen. Bij vloeibare-lucht-temperaturen en hoger zijn alleen de ramanovergangen van belang.

De paramagnetische zouten, welke relaxatie vertonen, zijn „spin-only“-stoffen en het is gewenst om te weten hoe de koppeling tussen roostertrillingen en spins hier tot stand komt. De trillingen brengen een variatie aan op het inwendige elektrische en magnetische veld dat op één ion werkt. Het eerste grijpt echter niet onmiddellijk aan op de spin. Het tweede wel, maar het is veel te zwak om de experimentele relaxatietijden te verklaren. K r o n i g ⁴⁸⁾ heeft het beslissende mechanisme gezocht en gevonden in de spin-baan-wisselwerking, welke de invloed van de roostertrillingen (variatiën van inwendig veld) op het baanmoment der ionen doet gevoelen aan de spins. Deze mogelijkheid bood tot nog toe een goede basis voor de ontwikkeling der theorie, al is er nog zeer veel ongewis in de uitvoering der berekeningen. Wij willen een nadere beschouwing van bijzondere gevallen hier achterwege laten en slechts bij de bespreking van onze eigen metingen nog enige punten noemen. Voor de roosterrelaxatietijd als functie van H_c vindt van V l e c k ^{47) 49)} bij de aluinen in het algemeen:

$$\varrho = \varrho_0 \cdot \frac{b + CH_c^2}{b + pCH_c^2} \quad (75)$$

met een van T onafhankelijke p , terwijl ϱ_0 met T zou toenemen. Een bijzonder moeilijke omstandigheid is evenwel het voorkomen van overgangspunten in de stoffen, waarin het beeld der normaaltrillingen der ionen of dipolen rondom het magnetische ion geheel veranderen kan. Uit de exacte uitdrukkingen voor de matrixelementen in (73) en (74) blijkt, dat de volgende factoren ten gunste van een grote relaxatietijd werken: ten eerste een grote afstand tussen het grondbaanniveau en de hogere baanniveaux; ten tweede een kleine spin-baankoppeling; ten derde een geringe koppeling tussen rooster en baanmoment. Voldoende asymmetrie van het kristalveld kan de eerste factor soms sterk begunstigen. De tweede factor heeft een ingewikkelde invloed, daar deze ook verband houdt met C_H .

Het is na het voorgaande duidelijk, dat men experimenteel geïnteresseerd is bij stoffen, die zeer goed de wet van Curie bevredigen, zodat b/C een kleine waarde heeft en men F in praktisch bereikbare velden een eindige waarde kan doen krijgen. Magnetisch verdunde zouten verdienen daarom de voorkeur, en daaronder nog weer de ionen met halfvallige spins. Wij merken op, dat een kleine θ nog geen zekerheid behoeft te geven voor een kleine splitsing omdat, zoals reeds eerder werd opgemerkt, de experimentele middelwaarde van θ over de diverse richtingen (poeders) klein kan uitvallen.

Loodrecht op H_0 georiënteerde constante dwarsvelden H_d veroorzaken geen roosterrelaxatie.

VII - PROBLEMEN MET BETREKKING TOT DE PARAMAGNETISCHE RELAXATIE

Vele punten behoeven nog nader onderzoek. Daarbij behoef men nog niet eens te denken aan het verifiëren van de besproken theorie, en het eventueel uit de experimenten terugberekenen der onbepaalde constanten. Er zijn ettelijke andere experimentele doelstellingen, waaraan men nog niet toegekomen is.

De absorptie in paramagnetische enkelkristallen als functie van de oriëntatie der kristalassen ten opzichte van H_0 is nog niet

onderzocht en kan in anisotrope zouten (tweede helft van de ijzergroep) interessant zijn; naar wij ons voorstellen echter eerder ten aanzien van ρ dan van F .

Verder vormt de invloed van ultrageluid en gemoduleerd licht op de overgangen een studiegebied, evenals de relaxatie in paramagnetische vloeistoffen en gassen, of in organische paramagnetica. De relaxatie van het magnetisch moment zou bij zeer lage temperaturen kunnen worden onderzocht in samenhang met de gyromagnetische verschijnselen. De spinabsorptie zou bij die temperaturen een geheel ander karakter kunnen hebben.

In het algemeen is uitbreiding van de experimenten in de richting van de cm-golven wenselijk.

Onze eigen onderzoekingen leveren in al deze richtingen geen bijdrage. Zij handelen vooral over de spinabsorptie in poeders en zijn wat dat betreft een toetsing van Broer's theorie. Wij meenden met bovenstaande losse aanduidingen evenwel nog enkele programmapunten voor de onderzoekingen der paramagnetische relaxatie te mogen noemen.

HOOFDSTUK II

EXPERIMENTELE BIZONDERHEDEN VAN HET ABSORPTIEONDERZOEK

I - DE QUANTITATIEVE BEPALING VAN DE PARAMAGNETISCHE RELAXATIE, IN HET BIZONDER VAN DE ABSORPTIE

In de inleidende paragraaf schetsten wij reeds op welke manieren het tot nu toe, voor zover ons bekend, gelukt is om de instelling van het magnetische moment in enkele paramagnetische stoffen waar te nemen. Wij bespraken in hoofdstuk I ook, dat de betreffende vertragsverschijnselen in geval van een periodiek magnetisch veld gekarakteriseerd kunnen worden door een complexe susceptibiliteit:

$$\chi = \chi' - j\chi'' \quad (76)$$

De absolute waarde hiervan is, mits we met onze meetfrequentie niet te dicht een resonantielij n benaderen, kleiner dan de statische susceptibiliteit. Het reële en het imaginaire gedeelte zijn gebonden aan de betrekkingen van Kramers en Kronig⁵⁰⁾:

$$\chi'(v_0) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{v \chi''(v)}{v^2 - v_0^2} dv \quad (77)$$

$$\chi''(v_0) = - \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{v \chi'(v)}{v^2 - v_0^2} dv \quad (78)$$

Het zou dus in beginsel voldoende zijn om één van de groot-heden χ' of χ'' te meten, daar men immers uit de kennis van een ervan in een voldoende groot frequentieinterval de andere kan afleiden met behulp van deze formules. Vanuit experimenteel oogpunt bezien is het echter goed om toch beide componenten van χ te meten. Ten eerste als contrôle, ten tweede omdat de nauw-

keurigheid van de bepaling van χ' op andere wijze van de frequentie afhangt dan bij χ'' . De absorptie der tijdseenheid wegens relaxatie is immers evenredig met $\nu\chi''$ en het zal dus des te gemakkelijker zijn om χ'' nauwkeurig te bepalen naarmate de frequentie hoger is, daar de grootte van het absorptieeffect dan groter is. χ' evenwel wordt in principe ⁷⁾ gevonden uit de h.f. waarde der coëfficiënt van zelf- (of wederkerige) inductie van een spoel, welke het paramagnetische preparaat bevat. Als we voor deze keer met χ de susceptibiliteit per volume-eenheid bedoelen, mogen we voor de coëfficiënt van zelfinductie schrijven:

$$L(1 + 4\pi\chi)$$

en deze neemt af bij toenemende frequentie, daar χ' afneemt tot een fractie van de statische waarde. Niet zoals in geval van de absorptie meet men nu een grootte, verbonden met een factor ν ; integendeel, en bijgevolg zijn nuances in het verloop van de zg. restsusceptibiliteit ten gevolge van relaxatieverschijnselen bij hogere frequenties moeilijk waar te nemen. En het dispersieonderzoek verschaft, vergeleken bij het dielectrische analogon, toch al genoeg experimentele moeilijkheden: immers betekent een variatie van een procent in de te bepalen χ' , wanneer deze nog de orde van grootte der statische susceptibiliteit heeft, een variatie van ruwweg slechts 10^{-5} in de inductiecoëfficiënt voor het geval van Fe-aluin bij vloeibare-lucht-temperatuur. Dit voorbeeld kan een idee geven van de vereiste verfijning waartoe men gedwongen is als men betrouwbaar dispersieonderzoek wil verrichten. Een uitvoerige beschrijving van de experimentele methoden ervoor gaven Gorter en Teunissen ^{8) 51)} en vooral Broer en Schering ^{9) 52)}. Wij verwijzen hiernaar, en voor wat betreft het relaxatieonderzoek bij lage frequentie's met een brugmethode, waarmede men tegelijkertijd χ' en χ'' kan bepalen, ook naar artikelen van De Haas, Casimir, Dupré en Bijl ^{12) 53) 54)}. Wij merken nog op, dat een „heterodyne beat-frequency” methode zoals Broer e.a. hebben toegepast, en vooral de brugmethode die in Leiden is uitgewerkt, heel moeilijk voor frequentie's corresponderende met metergolven, zijn te ontwikkelen.

Het absorptieonderzoek, waarmee wij ons hebben beziggehouden, verliep in grote trekken gelijk reeds door Gorter en Brons

en Dijkstra is beschreven^{13) 7) 55)}. Ons doel was een bepaling van het imaginaire gedeelte der susceptibiliteit per gram, met behulp van de formule voor de in het paramagnetische zout per seconde geabsorbeerde energie:

$$C \cdot \Delta T = 0,24 \cdot 10^{-7} \pi \nu \chi'' H_0^2 g \text{ cal} \quad (79)$$

waarin C de warmtecapaciteit van het preparaat is en ΔT de temperatuursverhoging daarin wegens relaxatie in het magnetisch wisselveld $H_0 \cos 2\pi\nu t$; g is de massa der stof in grammen. Indien mogelijk werd door middel van (79) de absolute waarde van χ'' berekend en anders werd volstaan met een bepaling van relatieve waarden, d.i. het verloop van de absorptie met de frequentie en met de waarde van een constant magnetisch veld, waarop het wisselveld werd gesuperponeerd. Ook uit deze relatieve bepalingen kan het relaxatieverschijnsel soms reeds voldoende bestudeerd worden. De absorptie werd gemeten bij verschillende temperaturen. Een afhankelijkheid van χ'' t.o.v. H_0 is tot nog toe, ondanks daartoe ondernomen pogingen, niet aangetoond zodat H_0 in onze experimenten een parameter was zonder verder belang. H_0 moest slechts voldoende groot zijn om een goed meetbare ΔT te krijgen.

Er werd om praktische redenen gewerkt in twee opstellingen: één voor frequenties van 0,1 tot 10 MHz en één voor hogere frequenties tot 78 MHz. De zenders en de problemen, die met de h.f. velden voor het onderzoek samenhangen, zullen verderop worden besproken. Voor het tot stand brengen van een constant magneetveld waren twee magneten beschikbaar. Ten eerste een spoelmagneet, ter leen uit het Natuurkundig Laboratorium der Rijksuniversiteit te Groningen. Het veld ervan is verticaal georiënteerd en bijgevolg kon het h.f. veld van de spoel (zie fig. 3), die juist in de magneet paste, evenwijdig zijn met dit constante veld. De magneet is voorzien van een speciale waterkoeling met dozen, volgens Gorter en Brons⁷⁾. Zonder gevaar kon een veldsterkte van 4000 Ø bereikt worden bij een dissipatie van ca. 10 KW en een verbruik van 15 liter koelwater per minuut. Wij zijn Prof. Dr. D. Coster zeer dankbaar voor zijn bereidwilligheid ons gedurende lange tijd dit onderdeel onzer opstelling ter beschikking te stellen. Ten tweede maakten wij gebruik van een ongekoelde ijzerkernmagneet, type Lange, geconstrueerd door

den heer J. v. d. Zwaal, bedrijfschef van het Zeemanlaboratorium. Hiermede realiseerden wij het transversale geval bij de absorptiemetingen in het h.f. veld van een spoel; het h.f. magnetisch veld tussen het kortgesloten lechersysteem, waarmee wij experimenteerden bij 78 MHz, kon zowel evenwijdig aan als loodrecht op het constante veld van deze magneet worden gericht. De poolschoenen waren vlak, hadden een diameter van 7,5 cm en waren ingesteld op een afstand van 5,5 cm, zodat een voor ons doel voldoende homogeen veld werd verkregen. Deze ijzermagneet gebruikten wij niet boven 3200 Ø, hetgeen een stroom van circa 3 Amp. betekende. Dit was de veiligheidsgrens met het oog op de warmtedissipatie in de wikkelingen. Het verband tussen H en i werd door middel van een eenvoudige ballistische methode, met een voldoende klein proefspoeltje, vastgelegd.

Er werd geëxperimenteerd bij het normale kookpunt van vloeibare stikstof of zuurstof, die uit de handel verkregen werden, ofwel bij de temperatuur van een aetherbad, afgekoeld tot aan het sublimatiepunt van vast koolzuur, eveneens uit de handel betrokken. Reeds Gorter, Dijkstra en Groendijk⁵⁶⁾ stelden de voor ons doel voldoende betrouwbaarheid van de N₂ en O₂ baden vast. Daar de vloeistoffen in de open lucht uit de dewarglazen van onze opstellingen verdampten, zou er verontreiniging door condensatie uit de lucht in kunnen ontstaan; echter hebben ook wij nooit onregelmatigheden van dien aard ontdekt. Op grond van gegevens van E. C. C. Baly⁵⁷⁾ betreffende het kookpunt van N₂-O₂-mengsels was ook niet te verwachten, dat een eventuele geringe condensatie van zuurstof uit de lucht in vloeibare stikstof veel invloed op de temperatuur daarvan zou hebben. Men mag bovendien aannemen, dat de verdampende ontwijkende stikstof een bescherming biedt tegen hinderlijke condensatie van andere gassen. Met behulp van een thermoelement werd geconstateerd, dat ook het koolzuurbad een goed-constante temperatuur had, ongevoelig voor verontreinigingen met water en alcohol. Deze ervaringen zijn in overeenstemming met die van John en Anthony Zeleny⁵⁸⁾, die de temperaturen van vast CO₂, CO₂ in aethylaether en CO₂ in aethylalcohol, tot op 0,02 graad nauwkeurig, gelijk bevonden aan -78,43° C bij normale druk, en in tegenspraak met de gegevens van het Chemisch Jaarboekje II, 1938.

Diverse dewarglazen voor de koelbaden, met vernauwing aan de onderzijde, in verband met de beschikbare ruimte waarin het magneetveld en het h.f. veld samengetrokken zijn, werden vervaardigd door den heer P. J. v. d. R o e s t, instrumentmaker op het Zeeman-Laboratorium, die ook aan de verdere onderdelen der opstellingen en aan de behandeling der preparaten veel zorg heeft besteed. Wij verbruikten ca. 4 liter O_2 per gehele meetdag, aan N_2 ca. $1\frac{1}{2}$ zoveel. Experimenten om de absorptie ook bij kamertemperatuur te meten zijn gestrand op de moeilijkheid van een abnormaal grote instraling van warmte vanuit de spoel van de meetkring waarin het preparaat zich bevond en die aanzienlijk werd verhit door de h.f. stromen. Het ontbreken van een bruikbare vloeistof met een geschikt kookpunt deed deze moeilijkheid eerst recht ontstaan. Smeltend ijs voldeed niet, daar wij niet konden voorkomen dat het preparaat, onder in het dewarvat na korte tijd werd omgeven door een bad van smeltwater met een inconstante temperatuur, tussen 0 en $4^\circ C$.

De eigenlijke absorptiemeting geschiedde nu langs gastermometrische weg, daar een temperatuursbepaling met andere methoden, welke metaaldelen in het preparaat en dus in het h.f. veld behoeven, uitgesloten is. Wij geven een korte schets aan de hand van fig. 3.

De omstandigheden en de meettechniek zijn als volgt. Het preparaat P bevindt zich in een klein glazen vaatje dat, behalve als reservoir voor het zout, ook als gasreservoir dienst doet en dat door een vacuummantel in B van de omgeving thermisch is geïsoleerd. Het is opgehangen aan een lange dunne glascapillair die deze isolatie niet ernstig schaadt. Echter kan, zo nodig, door het inlaten van een weinig gas in B door middel van kraan 6 het preparaat weer de temperatuur van de koelvloeistof aannemen. De temperatuur van het geïsoleerde preparaat neemt doorgaans gedurig toe wegens een storend warmtetransport en bovendien gedurende de 5 of 6 minuten, waarin het h.f. veld aanwezig is, wegens de paramagnetische en andere absorptie. De instraling wordt beperkt door de meetbuis B te omgeven door een zwarte papieren koker, die de straling absorbeert en afgeeft aan het bad. Verder door de meetbuis lang te maken, zodat van boven af weinig licht kan binnen vallen. Bovendien is het dewarvat geïvernist, ook al als

vervanging van de in dewarvaten gebruikelijke verzilvering, die voor ons werk vanzelfsprekend achterwege moest blijven met het oog op de wervelstromen daarin als het h.f. veld is aangezet. Aan de bovenzijde is het vat afgesloten met een bakelieten dop.

Veel gemak ondervonden wij van de uitwisselbaarheid van de meetbuizen B, mogelijk gemaakt door het slijpstuk E en doordien de lange stalen capillair, welke naar de manometer S leidt, aan

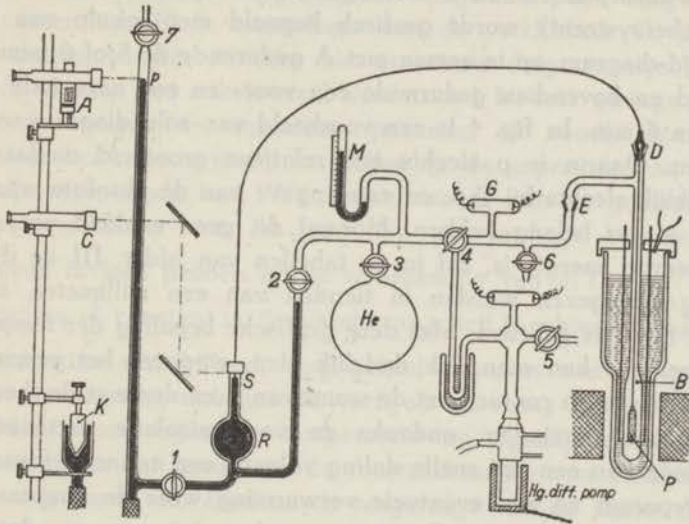


Fig. 3. Overzicht van een opstelling voor het meten van paramagnetische absorptie.

de bovenzijde van D heel vlot kan worden vastgekit met een weinig zegellak. Zonder veel moeite en tijdsverlies kunnen nu preparaten worden verwisseld of naar de zusteropstelling worden overgebracht. Met behulp van slijpstuk D kunnen glascapillair en preparaat gedraaid worden en de gunstigste stand opgezocht, opdat kleine assymetrieën niet de gewenste vrije ophanging bederven. Het is erg belangrijk, dat noch het aansmelten van het capillair aan P, noch het afwerken van B, nadat P vanaf de onderzijde daarin is gebracht, de stof beschadigt. Bijvoorbeeld is $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ aq}$ zichtbaar gevoelig voor verhitting, reeds bij 50° C ; en het belang hiervan ligt in het feit, dat de voor het onderzoek zo gewichtige kristalvelden in de gehydrateerde zouten

aanzienlijk veranderd worden door verdrijven van enig kristalwater.

De gastermometer heeft een eenvoudige gebruikelijke constructie: constant volume instellen door regeling met kwikpeer K op stift S, controle met kijkertje C, druk waarnemen met kathetometer A, formule $\Delta T \approx \frac{T}{p} \cdot \Delta p$. De temperatuurstijging ΔT wegens absorptie van de h.f. energie (in de figuur ter plaatse van een lechersysteem) wordt grafisch bepaald met behulp van een druk-tijd-diagram, op te nemen met A gedurende de 5 of 6 minuten zendtijd en bovendien gedurende een voor- en een naperiode van ieder ca 6 min. In fig. 4 is een voorbeeld van zo'n diagram weergegeven. Daarin is p slechts een relatieve grootte omdat wij uiteindelijk slechts bij Δp , en een opgave van de absolute waarde van p in cm belang hebben. Hoewel dit geen eenheid voor geabsorbeerde energie is, zal in de tabellen van hfdst. III de drukstijging opgegeven worden in tienden van een millimeter, zoals ook in fig. 4 is gebeurd. Met deze grafische bepaling der temperatuurstoename kan men ook dadelijk zien, wanneer het preparaat zich in thermisch contact met de wand van B en dus met de thermostaat mocht bevinden: ondanks de vacuümisolatie vertoont de naperiode dan een vrij snelle daling volgens een e-macht, waarmee het preparaat na een eventuele verwarming weer de temperatuur van het bad aanneemt. Overigens merken wij nog op, dat wij onze resultaten soms hebben omgerekend op standaardconditie's, bv.: p = 76 cm; 6 min. verwarmen; h.f. stroom z = 5 Amp.

Het aanbrengen der gasvulling en de verdere manipulaties met het in deze paragraaf besproken deel van het meettoestel kan men uit andere beschrijvingen ^{7) 13) 55)} en uit fig. 3 begrijpen. In het kort komt het hier op neer, dat men, alvorens een meetserie met een bepaalde stof te beginnen, het kwik uit de ruimte R teruggedrijft tot aan kraan 1, vervolgens 1 en 6 dichtdraait en d.m.v. de Hg diffusiepomp alles evacueert, evenwel niet te langdurig, met het oog op het gevaar voor dehydratatie in P. Overigens kan men met behulp van formules voor de zg. pomptijden bij diverse omstandigheden ⁵⁹⁾ gemakkelijk nagaan, dat dit gevaar niet zo snel dreigt. Dan wordt 4 dichtgedraaid en uit de voorraad, langs 3, ongeveer 5 tot 10 cm kwikdruk He gas ingelaten, te controleren

met het manometertje M. 2 wordt daarna, voor de gehele duur van de meetseries aan P, dichtgedraaid en het kwik door 1 binnengelaten. De bedoeling is, een druk van ongeveer 1 atm. in de eigenlijke gasthermometer-calorimeterruimte P te verkrijgen bij de temperatuur van vloeibare lucht. Het meten van de grootte der absorptie bij de diverse frequenties en verdere omstandigheden vergt nu vervolgens telkens afkoeling tot de constante badtemperatuur na de verwarming van het vorige meetpunt, zorgvuldig evacueren van B, te controleren met de verklikkers G, en dan het waarnemen met A, voor het genoemde diagrammetje, gedurende ca 15 min. Een enkele maal werden wel, bij zeer geringe absorpties, twee meetpunten achtereenvolgens genomen, nl. zonder koelprocedure voor het tweede meetpunt, zodat dit de naperiode van het eerste als voorperiode had. Wij zagen dan af van de gemaakte kleine, systematische fout. Al mag dan een te hoge begintemperatuur geen invloed hebben op de waarneming van $\Delta T = \frac{T}{p} \cdot \Delta p$ aangezien $\frac{T}{p}$ constant is, de warmtecapaciteit is echter in beide gevallen enigszins verschillend, nog geheel afgezien van de onzekerheid waarvoor men zich gesteld voelt als de vraag zou moeten worden beantwoord, bij welke temperatuur nu eigenlijk de proef gedaan wordt. In het geval van de roosterabsorptie van Fe-aluïn is deze vraag verre van academisch tengevolge van de sterke daling van ρ met toenemende temperatuur. Zo zijn er meer systematische en toevallige invloeden die, naast de aflezingsfouten, de waarneming der verwarmingen onnauwkeurig maken. In dit verband is een gedurig toenemende druk in de gasthermometer beter dan een naperiode met afnemende druk, daar dan de oncontroleerbare eigenaardigheden van een eventueel vervuilde kwikspiegel en buiswand bij S in het geding komen. Allerlei onvolkomenheden van het kwikoppervlak bij K doen natuurlijk minder terzake. Dan hebben wij verder te maken met de afwijkingen der ideale gaswet. Deze worden klein gehouden door het schadelijke, niet afgekoelde volume (bij S en in de capillair) zoveel mogelijk te beperken en door helium als thermometergas te kiezen. De tijdsduur en de sterkte van de h.f. stroom zijn betrekkelijk correct in te stellen. De druk echter wordt afgelezen op 0,005 à 0,01 cm precies, zodat de nauwkeurigheid der waarnemingen hoogstens 1 % bedraagt.

daar wij gewoon waren de drukstijging niet meer dan ongeveer 1 cm te laten bedragen, hetgeen correspondeert met ongeveer 1 graad temperatuursverhoging. Wij zijn er van overtuigd, dat in onze omstandigheden grotere precisie niet goed bereikbaar was,

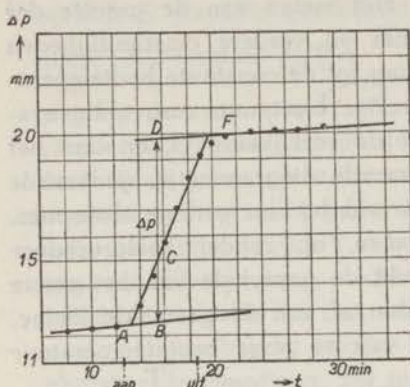


Fig. 4. Voorbeeld van een opwarmingskromme ter bepaling van de h.f. verliezen.

ook al met het oog op de invloed van de onwillekeurige temperatuurstijging, die blijkt uit de voor- en naperiode, geheel afgezien nog van de toevallige invloeden die het wel eens wenselijk maakten een meetpunt ter contrôle te herhalen. Tot zulk een contrôle besloten wij o.a. als een meetpunt opvallend buiten een vloeiende kromme $A = f(H)$ viel. Ons experimenteelprogramma bestond, om praktische redenen, telkens uit het meten van de absorpties bij diverse magneetvelden H_c of H_d en één vaste frequentie, terwijl dan zulke series $A = f(H)$ werden herhaald bij de andere, gewenste frequenties. In het algemeen hebben wij niet naar een verhoogde precisie gestreefd daar, zoals gezegd, de temperatuursverandering tijdens een meting van het absorptieeffect de zuiverheid van de bepaling der relaxatiegrootheden toch principieel vertroebelen kan; bovendien is de algemene ervaring bij dit soort onderzoekingen, dat de relaxatieverschijnselen bij één stof van preparaat tot preparaat vrij aanzienlijk kunnen verschillen.

Wij willen nu de grafiek in fig. 4 behandelen en nog een opmerking maken over de invloed, die de meetnauwkeurigheid ondervindt van het niet te vermijden gedurige gastransport in de capillair wegens niet ideaal bijhouden van de kwikpeer K. We kunnen de opwarmingskromme die in fig. 4 geschetst is, discuseren met behulp van een model dat we ons vormen van de situatie waarin het preparaat bij onze absorptieproeven verkeert. Het kan gezien worden als een tweevoudig systeem: We hebben *a*, het zout, waarin warmteontwikkeling is, maar dat via een zekere warmteweerstand in verbinding staat met *b*, het glas van het buisje P plus de gasvulling. *b* staat op zijn beurt weer met de warmteweerstand van vacuummantel en capillair in contact met de thermostaten, nl. met het bad en de buitenlucht (kamer), waarvan wij een oneindig grote warmtecapaciteit veronderstellen. Deze situatie veroorzaakt een traagheid in de in-

stelling van de temperatuur van het gas, die wel blijkt uit de afgeronde hoeken van de temperatuurscurve bij A en F. Eigenlijk is *b* te gecompliceerd om als eenheid op te vatten, maar hiervan willen we afzien. Wanneer nu het preparaat en de omgeving ervan mogen worden voorgesteld door de vereenvoudiging van fig. 5 waarin de letters C, T, en λ respectievelijk de betekenis hebben van warmtecapaciteit, temperatuur en warmtegeleidingscoëfficiënt, dan berekenen wij het temperatuursverloop zonder enigerlei moeilijkheden te ondervinden. Men moet zich echter eerst nog afvragen en duidelijk maken of niet veeleer dan de geleiding de warmtestraling van buiten af de temperatuur verhoogt. De langgerekte vorm van het preparaat en de afscherming door middel van de reeds genoemde koker van zwart papier veroorzaakt een zeer kleine verhouding van de coëfficiënten σ uit de formule voor energietransport door straling:

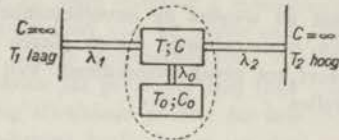


Fig. 5. Thermisch model van het preparaat.

$$A = \sigma (T^4 - T_1^4) \quad (80)$$

in het geval van stralingsuitwisseling tussen bad (zwarte koker) en preparaat, resp. tussen preparaat en kamer. Wij menen deze verhouding op 10^{-5} te mogen schatten, ten ongunste van de warmtestraling van buiten af. Daar nu de praktijk onzer proeven toch bewijst dat er een evenwichtstoestand mogelijk is, waarin het „geïsoleerde” preparaat een temperatuur heeft van wel tien graden boven de badtemperatuur, en deze eenparig bereikt wordt, moet de straling van buiten af dus wel een heel geringe bijdrage leveren tot die opwarming. Zou nl. de evenwichtstemperatuur van het „geïsoleerde” preparaat geheel bepaald worden door het stralingsverschijnsel, dan zou deze bij onze proeven slechts ongeveer $2 \cdot 10^{-2}$ graad boven badtemperatuur moeten liggen. Omdat tussen bad en preparaat normaliter een zeer klein relatief temperatuursverschil bestaat kan men de afkoelende werking, die de straling van het preparaat naar de omgeving oefent, formeel ook karakteriseren met een bijdrage tot λ_1 ; immers is de energieoverdracht in dat geval in goede benadering lineair afhankelijk van het temperatuursverschil. In onze vergelijkingen behoeven dus slechts de warmtegeleidingscoëfficiënten voor te komen:

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{\lambda_0 + \lambda_1 + \lambda_2}{C} \cdot T + \frac{\lambda_0}{C} \cdot T_0 + \frac{\lambda_1 T_1 + \lambda_2 T_2}{C} \quad (81a)$$

$$\frac{dT_0}{dt} = \frac{\lambda_0}{C_0} \cdot T - \frac{\lambda_0}{C_0} \cdot T_0 + \frac{W}{C_0} \quad (81b)$$

Indien de oscillator niet werkt is *W*, de warmteontwikkeling in het preparaat, vanzelfsprekend nul. In dat geval is er een stationnaire toestand mogelijk waarin

$$T_0 = T = \frac{\lambda_1 T_1 + \lambda_2 T_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \quad (82)$$

is. In het preparaat heeft zich dan een temperatuur ingesteld, die men blijkbaar krijgt door bad- en kamertemperatuur met gewichten te middelen. De insteltijd ervan is afhankelijk van de warmtegeleidingscoëfficiënten e.d. en zal aanstonds berekend worden. In onze opstellingen waren λ_1 en λ_2 van preparaat tot preparaat en wegens de onvolkomenheid van het vacuum (of misschien soms ook een contactplaatsje tussen glazen preparaatbuis P en buitenbuis B) zelfs van proef tot proef verschillend. Wij willen voor een ruwe oriëntering veronderstellen

$$\lambda_2 = 10^{-3} \frac{\text{doorsnede}}{\text{lengte capillair}} \approx 0,5 \cdot 10^{-6}$$

Het warmtegeleidingsvermogen van glazen bij 100°K is nl. ca $10^{-3} \text{ cal cm}^{-1} \text{ graad}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, terwijl men met de wet van Stefan—Boltzmann voor het stralingsaandeel in λ_1 , aangenomen dat het oppervlak van de preparaten P 20 cm^2 is, berekent: $\lambda_1 \approx 1.10^{-5}$. Het geleidingsaandeel willen we verwaarlozen. Indien wij verder

$C = 0,5 \text{ cal graad}^{-1}$, $C_0 = 0,5 \text{ cal graad}^{-1}$, $T_1 = 100^\circ \text{K}$ en $T_2 = 300^\circ \text{K}$

nemen hetgeen een redelijke benadering is van de werkelijke omstandigheden, en bovendien stellen: $\lambda_0 = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ cal graad}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ hetgeen wij nog niet nader kunnen verantwoorden, vinden wij volgens het gebruikelijke schema uit de beide lineaire homogene vergelijkingen (81) in het geval der voorperiode deze exponentiële oplossingen, geldig vanaf een begintemperatuur van 100°K in het gehele preparaat:

$$\begin{aligned} T &= 109,541 - 0,005 \exp - t/\bar{t}_1 - 9,536 \exp - t/\bar{t}_2 \\ T_0 &= 109,541 + 0,005 \exp - t/\bar{t}_1 - 9,546 \exp - t/\bar{t}_2 \quad (83) \\ T - T_0 &= -0,010 \exp - t/\bar{t}_1 + 0,010 \exp - t/\bar{t}_2 \end{aligned}$$

waarin $\bar{t}_1 = 1/2,00105 \cdot 10^{-2} \approx 50 \text{ sec}$

$$\bar{t}_2 = 1/1,05 \cdot 10^{-5} \approx 10^5 \text{ sec} \approx 28 \text{ uur}$$

zijn. Deze constanten hebben de betekenis van insteltijden van het thermisch evenwicht. De termen met \bar{t}_1 hebben in de voorperiode geen grote invloed. Uit de andere concludeert men dat

$$\Delta T \approx 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ graad per 2 min.}$$

terwijl men experimenteel inderdaad ook een druktoename van 0,01 à 0,02 cm kwikdruk per 2 min. vindt.

In geval er een warmteontwikkeling in C_0 is (om de gedachten te bepalen $0,5 \cdot 10^{-2} \text{ cal. per sec.}$, hetgeen de werkelijkheid bij het merendeel onzer proeven nabij komt) vinden wij, met de beginvoorwaarde $T = T_0 = 100^\circ \text{K}$:

$$\begin{aligned}
 T &= 585,714 + 0,245 \exp - t/\bar{t}_1 - 485,959 \exp - t/\bar{t}_2 \\
 T_0 &= 586,714 - 0,245 \exp - t/\bar{t}_1 - 486,469 \exp - t/\bar{t}_2 \quad (84) \\
 T - T_0 &= -1,000 + 0,490 \exp - t/\bar{t}_1 + 0,510 \exp - t/\bar{t}_2
 \end{aligned}$$

Men vindt zo dus uit de vergelijkingen terug het werkelijk goed merkbare achterblijven van de temperatuur, dat zich met de korte insteltijd \bar{t} , manifesteert. De berekende waarde van \bar{t} , ≈ 50 sec. is inderdaad van de goede orde van grootte, waarmede de keuze van $\lambda_0 = 0,5 \cdot 10^{-2}$ is gerechtvaardigd. Vanzelfsprekend heeft bij onze proeven λ_0 van preparaat tot preparaat nog flink verschillende waarden tengevolge van de onderling afwijkende grootte der kristalletjes in de preparaten. De hier gemaakte berekening heeft slechts ten doel om kwalitatief iets meer van de opwarmingskromme te zeggen.

Na het beëindigen van het stoken is er een toestand, waarin $T - T_0 \approx -0,5$ graad, welk verschil dan analoog aan de vorige getallen weer verdwijnt volgens een exponentiële functie (naperiode). Laten wij 400 sec. gestookt hebben. Dan is onmiddellijk daarna volgens (84):

$$T = 101,796; T_0 = 102,286$$

De naperiode verloopt vanaf dat moment volgens

$$\begin{aligned}
 T &= 109,541 - 0,249 \exp - t/\bar{t}_1 - 7,496 \exp - t/\bar{t}_2 \\
 T_0 &= 109,541 + 0,249 \exp - t/\bar{t}_1 - 7,504 \exp - t/\bar{t}_2 \quad (85) \\
 T - T_0 &= -0,498 \exp - t/\bar{t}_1 + 0,008 \exp - t/\bar{t}_2
 \end{aligned}$$

Wij meten nu T , en in het grafisch verloop van fig. 4 vinden wij duidelijk de termen met \bar{t}_1 terug. Een positieve term betekent dat de opwarmingskromme zijn holle zijde naar de t -as keert; een negatieve, dat de holle zijde naar de t -as is gekeerd. Deze betrekkelijk snelle instellingen zijn gesuperponeerd op het \bar{t}_2 effect, dat vrijwel lineair is. Dit is zeer gelukkig met het oog op de grafische bepaling van ΔT .

Men kan nog aantonen met behulp van een formule voor de doorstromingsnelheid van gassen door capillairen⁵⁹⁾, dat deze in ons geval een verwaarloosbaar vertragingseffect moet hebben. De betreffende insteltijd zal hoogstens van de grootteorde 10^{-2} sec zijn. Wij hebben bij manipulatie met de kwikpeer K ook nooit iets van dit effect gemerkt.

Wij willen nu nog een vergelijking maken tussen de aangenomen ontwikkelde warmte van $400 \cdot 0,5 \cdot 10^{-2} = 2$ cal, die in $C + C_0$ een temperatuursverhoging van 2 graden zou moeten teweegbrengen, en de temperatuurstijging, die wij grafisch afleiden. Indien, zoals we dat gewoon zijn, de voor- en naperiode gekarakteriseerd worden door een tweetal rechten waarvan de afstand in de richting der p -as wordt genomen, op het midden van de zendduur, dan zouden overeenkomstig (85) deze lijnen opleveren

$$T = 100,020 \quad T + \Delta T = 102,029 \quad \text{en dus} \quad \Delta T = 2,009$$

hetgeen een werkelijk goede overeenstemming mag heten. Eigenlijk moeten we de afstand BD in fig. 4 niet nemen precies tussen het tijdstip van inschakelen en dat van uitschakelen der zender. Men zou veeleer BD zo moeten kiezen, dat de oppervlakken van ABC en FDC gelijk zijn⁶⁰). Wegens het $\bar{\tau}_1$ -effect maakt dit nog wel enig verschil, maar de fout is niet erg groot.

Nu berekenen we nog, hoeveel warmte wordt „binnen gesmokkeld” in de calorimeter met het door de staalcapillair stromende gas, als, tussen de kathetometer aflezingen in, de kwikspiegel bij S niet voldoende ingesteld blijft. Denken we ons een temperatuurstijging van 1° ; dat betekent een relatieve toename van 1%. In het allerongunstigste geval betekent dit een toename van het schadelijke volume met 1% van de hoeveelheid gas in P. Het gas, dat zich in P bevindt, zou bij kamertemperatuur ongeveer een warmtecapaciteit van 0,003 cal. graad⁻¹ hebben. Hieruit volgt dat, wanneer de schadelijke uiteenzetting van het gas weer teniet wordt gedaan, maximaal ca 0,006 cal in de calorimeter komt, hetgeen correspondeert met ca 1 eenheid drukstijging. Deze schatting is echter veel te hoog omdat in werkelijkheid betrekkelijk goed wordt bijgeregeld, zodat het stromen van gas door het capillair als een verwaarloosbare bron van fouten mag worden aangezien.

Tenslotte merken wij op, dat een gedeelte van de absorptie te wijten is aan elektrische in plaats van magnetische verliezen, daar nl. het magnetische wisselveld steeds van een elektrisch veld vergezeld gaat, 1° wegens het spanningsverval langs de geleiders, die de vereiste stroomverdeling tot stand brengen, 2° wegens de inductiespanning die het onvermijdelijk gevolg is van een fluctuerend magneetveld. Bij een spoel is de vervalspanning zo goed mogelijk afgeschermd door een, op een pertinax kokertje tussen spoel en dewarvat aangebracht cilindrisch traliewerk van dunne, onderling geïsoleerde, koperdraadjes in de richting van H. In het geval van een lechersysteem, waarbij 1 en 2 niet meer zijn te scheiden, is geen afscherming mogelijk en moet men er zich mee vergenoegen, het preparaat zo goed als doenlijk is ter plaatse van een spanningsknoop aan te brengen. De elektrische verliezen zijn wellicht nog gedeeltelijk toe te schrijven aan elektrische geleiding, maar met 't oog op de lage temperatuur zal deze niet veel te betekenen hebben. Zij werden bovendien bevonden nauwelijks in het glas te ontstaan en zullen dus wellicht samenhangen met zekere overgangsgebieden van de diëlectrische constante der zouten. Indien niet te groot, zouden zij gelijk kunnen worden verondersteld aan de absorptie in diamagnetische, isomorphe of verwante zouten onder gelijke omstandigheden en aldus in correctie aangebracht. Hier schuilen echter gevaren en dit idee is in ieder geval bij de lecher-

experimenten niet goed gebleken wegens te grote onzekerheden, zoals besproken zal worden. Merkwaardig blijft evenwel, dat de orde van grootte van het niet-magnetische deel der absorptie voor alle preparaten gelijk was.

II - DE 10 KW-OPSTELLING

Voor de experimenten met frequenties tot 10 MHz stond de opstelling ter beschikking, die reeds door Dijkstra¹³⁾ is beschreven. De oscillator werkte met een Philips-triode TA 12/10000 met waterkoeling, welke wij in bruikleen hadden gekregen van den directeur-generaal der P.T.T. Deze grote zend-triode had tamelijk ongunstige karakteristieken — althans hadden wij de indruk, dat het aangegeven vermogen niet werd bereikt. Dit werd waarschijnlijk enerzijds veroorzaakt door veroudering van de buis, anderzijds doordat wij angstvallig beneden de aangegeven grenzen van de gloeistroom-energie bleven, om spoedig doorbranden van de gloeidraad niet in de hand te werken. Maar wij hebben bij ons werk nooit bezwaren ondervonden van deze omstandigheid. De verzadigingsstroom bedroeg ruim 1 Amp en de $i_a - E_g$ — karakteristiek kan vrij goed benaderd worden met een rechte, lopend vanaf het punt $E_g = -150$ V; $i_a = 0$ Amp tot aan het punt $E_g = +150$ V; $i_a = 1$ Amp, om dan vervolgens om te knikken tot een horizontale rechte. Dit geldt voor de anodespanning 5000 V, welke wij meestal ongeveer gebruikten; de roosterstroom bleef bij onze bedrijfsomstandigheden dan onder de 50 mA.

De oscillatorschakeling was volgens Hartley. Door geschikte combinaties van L en C (zie fig. 6) kon een frequentie-interval van ca 0,1 tot 10 MHz worden bestreken. De 5 verwisselbare spoelen waren reeds door Dijkstra uit stevig koperdraad van ca 4 mm gewonden; hun zelfinducties, ongeacht de vaste bedrading, varieerden van ca 130 tot ca 87000 cm. De condensatoren waren van Schott en Gen.; het diëlectricum bestond uit Minosglas dat een kleine verlieshoek, grote doorslagvastheid en hoge diëlectrische constante heeft. Wij beschikten zowel over condensatoren van het flestype als van het platentype met capaciteiten van 2000 tot 40.000 cm. Voor de fijnregeling was er een in olie geplaatste draaicondensator, welks platen voldoende gespatieerd

waren om doorslag te voorkomen. Zoals uit de figuur blijkt, was er een aparte meetkring. Deze had één vaste spoel, waarin het h.f. veld werd opgewekt, zodat de afstemming op de gewenste frequentie met behulp van combinaties van condensatoren zoals boven genoemd zijn, moest worden bereikt. Slechts onder de 200 KHz bleek dit bezwaarlijk en werd een spoel bijgeschakeld. De bedradingen waren overal in de opstelling zeer solide; met het oog op de warmteontwikkeling door skineffect en als gevolg daarvan een mogelijk verlopen van de frequentie en de afstemming was dit wel zeer gewenst.

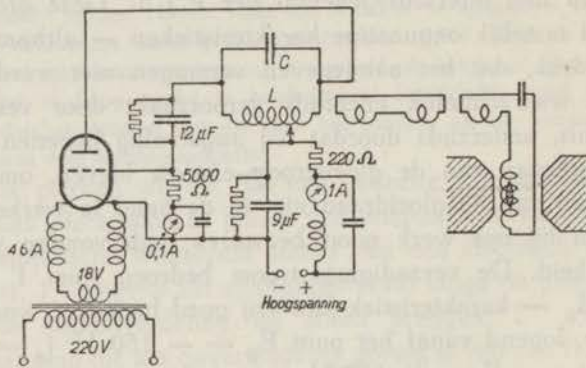


Fig. 6. Schema van de grote oscillator.

Bij het bedrijf van onze oscillator ondervonden wij de volgende beperkende omstandigheden. Het bleek onmogelijk, om een grondtoon met een frequentie boven 11 MHz te verkrijgen. Dit kwam door de gegeven capaciteit tussen de electroden van de zendbuis en de minimum lengte der bedrading, gegeven door schakeling en buisafmetingen. Anderzijds hadden wij bij onze laagste frequenties het bezwaar, dat de zender daarnaast ook gaarne parasieten genereerde, trillingen met veel hogere frequentie dan de gewenste. Deze ontstaan, doordien op ongewenste, blijkbaar gevoelige, plaatsen in de schakeling een te lange verbinding of een te grote bedradingcapaciteit is. Zij kunnen de generatorcondities voor de gewenste trilling ernstig verstoren. We waren meer dan eens genoodzaakt door systematisch zoeken deze fout te verhelpen. Voorts waren bij alle frequenties de mate van terugkoppeling en

de aanpassing van de meetkring aan de generator zaken die enige zorg vereisten, wilden wij tenminste bij voldoende hoge h.f. veldsterkte in onze meetspoel kunnen werken en zeker zijn van de frequentie. Als de h.f. meetstroom niet geheel constant wilde blijven door temperatuursinvloeden, kon dit verholpen worden door continu, met de hand bijregelen van de ingangsspanning der grote hoogspanningstransformator vóór de gelijkrichter, met behulp van een autotransformator.

De redenen, dat de absorptie in een afzonderlijke meetkring werd gemeten, zijn de volgende: Ten eerste is het vanzelfsprekend gewenst in zuiver harmonische wisselvelden te meten en niet in een conglomeraat van harmonischen, zoals onze hartleyopstelling oplevert. Wij konden onder normale omstandigheden nog minstens de 8e harmonische detecteren! Ten tweede was het prettig om enige speelruimte te hebben met het oog op de manipulaties met de grote magneten en de dewarvat, zonder dat daarmee de zendercondities dadelijk gevaar liepen. Een gemakkelijke oplossing bleek een afzonderlijke meetkring, die uiteraard een grote impedantie heeft voor de harmonischen, en die met „linkcoupling” aan de oscillatorkring was verbonden. Daarbij mogen we de vrijwel verliesvrije transmissie als een gelukkige bijomstandigheid beschouwen. Deze problemen brengen ons op de wisselstroomtheorie van onze schakeling. Zonder een volledige, originele behandeling te willen geven, besluiten we deze paragraaf met daarvan toch iets te zeggen.

In fig. 7 is het essentiële van onze schakeling schematisch weergegeven. De „linkcoupling” is eigenlijk een dubbelleiding of lechersysteem en daar de lengte zeer kort is vergeleken met de golflengte der trillingen heeft hij een kleine impedantie terwijl het feit, dat slechts één of twee lussen om de spoelen van generator- resp. meetkring zijn geslagen, de zelfinducties der uiteinden klein maken vergeleken met de wederkerige inducties. We zouden de link als weerstandstransformator kunnen opvatten. Men kan nl. berekenen, dat de impedante Z_{33} van stroomtak 3 der oscillator schijnbaar is toegenomen met

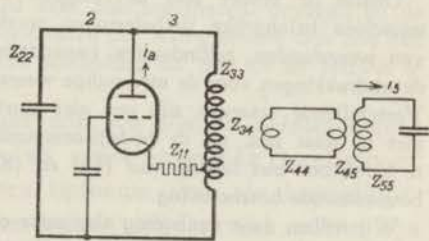


Fig. 7. Vervangingsschema voor het h.f. gedeelte van onze 10 KW opstelling.

$\frac{Z_{34}^2}{Z_{45} - Z_{44} Z_{55}} \cdot Z_{55}$ door de aankoppeling van de meetkring. Wij vermelden dit om te doen uitkomen dat de vervangingsimpedantie Z_a tussen anode en kathode

ook een functie is van de variabelen der meetkring. Met een theoretische behandeling van de triode-generator volgens Barkhausen zou men moeten kunnen voorspellen hoe de oscillator werkt, indien men tenminste voldoende numerieke gegevens had. In navolging van de gangbare leerboeken geven wij hier, ten overvloede, de vergelijkingen:

$$\begin{aligned} E_a &= - Z_a \cdot i_a \\ i_a &= S \cdot E_g + E_a/R : \\ E_g &= - K \cdot E_a \end{aligned} \quad (86)$$

bedoeld voor de maximale waarden der wisselamplitudines en voor het geval wij de roosterstroom buiten beschouwing mogen laten. K , de terugkoppelingsfactor, moet evenals Z_a uit de schakelingsgegevens berekend worden. Zoals bekend gaat men bij het opstellen van deze vergelijkingen uit van de veronderstelling, dat er een stationnaire toestand van periodiciteit in de ketens heerst. Deze kan echter alleen maar bestaan bij een bepaalde waarde van S . Formeel zou men (86) kunnen opvatten als een drietal lineaire homogene vergelijkingen. Echter bepalen zij méér dan 'de verhoudingen der amplitudines, daar de eliminatievoorwaarde

$$K \cdot S = 1/R_1 + 1/Z_a \quad (87)$$

(wegens de complexe wisselstroomtaal) twee vergelijkingen oplevert, die samen vastleggen: de frequentie ω_0 waarmee de oscillator zal kunnen oscilleren en de factor S . Dit laatste is geenszins een ongerijmdheid omdat S eigenlijk niet een goede constante is, maar bij grote E_g vervangen moet worden door een effectieve steilheid, afhankelijk van de amplitude E_g en de gedaante der karakteristiek. Men kan deze berekenen met behulp van de fourieranalyse van een afgeknotte sinuscurve. Ligt S nu vast, dan ook E_g en bijgevolg ook de andere amplitudines.

Omdat de zender zeer bevredigend werkte hebben wij nooit nagegaan of misschien belangrijke verbeteringen zouden zijn aan te brengen in de keuze van weerstanden, zelfinducties, capaciteiten en wederkerige inducties, dat is in de uitdrukkingen voor de uitwendige weerstand Z en de terugkoppelingsfactor K . Verschillende waarden zijn ons niet nauwkeurig genoeg bekend, zodat we dus niet in staat zijn, uit de bedrijfsomstandigheden de theoretische meetstroom i_g te berekenen met behulp van (86) en (87). Echter hielden wij ook niet hiertoe bovenstaande beschouwing.

Wij willen, naar aanleiding van onze ondervindingen, het volgende opmerken.

Alvorens een serie absorptiemetingen te doen, plachten wij de eigenfrequentie der meetkring vast te leggen door keuze van C_5 en vervolgens bij redelijk grote E_a de frequentie van de oscillator bij te regelen door middel van diens draaicondensator, nadat de zelfinductie- en capaciteitswaarden reeds ten naaste bij waren aangepast. Wanneer nu echter de koppeling (Z_{34} resp. Z_{45}) te vast was, bleek er a geen eenduidig resonantiemaximum te zijn, integendeel: al naar

men vanaf een te hoge of een te lage frequentie kwam afstemmen vond men een verschillende piek, terwijl b de bereikte maximumwaarde van i_5 niet werd teruggekregen als vervolgens de oscillator werd uitgeschakeld en weer aan.

Zulke verschijnselen zijn reeds lang welbekend (vergelijk bijvoorbeeld ⁶¹); het trof ons echter, dat men in sommige leerboeken o.a. het bekende van Barkhausen, niet duidelijk hun oorzaak aangeeft. Wat is het geval?

1° - De vergelijking (87) waaruit ω_0 en S worden verkregen geeft, in verband met de ingewikkelde uitdrukking voor Z_a indien er een kring is aangekoppeld, eigenlijk meerdere wortels. Trillingen met verschillende frequenties (koppelingsfrequenties) zouden met hun eigen, eveneens door (86) en (87) vastgelegde, amplitudes kunnen voorkomen, in overeenstemming met de ervaring. Slechts bij voldoende losse koppeling wordt ω_0 bepaald door de oscillator zelf; ω_0 is dan ten naaste bij gelijk aan de eigenfrequentie van de LC-kring in de anodeketen.

2° - (86) berusten op lineaire differentiaalvergelijkingen. De vermelde opvatting van S als effectieve steilheid is echter niet verenigbaar met het superpositiebeginsel voor elektrische ketens en twee verschillende trillingsoplossingen van (86) kunnen dus geenszins onafhankelijk van elkaar bestaan. Men zou dit ook zo kunnen uitdrukken: de aanwezigheid van de ene trilling beïnvloedt de effectieve steilheid voor de andere.

3° - Het tot stand komen en de stabiliteit van een bepaalde trilling hangen af van factoren, die eveneens niet onder de voorafgaande gezichtspunten vallen. v.d. Pol ⁶²) heeft, uitgaande van de niet-lineaire vergelijkingen, laten zien dat in onze schakeling inderdaad slechts één trilling tegelijk aanwezig is en dat er in de nabijheid van het resonantiepunt der aangekoppelde kring een gebied voor de parameters der afstemming is, waarin keuze kan worden gemaakt uit twee frequenties, overeenkomstig (87); één trillingswijz ervan is echter metastabiël.

Inmiddels hebben wij hiermede nog niet alle moeilijkheden bij een exacte behandeling van de oscillator gehad. Een andere complicatie vormt nl. nog de versterking van de harmonische in de fourieranalyse van de door de karakteristiek misvormde, versterkte sinus-kromme. Zij breiden onze vergelijkingen uit tot feitelijk oneindig groot aantal en men overziet moeilijk hoe hun amplitudes uit de vergelijkingen zouden volgen. Al deze omstandigheden, gevoegd bij de overweging, dat in werkelijkheid het voorkomen der roosterstroom ook nog een ingrijpende complicatie vormt, geven ons aanleiding om ons tot de empirie te beperken.

Vanuit experimenteel standpunt zijn we slechts geïnteresseerd bij een zo betrouwbaar en een zo groot mogelijke meetstroom. Hiertoe was het noodzakelijk een optimum voor de koppelingsverhouding op te zoeken, hetgeen steeds zonder veel moeite kon gebeuren. Daar de verhouding van de gewenste meetstroom tot de geïnduceerde hogere harmonischen van de orde van grootte van de meetkringkwaliteit zou zijn als alle harmonischen even sterk door de spoel zouden lopen, en daar de meetkringkwaliteit stellig heel goed is, en bovendien nog de harmonischen in de

generator zwak zullen worden gegeneerd, maq men aannemen dat de meetstroom voldoende zuiver is.

In fig. 8 zijn grafisch de anodespanning en de anodestroom weergegeven die nodig waren voor de verschillende h.f. meetstromen bij 1 MHz.

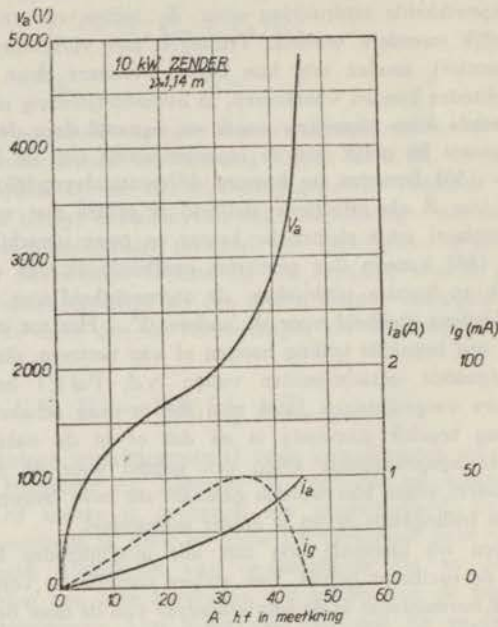


Fig. 8. $V_a - i_{h.f.}$ en $i_a - i_{h.f.}$ karakteristieken.

III - DE 500 WATT-OSCILLATOR

De wenselijkheid om bij ons onderzoek te werken met hogere frequenties bracht ons tot het bouwen van deze oscillator, waarvan de schakeling (volgens Colpitts) is weergegeven in fig. 9. De buis was een Philips TA 2/500. De frequentie kon door geschikte keuze van capaciteit en zelfinductie continu geregeld worden van 15 tot 40 MHz en voorts hadden wij nog een combinatie, waarbij de oscillator op 78 MHz werkte. De schakeling was wederom met stevig koperdraad gemaakt. De absorptie werd tot 40 MHz onderzocht in een aparte meetkring, echter uitgevoerd met een meetspoel waarvan de zelfinductie en dus het aantal windingen kleiner moest zijn dan bij de zo juist beschreven opstelling.

Dezelfde koppelingsproblemen als wij daar eveneens reeds aanroerden deden zich voor en het was wederom zaak, om de gunstigste koppeling op te zoeken.

Bij de hoogste frequentie was het niet goed meer mogelijk om met een normale LC-keten als meetkring te werken. De afmetingen van het preparaat stellen immers een eis aan de grootte van de spoel, waarin een betrekkelijk homogeen wisselveld moet zijn en aan die eis is tenslotte niet goed meer te voldoen, tenzij met een, aan het einde kortgesloten, lechersysteem als meetkring, dat in II. 1 al genoemd werd. De orientatie van het preparaat t.o.v. de veldvector veranderde, vergeleken met het geval van de spoel daardoor, maar dit vormde in verband met de isotropie der stoffen geen bezwaar; een groot voordeel was de mogelijkheid om het lechersysteem zonder moeite vlak om de preparaten heen, binnen in het dewarvat aan te brengen.

Behalve de eis van een goede afstemming van de meet„kring”, deed ook de eisch van een goede aanpassing aan de oscillator zich gevoelen. Om niet in een herhaling van de opmerkingen van de vorige paragraaf te vallen en niet te ver buiten de doelstellingen van onze eigenlijke absorptieopstelling te komen, willen wij hieraan nog slechts het volgende toevoegen.

Wanneer een, aan het eind kortgesloten lechersysteem is verbonden aan een spoel met een impedantie Z , waarin een wisselspanning $E \exp j\omega t$ wordt geïnduceerd, dan is de stroom door de kortsluiting gelijk aan

$$i_k = \frac{E \exp j\omega t}{Z \cos 2\pi l/\lambda + j Z_0 \sin 2\pi l/\lambda} \quad (88)$$

Z_0 is de golfweerstand van het systeem, l de lengte. De weerstand is verwaarloosd. Wanneer wij afzien van een eventuele beïnvloeding van E door de belasting zelf, wegens de terugwerking op de

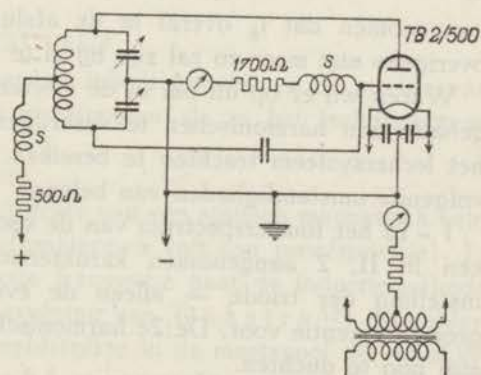


Fig. 9. Schema van de 500 Watt-oscillator.

oscillator, dan berekenen we een maximale stroom i_k als $Z \cos 2\pi l/\lambda + j Z_0 \sin 2\pi l/\lambda$ minimaal is. We kunnen ook het geval beschouwen dat ons systeem is afgesloten met een impedantie $j Z_k$, in welk geval wij eigenlijk verkeerden. Ons lechersysteem bestond nl. uit een ca 1 meter lange dubbelleiding van 3 mm koperdraad op een afstand van 3 cm en het was, zowel om constructieve redenen als om een gunstig magnetisch wisselveld aan het uiteinde te verkrijgen, afgesloten met een steviger systeem van 18 mm breed koperband op dezelfde afstand en met geringe lengte (ca 30 cm), terwijl dit aan het uiteinde nog een vernauwing had vlak om het preparaat heen. De situatie is geschetst in fig. 3. Het was wel nodig om verder van het uiteinde een grotere afstand tussen de draden in te nemen, omdat anders doorslag in het niet ideale vacuum van de meetbuis B (zie II, 1) was te vrezen. In dit geval is

$$i_k = \frac{E \exp j\omega t}{(Z + j Z_k) \cos 2\pi l/\lambda + (j Z_0 - Z/Z_0 \cdot Z_k) \sin 2\pi l/\lambda} \quad (89)$$

aangenomen dat i_k overal in de afsluiting hetzelfde is, hetgeen overigens niet meer zo zal zijn bij al te hoge frequenties.

Waren wij er op uit om in de meetkringen een zo laag mogelijk gehalte aan harmonischen te verkrijgen, evenzo zullen we dit in het lechersysteem trachten te bereiken. In dit verband zijn nu de volgende omstandigheden van belang:

1 - In het fourierspectrum van de oscillator komen — indien wij een in II, 2 aangenomen karakteristiek veronderstellen en B-instelling der triode — alleen de even harmonischen naast de grondfrequentie voor. De 2e harmonische vooral hebben wij niettemin nog te duchten.

2 - Het is met het oog op de afstemmingsproblemen van ons lechersysteem niet onbelangrijk dat de koppeling aan de oscillator inductief is, dat evenwel in de door ons verkozen Colpitts schakeling de harmonischen grotendeels hun weg vinden door de capacatieve tak van de anodekring-impedantie.

3 - Een kortgesloten lechersysteem zonder inwendige weerstand der e.m.k. aan de ingang, is, indien het is afgestemd op de grondtoon of eerste harmonische, tevens afgestemd op alle hogere harmonischen. Doordien wij te maken hebben met een aanzienlijke en van de frequentie afhankelijke impedantie Z der koppelspoel

van ons systeem liggen de eigenfrequenties ervan echter geenszins „harmonisch”. Een blik op (88) en (89) doet ons dit onmiddellijk inzien.

Experimenteel gingen we aldus te werk: wij vervaardigden enige koppelspoelen met verschillend aantal windingen, en bepaalden bij ieder de systeemplengte voor maximale i_k . Vervolgens kozen wij de gunstigste koppeling met bijbehorende lengte. Het is duidelijk, dat de terugwerking op de zender hier ook meespeelt. Echter hebben wij hierover, noch over de zeer moeilijke materie der eigenfrequenties van zeer korte spoelen, zoals onze koppelspoel Z er een was, verdere gegevens.

Op grond van de drie door ons genoemde argumenten voelen wij ons echter vrij gerust wat betreft de frequentiezuiverheid der meetstroom. In de volgende paragraaf zullen wij iets nader ingaan op de sterkte en de hoedanigheid van de magnetische velden, die wij verkregen. Vermelding dient nog het gebruik van h.f. thermoammeter van *Weston* ter controle van de stromen.

IV - HET H.F. MAGNETISCH VELD

Wij willen hier bespreken de inhomogeniteit en de sterkte van het h.f. veld zowel in de meetspoelen als in het lechersysteem.

a - h.f. veldsterkte meting

Gewoonlijk meet men de sterkte van een statisch magnetisch veld met een inductie methode (omklappen van een proefspoeltje). In wisselvelden met niet te hoge frequentie gaat de inductiemethode ook nog zeer goed op. In navolging van *Dijkstra*¹³⁾ bepaalden wij hiermede nogmaals de veldsterkte in de meetspoel der 10 KW opstelling als functie van de h.f. stroomsterkte, en wel door middel van een klein ijkspoeltje en een *Weston*-h.f. thermoampere-meter, die betrouwbaar was in het betreffende frequentieinterval. Dit had zin, omdat het veld

$$H_0 \cos \omega t \quad (90)$$

niet meer te berekenen is uit de stroomaanwijzing in de meetkring. Enerzijds moesten wij namelijk, noodgedwongen, gebruik maken van h.f. thermoammeters, die miswijzing vertoonden bij hoge frequenties, tengevolge van skin-effect in de verwarmingselementjes.

Anderzijds loopt de afgelezen stroom niet in zijn geheel door de meetspoel wegens een onvermijdelijke capacatieve nevensluiting, veroorzaakt door de aanwezigheid van de magneet, de afschermstrookjes van het dewarvat en door de windingen der spoel zelf. Bovendien staat de meetspoel opgesteld in een grote magneet; dit betekent, dat beide inductief gekoppeld zijn, en speciaal in de koperen spoelmagneet gaan flinke inductiestromen om, die het h.f. veld in de spoel drukken. Brons⁷⁾ berekent voor een oneindig lange spoel, dat in dit laatste geval het veld een fractie $\left(\frac{r}{r_0}\right)^2$ zwakker is dan verwacht mag worden. Met r_0 is de binnenstraal van de magneet bedoeld, met r de straal der meetspoel. De reductiefactor

$$f = 1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 \quad (91)$$

zullen we ook in II. 6. nog tegen komen. Hij is onafhankelijk van de frequentie als de metaalomgeving ondoordringbaar is voor het magnetisch veld. Dit is het geval, zolang de indringdiepte van het wisselveld gering is, vergeleken bij de afmetingen der spoelmagneet. Afwijkingen van (91) zullen eerst aan het licht komen als de frequentie onder 50 Hz daalt; in het statische geval zou f vanzelfsprekend 1 worden, afgezien van de eventueel van 1 verschillende permeabiliteit van het metaal. Van de factor f voor de ijzerkernmagneet kunnen wij niets naders zeggen, dan dat ze vrijwel gelijk aan de eenheid is. Vatten wij evenwel de draad van onze uiteenzetting weer op.

De geschetste inductiemethode voldeed heel goed, maar ze liet ons in de steek, wanneer wij de veldsterkte bij frequenties boven 10 MHz wilden bepalen. Dit staat in verband met de ongewenste capaciteit en zelfinductie van de draden tussen ijkspoeltje en meetinstrument. Een andere, reeds door Dijkstra geprobeerde thermische methode werd in overweging genomen: Een torusvormig glazen buisje, waaraan terzijde een capillair is aangesmolten, is gevuld met een electrolyt. Het geheel wordt op de juiste wijze in het veld aangebracht. De in de torus geïnduceerde kringstromen verwarmen de vloeistof, waarvan de uitzetting vervolgens in de capillair kan worden waargenomen. Men ziet zich echter voor grote onzekerheden geplaatst bij de interpretatie van die uit-

zetting, omdat de electrolytische weerstand op een ons onbekende wijze van de temperatuur en vooral van de frequentie afhangt. Daarom is niet in deze richting verder gewerkt. Uit de litteratuur waren ons nog diverse varianten op deze „inductie-gauszmeter” en „thermo-gauszmeter” bekend. Zo delen Laporte en VasileSCO⁶²⁾ mee, dat zij redelijke resultaten verkregen met een gewone kwikthermometer, waarvan het reservoir werd verhit door de geïnduceerde faucoultstromen. Zij hebben trouwens ook een methode uitgewerkt, waarbij door middel van een compensatie-opstelling de in een ijkspoeltje geïnduceerde piekspanning wordt bepaald. Straubel⁶³⁾ bepaalde de faucoultwarmte in een metaalhuidje op een glazen plaatje uit de veroorzaakte dubbelbreking in het glas. Richter⁶⁴⁾ vervaardigde een miniatuur-ijkkringetje waarin voldoende warmte werd ontwikkeld om met de bolometer gemeten te worden. Strutt en Knol⁶⁵⁾ zijn er in geslaagd om stromen en spanningen tot zelfs in het decimeter-golvengebied te bepalen; hun werkwijzen zijn vermoedelijk wel ten dele bruikbaar te maken voor het meten van h.f. veldsterkten. Hak⁶⁶⁾ en Taylor⁶⁷⁾ hebben het op een metalen schijfje in het magnetisch wisselveld werkende draaimoment onderzocht; hun resultaten zijn heel wel bruikbaar voor veldmetingen. Wij wijzen er echter op, dat bij al deze methoden het uiteindelijk te meten effect van de frequentie afhankelijk is, of slechts door vele voorzorgen daarvan onafhankelijk gemaakt kan worden tot op zekere hoogte.

Een betrouwbare en elegante methode menen wij te hebben gevonden in het gebruik van een aan de hoedanigheid van het veld aangepast dynamometertje. Wij construeerden verschillende uitvoeringsvormen. Een er van ziet men afgebeeld in fig. 10. Het bestaat uit een ringetje van zeer dun koperdraad dat op een kwartsstaafje, eveneens zeer licht van gewicht, is vastgekit. Tevens is er een miniatuur-spiegeltje op het kwartsstaafje bevestigd. Het geheel rust in een tweetal torsie-veren, echter bleven, ondanks het gewicht, de windingen los van elkaar. Wanneer nu dit systeem in het h.f. veld staat, tracht het koperen ringetje het aantal omvatte krachtlijnen te doen afnemen; het draait *uit* het veld, zo ver als het torsiemoment toelaat. De uitslag wordt langs optische weg afgelezen.

Capacitieve effecten in het enkele spoelwindinkje kan men wel uitsluiten, zodat we een homogene inductiestroom langs de omtrek aannemen. We berekenen nu het draaimoment om de richting van het asje om een formule voor de uitslag te vinden. Deze zij overigens slechts klein en in de nulstand moge de normaal op het lusoppervlak een hoek α maken met \vec{H}_0 . De geïnduceerde stroom is

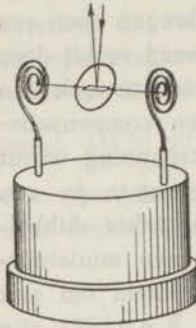


Fig. 10. Dynamo-
meter voor de be-
paling van de h.f.
magnetische veld-
sterkte in spoelen.

$$i = \frac{- \iint H_0 \cos \alpha \cos \omega t dO}{L}, \quad (92)$$

waarin L de coëfficiënt van zelfinductie van het ringetje is en alles in c.g.s. eenheden uitgedrukt wordt. O is het oppervlak van de lus. (92) berust op de veronderstelling, dat de impedantie van de „kring” uitsluitend inductief is. Bij voldoende hoge frequentie is dit ook vrijwel zo en het feit, dat de ohmweerstand wegens het skin-effect hoogstens met de wortel uit de frequentie toeneemt is in dit verband zeer geruststellend. Wij kunnen (92) ook schrijven als

$$i = \frac{- O \overline{H}_0}{L} \cdot \cos \alpha \cdot \cos \omega t \quad (93)$$

De dubbele streep betekent: gemiddeld over het oppervlak van de ring. Het koppel is dan

$$\int \sin \alpha \cdot i \cdot \cos \omega t (b \cdot [\vec{H}_0 ds]) = \frac{\sin 2 \alpha}{2L} O^2 \overline{H}_0 \overline{H}_0 \cos^2 \omega t \quad (94)$$

\overline{H}_0 is het met gewicht, langs de omtrek der ring gemiddelde bedrag der veldsterkte. Het gewicht is de afstand b van een omtrekelementje ds tot aan de draaiingsas. Het moment (94) is nul voor $\alpha = n \cdot \frac{\pi}{2}$. Wanneer er geen torsiekracht is, zijn de stabiele evenwichtsstanden $\alpha = \pi/2$ en $\alpha = 3\pi/2$. Het grootste moment manifesteert zich bij $\alpha_0 = \frac{\pi}{4}, \frac{3\pi}{4}, \frac{5\pi}{4}$ en $\frac{7\pi}{4}$. Wij kozen een van deze standen als nulstand, dus $\varphi = \alpha - \alpha_0$. Bij een uitwijking ondergaat het systeem in werkelijkheid een terugdrijvend torsie-

moment $D \cdot \varphi$, en dus berekenen we uit de werkelijke evenwichtsstand in een veld $H_0 \cos \omega t$, d.w.z. uit de over de tijd gemiddelde uitslag φ , dat

$$\overline{H_0} \cdot \overline{H_0} = \frac{4 L D \varphi}{O^2 \cos 2 \varphi} \quad (95)$$

moet zijn. In deze formule kan men L in cm , D in $\text{cm}^2 \text{gr sec}^{-2}$ en O in cm^2 invullen, de veldsterkte is dan uitgedrukt in Ørsted. Inmiddels levert (95) ons niet de veldsterkte zonder meer, doch een ingewikkeld gemiddelde waarde. Als het veld voldoende homogeen is kan men het middelen buiten beschouwing laten. Veelal is dit natuurlijk het geval en overigens meet het instrument van een in eerste benadering lineair met de plaatscoördinaten veranderend veld de sterkte ter plaatse van het centrum van het systeem.

Vermoedelijk moet de uitvinding van de inductiedynamometer voor het bepalen van magnetische trillingen toegeschreven worden aan Hertz⁶⁸), alhoewel Fleming⁶⁹) reeds eerder soortgelijke proeven deed met een schijfje inplaats van een ringetje; later eveneens Pierce⁷⁰) en de reeds genoemde Hak en Taylor. Deze onderzoekers werkten echter allen met een torsiedraad waaraan het ringetje of schijfje was opgehangen. Wij construeerden ook een dynamometer van deze uitvoeringsvorm en wel speciaal ter bepaling van de h.f. veldsterkte aan het kortgesloten uiteinde van het lechersysteem. Een indruk van het instrument geeft fig. 11. Het bood het voordeel, dat wij zonder bezwaar de torsieconstante van de draad van te voren konden bepalen uit de schommeltijd van een onder aan de draad bevestigde wentelende cylinder met bekend traagheidsmoment. De veldsterktemetingen met dit type meter waren dientengevolge absoluut. Het raampje had de afmetingen 4,35 cm bij 0,55 cm, dat is ongeveer gelijk aan de preparaatafmetingen. Het was voorzien van een spiegelend stukje

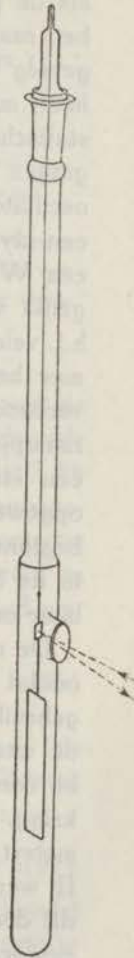


Fig. 11 . Dynamometer voor de bepaling van de h.f. veldsterkte in een lechersysteem.

microscoop-dekglas, door middel waarvan de draaiing φ van het raampje kon worden afgelezen. De ophangdraad was van kwarts. Het geheel bevond zich in een glazen buis van dezelfde gedaante als de meetbuis in de absorptieopstelling. Wij vonden bij Gundlach⁷¹⁾ een dynamometertje van hetzelfde principe beschreven, dat zelfs in het gebied der cm-golven werd gebruikt; een bemoedigende omstandigheid.

Hoewel dus de geschetste methode ons zeer betrouwbaar en handig toescheen, moeten wij opmerken dat ze onbruikbaar wordt als de golflengte der e.m. trillingen van de orde van grootte van het raampje of ringetje is, of kleiner nog. Dit is enerzijds het gevolg van de ongunstig uitvallende middeling in (95). Anderzijds heeft men bij cm-golven al ernstig rekening te houden met electrostatische krachtwerkingen. Wij ondervonden dit toen wij de sterkte gingen meten van het lecherveld, dat met behulp der magnetron-oscillator werd verkregen (zie II. 8). Speciaal voor dit doel was een dynamometertje vervaardigd met een zeer klein raampje en een Wf-ophangdraad. Het toestelletje moest bij lagere frequentie geijkt worden met behulp van een bekend veld en wij konden er h.f. veldsterktes van slechts enige tientallen milliorsted zonder moeite mee bepalen! Het interessante van deze proeven was echter het verband tussen de dynamometeruitslag en de afstand van het raampje tot het kortgesloten uiteinde van het lechersysteem, waarin een staande e.m. trilling met een golflengte van 13 cm werd opgewekt. Om de 6,5 cm was er een maximum in de uitslag, te beginnen bij het uiteinde, en daartussen was de uitslag dus geringer; in de buurt van de spanningsbuiken echter negatief. Hier speelde naar onze mening ongetwijfeld een electrometereffect mee.

De metingen met het torsieveerinstrumentje waren niet absoluut, omdat wij de torsieconstante niet hebben bepaald. Eerst is het gebruikt in de meetspoel van de 10 KW opstelling. In fig. 12 is de uitslag in willekeurige eenheden uitgezet tegen de frequentie, bij constante stroomaanwijzing van de thermoammeter in de meetkring. Er zijn twee curven. I beantwoordt aan een dynamometertje met een ringetje van koperdraad dat gesoldeerd was, II werd gevonden met een ringetje zonder las. (Wij verkregen dit door uit koperplaat van ca $\frac{1}{10}$ mm een stripje te snijden met een scheermes, hierin overlans een snede te maken in het midden

en daarbij de uiteinden van de strip te sparen, om dan tenslotte beide helften uit elkaar te buigen totdat zij met elkaar een cirkel vormden).

Het oplopen aan de rechterzijde van de beide krommen is te wijten aan de reeds genoemde miswijzing van de meter en de capacatieve kortsluiting van de meetspoel. Hoewel deze beide foutenbronnen tegen elkaar inwerken blijkt er toch nog een flinke correctie te moeten worden aangebracht. Het is zeer verheugend, dat deze in overeenstemming is met de correctie welke Dijkstra, en wijzelf eveneens, volgens de inductiemethode met een ijkkringetje vonden. Er zij op gewezen dat fig. 12 geldt voor de opstelling met de spoelmagneet. De correcties voor de ijzermagneet zijn iets kleiner. Het aflopen der krommen aan de linkerzijde is voor I en II verschillend en vindt zijn oorzaak in de ohmweerstand van de ringetjes. Deze wordt bij lagere frequentie immers van dezelfde orde van grootte als de inductieve weerstand en het is duidelijk dat I dit effect eerder zal tonen dan II, in verband met de overgangswaerstand van de soldeerplaats. Bij deze lage frequenties is de correctie op de stroomaanwijzing i reeds te verwaarlozen, en het veld in het centrum van de spoel kan zonder meer worden uitgerekend met

$$H_0 = 0,4 \pi \frac{N i}{\sqrt{4 r^2 + l^2}} \cdot f \sqrt{2} \quad (96)$$

N is het aantal windingen van de meetspoel, l haar lengte, i (de effectieve stroomsterkte) wordt uitgedrukt in Ampères, H_0 in Ørsted. In ons geval was $N = 9,8$, $l = 7,8$ cm, $2r = 4,2$ cm, en dus

$$H_0 = 1,97 \cdot i \cdot f \quad (97)$$

Deze berekende waarde staat aangegeven als III in fig. 12. f werd bepaald door de veldsterkten met en zonder omringende magneet te

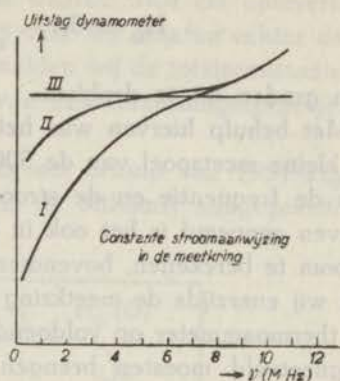


Fig. 12. Uitslag van de torsie-veerdynamometer als functie van de frequentie bij constante meetstroomaanwijzing.

vergelijken. Zij klopt met (91). Voor de spoelmagneet is f 84 %. Voor de ijzermagneet is f slechts 1 of 2 % minder dan de eenheid. De ijking van de dynamometer met het ringetje zonder las leverde op (vergelijk (95)):

$$H_0 = 3,15 \cdot \frac{\varphi}{\cos 2\varphi} \text{ ørsted;} \quad (98)$$

φ in graden uit te drukken.

Met behulp hiervan was het nu mogelijk de h.f. veldsterkte in de kleine meetspoel van de 500 W-opstelling te meten als functie van de frequentie en de stroomsterkte. Om dezelfde redenen als zoeven gencemd is het ook in dit geval ondoenlijk het veld uit de stroom te berekenen, bovendien deed zich nog de complicatie voor dat wij enerzijds de meetkring kleiner moesten houden, anderzijds de thermoammeter op voldoende afstand van het sterke, constante magneetveld moesten brengen om niet nóg meer miswijzing te veroorzaken en de meter eventueel te bederven. Deze opgave hebben wij opgelost door in de meetkring een concentrisch lechersysteem op te nemen en aan het uiteinde hiervan de meter in te schakelen. De lengte van het systeem hebben wij niet langer gemaakt dan strikt noodzakelijk was voor ons doel: ca 80 cm. De kromme IV in fig. 12 en tabel II geven een indruk van het resultaat der meting. Wij merken hierbij nogmaals op, dat de getabelleerde H_0 in het centrum van de spoel heerst.

TABEL II

ν (MHz)	H_0^2 (O^2) bij een meteraanwijzing van 7 Amp.
14,35	12,9
20,15	11,35
25,6	9,5
31,6	7,1
37,4	5,3

Voor de absolute metingen met het torsiedraadmetertje in het lecherveld bij 78 MHz moesten wij in het bijzonder L en D van het instrument te weten zien te komen. Wij wijzen er nog even op, dat het raampje was gemaakt van Cu-draad van 0,50 mm. Dit

is veel dikker dan wij in het andere type hadden en men berekent dan ook dat de weerstand, ondanks het feit dat er een sterk skin-effect in het koperdraad is, klein is vergeleken met de inductantie ωL bij 78 MHz. Grover en Rosa⁷²⁾ geven een formule voor L op, die voor ons raampje een waarde 58,6 cm oplevert. Volgens Wien⁷³⁾ zou $L = 63,8$ cm zijn; wij houden echter de waarde 58,6 cm aan. Zoals gezegd bepaalden wij de torsieconstante D van de kwartsdraad door middel van een torsieslingerproefje. D bleek $0,79 \text{ cm}^2 \text{ gr sec}^{-1}$ te zijn.

Ware het veld nu homogeen, dan is met behulp van (95) H_0 eenvoudig te berekenen. In tabel III is de uitkomst aangegeven.

TABEL III

z (Amp)	φ (rad)	H_0 (\emptyset)
4	0,13 ₀	2,16
5	0,19 ₀	2,66

z is de, met een Weston-h.f. thermoammeter ergens in het lecher systeem afgelezen stroom, φ de dynamometeruitslag.

b - De inhomogeniteit van het spoelveld

Wegens de eindige afmeting van onze meespoelen is de veldsterkte langs hun as niet constant. Als er een voldoende groot aantal (n) windingen per cm is, geldt in een punt P van de as:

$$H_p = 0,4 \pi n i \cdot \frac{\cos \alpha_1 + \cos \alpha_2}{2} \quad (99)$$

Voor de betekenis van α_1 en α_2 zie men fig. 13.

Wij hebben de factor $(\cos \alpha_1 + \cos \alpha_2)/2$, waarmee de veldsterkte in een oneindig lange solenoïde (met dezelfde n) moet worden vermenigvuldigd om H_p te verkrijgen, eens uitgerekend als functie van de coördinaat van P , en wel voor diverse verhoudingen d van diameter en lengte der spoel. Voor de meespoel van onze 10 W-opstelling was deze verhouding d welhaast 2 (in aanmerking genomen dat bij h.f. stromen de stroom hoofdzakelijk aan de binnenkant der spoel vloeit).

Dit verloop van de veldsterkte langs de spoelas hebben wij met

behulp van de torsie veer-dynamometer geverifieerd. In fig. 13, waarin het resultaat van de berekening is getekend, is tevens met \times de uitkomst der meting aangegeven. De uitslag is naar evenredigheid verkleind, zodat de $\times \times$ zo goed mogelijk op de kromme voor $d = 2$ vallen. De overeenkomst is inderdaad bevredigend, en men mag ook niet anders verwachten. In de iets kortere meetspoel der 500 Watt opstelling hebben wij een soortgelijke meting achterwege gelaten.

De conclusie in verband met de eindige preparaat-afmetingen is nu, dat de h.f. veldsterkte volgens (97) resp. tabel II nog enkele procenten zou moeten worden verlaagd voordat wij deze als gemiddelde h.f. veldsterkte kunnen invoeren in de formules voor de absorptie.

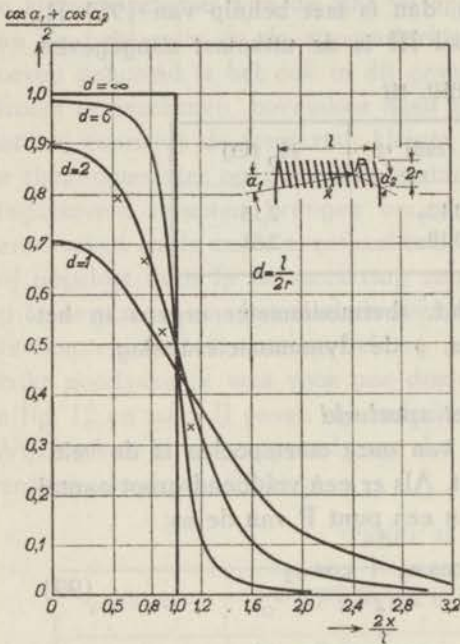


Fig. 13. Inhomogeniteit van de veldsterkte langs de as van een eindige solenoïde.

de plaatscoördinaten. Wij hebben dit, om een indruk van de inhomogeniteit op de proeven te verkrijgen, gedaan en wel onder de volgende veronderstellingen. Ten eerste zij het lechersysteem van twee verwaarloosbaar dunne banden gemaakt, welke even breed zijn, oneindig lang, en recht tegenover elkaar geplaatst. In de tweede plaats veronderstellen wij dat de stroomdichtheid overal in de band dezelfde is, hetgeen inderdaad tot op grote benadering

c - De inhomogeniteit van het lecherveld

Deze veroorzaakt meer complicaties dan de boven besprokene. Ze zal meer invloed hebben op de aanwijzing van het veldmetertje, want de inhomogeniteit doet zich reeds enigszins gevoelen in de kleine speelruimte van het raampje.

Het is heel wel mogelijk, om het veld tussen twee stroomvoerende lecherbanden uit te rekenen als functie van

zo is, want onder het oppervlak ligt in werkelijkheid een vrijwel overal even diep stroomhuidje. We zien dus af van de, voor een lechersysteem typische trillingsvorm: een sinusvormig verloop van stroom en spanning langs de draden.

Aan de hand van het schema in fig. 14a hebben wij het veld tussen de lecherbanden berekend als integraal van de bijdragen der stroomdraden met behulp van de wet van Biot en Savart. Het resultaat, voor zover de ons interesserende y -component van de veldsterkte betreft, is

$$H_y = \frac{J}{cl} \cdot \left[bg \operatorname{tg} \frac{y+l}{d-x} - bg \operatorname{tg} \frac{y-l}{d-x} + bg \operatorname{tg} \frac{y+l}{d+x} - bg \operatorname{tg} \frac{y-l}{d+x} \right] \quad (100)$$

J is de totale stroom. Daar $\operatorname{div} H = 0$ is het voor ons doel voldoende om een indruk van het functioneel gedrag van H_y te hebben. Wij schrijven daartoe (100) als

$$H_y = \frac{4J}{cd} \cdot R \quad (101)$$

en zullen ons tot H_y bepalen. In de punten $x = 0$; $y = 0$ zou $\frac{4J}{cd}$ de waarde van H_y zijn indien niet banden, doch oneindig dunne draden op dezelfde afstand de stroom J droegen. De coëfficiënt van $\frac{4J}{cd}$ in (101) tabelleren wij hieronder:

TABEL IV

y/l	$l/d = 1/2$			$l/d = 1$			$l/d = 2$		
	$x/d=0$	$x/d=1/4$	$x/d=1/2$	$x/d=0$	$x/d=1/2$	$x/d=1$	$x/d=0$	$x/d=1/4$	$x/d=1/2$
0	0,92	0,97	1,11	0,79	0,80	0,85	0,55	0,56	0,56
$1/2$	0,88		1,03	0,72			0,51		
1	0,79	0,80	0,85	0,55	0,56	0,56	0,33	0,33	0,33
$1 1/2$	0,65			0,36			0,15		
2	0,52			0,23			0,07 ^s		
3	0,32			0,11			0,03		

Door fig. 14a wordt dit resultaat nog enigszins verduidelijkt. De velden „binnen” de banden zijn homogener naarmate l/d kleiner

is; hetgeen zich laat horen; echter moet hierbij in het oog worden gehouden, dat l zeker niet kleiner mag zijn dan de dwarsafmeting van de ruimte waarin men een betrekkelijk homogeen veld wenst, en voorts, dat l en d samen de golfweerstand van het systeem bepalen. Het spreekt vanzelf dat de constructieve eisen ook in aanmerking moeten worden genomen.

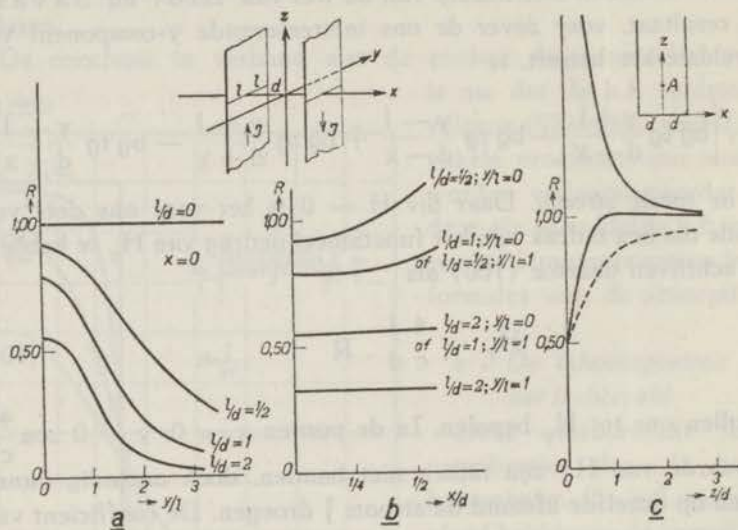


Fig. 14. Magnetische veldsterkte in het midden tussen de lecherbanden in de gevallen $l/d = 2, 1, 1/2$ en 0 .

In fig. 14b is het verloop van H_y langs de x -as getekend, alsmede langs de lijn $y = 1$.

In fig. 14c hebben we de tot nu toe buiten beschouwing gelaten inhomogeniteit van H_y in de z -richting aangegeven. Zoals reeds in Fig. 3 getekend werd, bestond de sluiting aan het uiteinde van het lechersysteem uit een ringetje. Met behulp van de wet van Biot en Savart berekenden wij, met welke coefficient R men $\frac{4J}{cd}$ moet vermenigvuldigen om de waarde van H_y te verkrijgen in een punt A , juist in het midden tussen de voor het gemak maar oneindig dun gedachte draden. Deze coefficient is in fig. 14c uitgezet tegen z/d . Ook is ze berekend voor het geval de afsluiting niet door een ringetje, maar met een recht beugeltje was gemaakt.

De stippellijn correspondeert met de fictie, dat de beugel geen bijdrage tot het veld zou leveren.

Welk profijt kunnen we nu trekken van deze resultaten? De begrenzing van het absorptie-preparaat of van het dynamometer-raampje reikt hoogstens tot $\frac{x}{d} = 0,2$ en $\frac{y}{l} = 0,2$. Met een blik op (95), fig. 14a en fig. 14b concludeert men dat dientengevolge een nog geen 1 % van \bar{H}_0^2 afwijkende waarde \bar{H}_0 \bar{H}_0 zal worden gemeten! Evenmin baart ons de inhomogeniteit in de z-richting zorg (fig. 14c). Al levert het dynamometertje ons dus niet de over haar speelruimte gemiddelde waarde van H_0^2 , d.i. \bar{H}_0^2 , toch benadert het deze opgave heel aardig dank zij het feit, dat de dimensionering van de opstelling blijkbaar vrij gunstig was, zoals de gegeven berekening aantoont. Tabel III zullen we zonder verdere correctie gebruiken bij de berekening van de relaxatietijden uit de absorptie.

V - HET METEN DER FREQUENTIES

Voor dit doel hadden wij verschillende wegen. Tussen $0,2 \cdot 10^6$ en $20 \cdot 10^6$ Hz kon de frequentie rechtstreeks gemeten worden met een General Radio Wavemeter; ofwel met type 358, ofwel met type 574. Deze waren reeds geijkt. Het ene type bestaat uit een L-C keten in welke een klein gloeilampje is opgenomen waarmee op resonantie met de oscillator wordt afgestemd. De verwisselbare spoelen waarborgen een flink meetgebied. Het andere type wordt in de handel gebracht als L-C keten zonder detectieinrichting, maar wij konden de afstemming van de meter op de oscillator ook wel nagaan door op een „dip” in de anodestroom bij resonantie te letten. Later is door Ir D. C. Schering een verbetering aangebracht door een triodedetector in het toestel te maken, zodat grotere gevoeligheid en een frequentiebepaling zonder merkbare terugwerking op de zender werden verkregen. Het schema voor deze toevoeging aan de golfmeter geven wij in fig. 15a. Een controle en gedeeltelijke herijking der schaal bleek noodzakelijk te zijn en dit is ook wel te begrijpen: De ingangscapaciteit van de detector (roostercapaciteit, bedradingen) komt als constant bedrag bij de variabele kringcapaciteit.

Onze laagste frequenties maten wij op een andere wijze omdat

de gebruikelijke golfmeters ons in de steek lieten. We behielpen ons als volgt: Laag frequente wisselspanningen van een betrouwbare meetzender werden versterkt en vervolgens op de verticale afbuigingsplaten van een kathodestraalbuis aangesloten, terwijl op de horizontale, via een koppelspoeltje, de oscillator werd aangesloten. Uit de figuren van L i s s a j o u s op het scherm van de buis konden wij de frequentie van de zender bepalen.

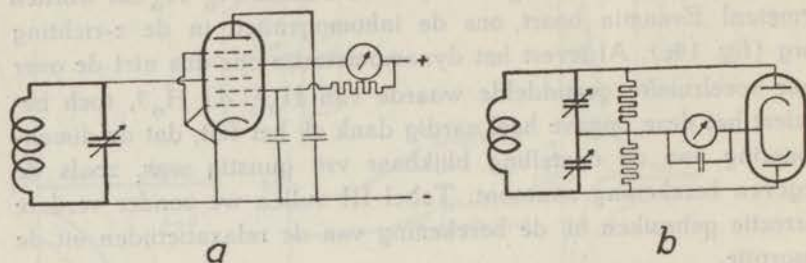


Fig. 15a. Triodedetectie in een golfmeter van gangbaar model.
Fig. 15b. Een golfmeter met diodedetectie voor korte golven.

De hoogste frequenties, die wij met de 500-Watt zender kregen, vereisten eigenlijk nog eerder een gemakkelijk hanteerbare golfmeter. Het was ons, in verband met de vermindering van de gevoeligheid der kathodestraalbuis, onmogelijk op de zojuist genoemde wijze tewerk te gaan. Anderzijds is de golflengtebepaling van metergolven langs een lang lechersysteem een bewerkelijk procedé, hoewel wij deze met succes toepasten bij onze hoogste frequentie van 78 MHz. Voor de overige hoge frequenties maakten wij gebruik van een zelfvervaardigd, eenvoudig metertje, dat weer berustte op het in resonantie brengen van een L-C keten, terwijl de detectie ditmaal met een diode geschiedde. De schakeling vindt men in fig. 15b. De gelijkgerichte stroom werd gemeten met een gevoelig galvanometertje. Ook voor deze golfmeter stond Ir D. C. S c h e r i n g ons met raad en daad terzijde.

VI - DE METINGEN VAN DE WARMTECAPACITEIT DER PREPARATEN

Daar onze absorptie-opstelling in beginsel een calorimeter was, lag het voor de hand, deze door geschikte wijzigingen in te richten voor het meten van de warmtecapaciteiten der preparaten.

Van het aanbrengen van een met gelijkstroom gevoed stooklichaampje om het preparaat, in navolging van Brons⁷⁾, is afgezien. Enerzijds zou die methode wel een zeer nauwkeurig bekende warmtetoevoer waarborgen, maar dit voordeel zou misschien teniet worden gedaan door de moeilijkheid van goede warmteisolatie, in verband met de onvermijdelijke toevoerdraden van het stooklichaampje. Daarentegen is de idee van een zgn. „induction-heater” verwezenlijkt, aanvankelijk bij wijze van proef met een ijzeren cilindermanteltje, dat om het preparaat geschoven werd, en zo dun was, dat er geen warmtecontact met de glazen buis in de koelvloeistof bestond. Hierin werden ferromagnetische verliezen veroorzaakt door het veld van een spoel, waarin een wisselstroom van 50 Hz liep. Het veld was evenwijdig aan de as van de cilinder georiënteerd en had een spleet langs een beschrijvende om foucaultstromen tegen te gaan, zodat de geïnduceerde warmte alleen van de oppervlakte der hystereselus en de wisselveldsterkte zou afhangen. Afgezien van de onzekerheid in de kennis der hystereselus, o.a. als functie van de temperatuur, was de proef toch ook geen succes wegens de vervaarlijke mechanische trillingen ten gevolge van de tamelijk grote krachten in het magnetische wisselveld. Het voor de eigenlijke absorptieproeven ter beschikking staande h.f. veld is ook niet geschikt voor deze methode van warmteontwikkeling, evenmin als voor het inductief stoken met een spoeltje van tolerabele afmetingen, zoals een elementaire berekening aantoont.

De metingen zijn tenslotte uitgevoerd met een „induction-heater” van een koperen cilindermanteltje in het laagfrequente veld van een spoel. In fig. 16 is de situatie geschetst. Wegens de lage impedantie van de spoel behoefde het spanningsverval niet te worden afgeschermd. De in het buisje geïnduceerde warmte deelde zich mee aan preparaat en gasvulling en de temperatuursverhoging liet zich gasthermometrisch op de gebruikelijke wijze bepalen.

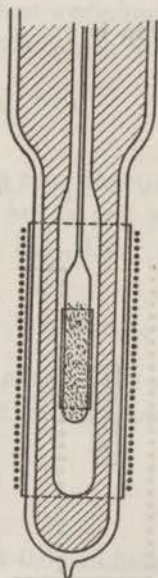


Fig. 16. Energieontwikkeling voor de warmtecapaciteitsmeting langs inductieve weg.

Het cylindertje was om het glazen preparaathoudertje bevestigd met een weinig paraffine.

Eerst plaatsen wij ons nu voor het volgende probleem. Zo'n stooklichaam heeft een „diamagnetisch” karakter, het veld komt er niet goed in. De stroomsterkte is afhankelijk van de plaats langs de beschrijvende, en men kan van de geleider als geheel niet een bepaalde zelfinductie aangeven.

Het probleem is te behandelen door een rigoureuze vereenvoudiging. Analoot aan de opzet van H a k en anderen,⁶⁶⁾ denken we ons de cylinder opgebouwd uit drie gelijke, korte cylindertjes, in elk waarvan de stroom uniform is. Zie fig. 17. De „kringen” 0, 1, 2 en 3 hebben voor de ons interesserende kringstromen de impedantie's X_{ji} en de wederkerige inducties $X_{kl}/j\omega$, zodat volgens K i r c h h o f f:

$$X_{k1} i_1 + X_{k2} i_2 + X_{k3} i_3 = - X_{ko} i_o; \quad (k = 1, 2, 3),$$

Nu zijn er nog symmetrie-eigenschappen, die aanleiding geven tot deze vereenvoudigingen:

$$\begin{aligned} X_{11} = X_{22} = X_{33} = \alpha; & \quad X_{12} = X_{23} = \beta; & \quad X_{13} = \delta \\ X_{01} = X_{02} = X_{03} = \gamma; & \quad X_{kl} = X_{lk} \end{aligned}$$

Dan is

$$i_1 = i_3 = \frac{\gamma(a - \delta)(\beta - a)}{a^3 - 2\alpha\beta^2 + 2\delta\beta^2 - a\delta^2} \cdot i_o \quad (102)$$

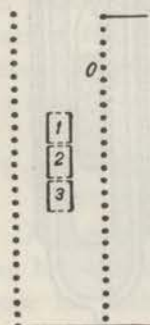
$$i_2 = \frac{\gamma(a - \delta)(2\beta - a - \delta)}{a^3 - 2\alpha\beta^2 + 2\delta\beta^2 - a\delta^2} \cdot i_o \quad (103)$$

En dus is

$$i_2 = \left(1 + \frac{\beta - \delta}{\beta - a} \right) \cdot i_1 \quad (104)$$

Om nu te zien, hoe erg de stroom gebarricadeerd wordt, moeten β , δ en α bekend zijn. De zelfinducties van de buisjes berekent men met de formule van K i r c h h o f f⁷⁴⁾ voor spoelen

Fig. 17. Model voor de berekening van het stroomverloop in onze „induction-heater”.



$$L = rN^2Q \quad (105)$$

Hierin moet echter het aantal windingen N gelijk aan 1 genomen worden; r is de straal en Q een met behulp van elliptische integralen berekende vormfactor welke voor buizen of spoelen, waaraan de lengte l groot is t.o.v. de diameter tot $4\pi^2 \frac{r}{l}$ nadert, hetgeen men trouwens ook vindt als men de zelfinducties berekent met

$$L = \frac{2}{i^2} \cdot \int \frac{H^2}{8\pi} dV \quad \text{en} \quad H = 4\pi i \frac{N}{l}.$$

Van de door ons gebruikte cylinder was $r = 0,6$; $l = 4$ cm en de dikte 0,085 cm. Van de 3 buisjes, waaruit hij opgebouwd wordt gedacht, is dus de zelfinductie: $L_{11} = L_{22} = L_{33} = 7,57 \cdot 10^{-9}$ H. De wederkerige inducties tussen de secties zijn te verkrijgen met behulp van de zelfinducties:

$$M_{12} = \frac{1}{2} (L_{12} - L_{11} - L_{22}) = 1,32 \cdot 10^{-9} \text{ H}$$

$$M_{13} = \frac{1}{2} (L_{123} + L_{22} - L_{12} - L_{23}) = 0,15 \cdot 10^{-9} \text{ H}$$

Hierin zijn L_{12} , L_{23} en L_{123} de zelfinducties van de combinaties van twee of drie „achter elkaar geschakelde” secties, die eveneens berekend worden met (105), waarin N resp. 2 en 3. Indien men de cylindersecties abstraheert tot ringetjes kan men hun wederkerige inducties ook berekenen met Nagaoka's formule⁷²⁾ en vindt men

$$M_{12} = 0,7 \cdot 10^{-9} \text{ H}; \quad M_{13} = 0,13 \cdot 10^{-9} \text{ H}.$$

Vanzelfsprekend zijn deze waarden te laag, omdat bij zo'n ringetjesmodel meer krachtlijnen zouden verstrooid raken; het is ook begrijpelijk, dat bij M_{12} de afwijking groter is dan bij M_{13} . Daar nu dus in ons geval

$$\beta = j\omega L_{12} = j \cdot 0,41 \cdot 10^{-6} \Omega; \quad \delta = j\omega M_{13} = j \cdot 0,047 \cdot 10^{-6} \Omega$$

en bij luchttemperaturen, indien de ohmweerstand alleen door de gewone temperatuurafhankelijke metaalweerstand van het Cu wordt veroorzaakt, $\alpha \approx 8,5 \cdot 10^{-6} + j \cdot 2,4 \cdot 10^{-6} \Omega$ is, is

$$\frac{\beta - \delta}{\beta - \alpha} \approx - (0,0095 + 0,04 j)$$

Dus, afgezien van een phaseverschuiving van slechts 0,04 radialen

zou dan de stroomsterkte i_2 slechts ca 1 % kleiner zijn dan i_1 . Daar bovendien de ohmweerstand door de overgangsweerstand in de lasnaad van het buisje eventueel nog groter is, kan dit verloop in de stroomsterkte nog onbelangrijker zijn, zodat er geen acht meer op behoeft te worden geslagen en het buisje toch vrijwel kan worden behandeld als een lineaire geleider.

Wij maakten deze berekening uit interesse voor dit probleem in het algemeen, en als steun bij de interpretatie van onze metingen. Deze zijn echter voor het merendeel uitgevoerd met een cilindertje, dat een soldeernaad overlans had en waarin dientengevolge een overgangsweerstand de gewone metaalweerstand zou kunnen overheersen. Daar wij deze niet in absolute grootte kennen, moeten de metingen met dit stookcilindertje dus wel een vergelijkend karakter hebben, een omstandigheid overigens, waarvan wij geen bezwaren ondervonden. Wij vergeleken dan de verwarming der preparaten tengevolge van de inductiestromen in het gesoldeerde cilindertje met de verwarming onder gelijke omstandigheden van een aantal preparaten, waarvan wij uit literatuurgegevens de warmtecapaciteit konden berekenen. Bizonderheden hieromtrent stellen wij uit tot III. 2. Nog zij opgemerkt dat wij hier weer rekening moeten houden met dezelfde invloed van het metaal der magneten (die in onze opstelling bleven staan ter wille van de bevestiging van de veldspoel), welke ook bij de h.f. absorptiemetingen in aanmerking moet worden genomen, zoals wij in II. 4 bespraken.

Enkele metingen werden niettemin verricht met een koperen cilindertje uit één stuk. De buiten- en binnendiameter van de betreffende cylinder waren resp. 1,21 cm en 1,08 cm, de hoogte 4,07 cm, zodat wij, met behulp van getallen uit de *Critical Tables*⁷⁵⁾ en *Landolt Börnstein*⁷⁶⁾ voor de specifieke weerstand voor Cu, konden berekenen dat de weerstand R bij stikstof- resp. zuurstoftemperatuur bedroeg $2,9 \cdot 10^{-6} \Omega$ resp. $4,3 \cdot 10^{-6} \Omega$. (105) levert op $j\omega L = 0,91 \cdot 10^{-6} \Omega$. De veldspoel had één laag van $N = 28$ windingen over een lengte van $l = 11,4$ cm; de diameter $2r$ was 3,3 cm. Men berekent nu gemakkelijk dat gelden moet:

$$C_{\text{prep}} = \frac{0,24 \cdot (10^{-8} \omega H_0 O)^2 \cdot R}{2 |R + j\omega L|^2 \cdot dT/dt} - C_{\text{metaal}} - C_{\text{paraffine}} \quad (106)$$

O is het oppervlak van de cylinderdoorsnede, dT/dt de temperatuursstijging per seconde van preparaat met cylinder en paraffine, terwijl H_0 de topwaarde is van het magnetische veld in de spoel, dat door de wisselstroom $I_0 \cos \omega t$ wordt verwekt:

$$H_0 = 0,4 \pi \frac{N \cdot I_0}{\sqrt{4 r^2 + l^2}} \cdot f \quad (96)$$

f is de afschermfactor tengevolge van de aanwezigheid der magneet. In ons geval was steeds $I_0 = 50\sqrt{2}$ Amp, zodat

$$C_{\text{prep}} (77^\circ) = f^2 \cdot \frac{1,77 \cdot 10^{-2}}{dT/dt} - C_{\text{metaal}} - C_{\text{paraffine}} \quad (107)$$

$$C_{\text{prep}} (90^\circ) = f^2 \cdot \frac{1,29 \cdot 10^{-2}}{dT/dt} - C_{\text{metaal}} - C_{\text{paraffine}}$$

Wij vonden bij een buisje met $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 \text{ aq}$ voor de warmtecapaciteit van zout, glas, en kopercylinder tezamen, berekend met deze formule:

2,44 cal graad⁻¹ bij 77° K en 2,35 cal graad⁻¹ bij 90° K,

terwijl wij uit de litteratuurgegevens konden berekenen:

0,97 cal graad⁻¹ resp. 1,13 cal graad⁻¹.

Het ligt voor de hand deze afwijking te verklaren uit het feit dat de zuiverheid van het gebruikte Cu nog al wat te wensen overliet. De weerstand zou hierdoor, vergeleken met de gebruikte waarde voor zuiver koper zijn toegenomen, de berekende warmtecapaciteiten dientengevolge lager uitvallen. Het feit, dat verontreinigingen de weerstand van metalen met een van de temperatuur onafhankelijk bedrag vergroten en de berekende warmtecapaciteiten dus het gewenste toenemen met de temperatuur zouden te zien geven, pleit ook voor deze verklaring. Op grond van de metingen verwerpen wij de mogelijkheid van een grotere L dan volgens (105).

Mede door deze berekeningen funderen wij ons vertrouwen in de geschetste methode. Weliswaar is ons uit de metingen gebleken dat wij in onzekerheid verkeren over de juiste waarde der specifieke weerstand van het koper in de naadloze cylinder, en wij zijn ook hiermee niet in staat een absolute bepaling der warmtecapaciteit te

verrichten. Zoals gezegd bezorgde ons dit evenwel geen moeilijkheden.

Tenslotte willen wij nog twee opmerkingen maken. Ten eerste: het is mogelijk, dat (106) geen voldoende uitgangspunt vormt, omdat het koper zóveel ferromagnetische verontreinigingen kan bevatten dat er ook veel hysteresewarmte zou zijn ontwikkeld. Wij merken hierbij op dat in onze veldspoel ca 200 Ørsted veldsterkte en in ons cilindertje ca 200 Ampère stroom waren, en voorts dat men de laatste tijd de ferromagnetische insluitingen als concrete gebiedjes is gaan zien, waarin men zeer grote mechanische spanningen en bijgevolg grote coërcitiefkrachten aanneemt. Niettemin zal een redelijkerwijs aan te nemen onzuiverheid nog geen merkbare invloed in dit verband hebben. Een tweede mogelijkheid is, dat de inductie in de cylinder groter zou zijn dan in (106) is aangenomen tengevolge van een grote permeabiliteit wegens de verontreinigingen. Ook deze mogelijkheid verwerpen we omdat slechts een absurd hoge waarde der permeabiliteit enig effect zou kunnen opleveren.

VII - HET METEN DER STATISCHE SUSCEPTIBILITEIT VAN DE ONDERZOCHE EN VAN NOG ENKELE ANDERE ZOUTEN

Aan de hand van fig. 18 geven wij hier een korte beschrijving van een eenvoudige balans ter bepaling van de statische susceptibiliteit aan kleine preparaten, bij kamertemperatuur en zuurstoftemperatuur. In III. 2 worden het belang en de resultaten van de bepalingen besproken. Ook voor andere temperatuurgebieden zou het toestel geschikt zijn te maken. Het werd op onze aanwijzingen vervaardigd door B. v. Weel, destijds leerling-instrumentmaker op het Zeeman-Laboratorium.

De preparaten P bevinden zich in ongeveer 47 mm lange glazen buisjes, die gemiddeld 0,5 gram wegen; wij hadden er gemiddeld 200 mgr fijn gepoederd paramagnetisch zout in. Met behulp van een weinig insmeltglas zijn de buisjes afgesloten en voorzien van een oogje, waaraan zij worden opgehangen. Het gebruik van insmeltglas met heel laag vervloeiingspunt heeft het voordeel, dat slechts weinig warmte het preparaat behoeft te bereiken, zodat het niet bederft. De ophangdraad O is van fosforbrons (geringe dilatatie). P hangt vrij in een buis van nieuwzilver, waar door heen

zachtjes stikstofgas wordt geblazen. In geval van metingen bij zuurstoftemperatuur bevindt de buis zich in een klein dewarvat met vloeibare zuurstof en wordt de doorstromende stikstof effectief afgekoeld in de spiraalbuis SB. Wanneer P in de buis wordt neergelaten en opgehangen aan de balansarm H_1 , wordt de dop D tijdelijk afgenomen. Met behulp van de gewichtjes G_1 en G_2 , resp. 6,9 en 0,3 gr., die langs H_2 kunnen worden verschoven door een eenvoudige stelschuif S, maakt men vervolgens tennaaste bij even-

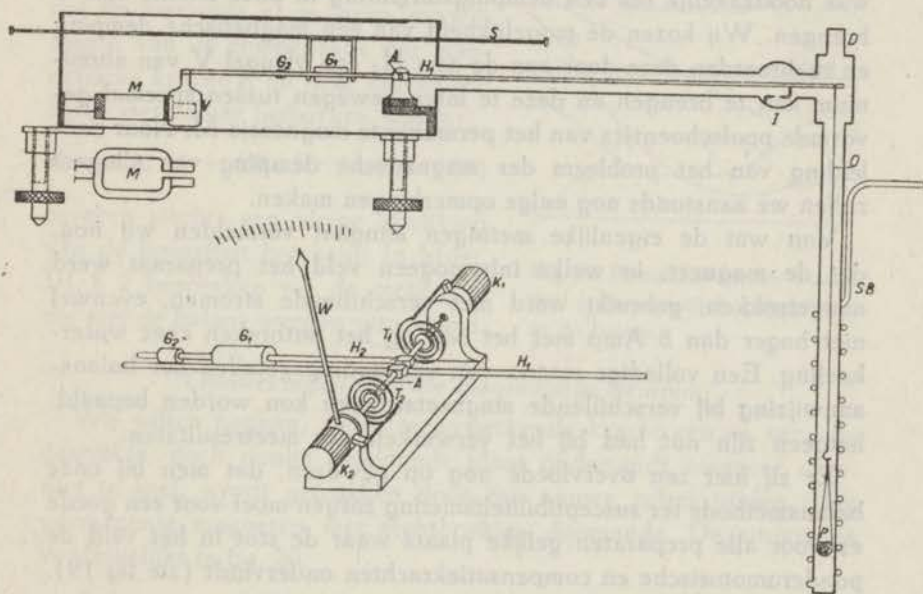


Fig. 18. Een eenvoudige balans ter bepaling van de statische susceptibiliteit van kleine preparaten.

wicht. Vooraf echter is W aan het begin van de schaal gezet met de stelknop K_2 . Dan laat men de index I precies inspelen door bij te regelen met K_1 , die de torsieveer T_1 bedient. De susceptibiliteitsmeting bestaat hierin, dat nu de magneet wordt aangezet en P in het inhomogene magneetveld een benedenwaardse kracht ondervindt, waarvan echter het balansmoment wordt gecompenseerd door de torsie van T_2 , voor zover deze namenlijk met K_2 moet worden bijgeregeld om I weer te laten inspelen. T_1 en T_2 zijn geheel gelijk. De wijzer W kan draaien over een schaal van 240° ; de aflezing is

op 0,2 nauwkeurig, dat is op 0,01 mgr. Als gevolg van mechanische onvolkomenheid is de nauwkeurigheid of reproduceerbaarheid van de instelling slechter, doch stellig niet meer dan tweemaal zo veel. Dit is hoofdzakelijk te danken aan de goede lagering van het asje A in twee robijntjes. Twee mogelijke andere foutenbronnen zijn: eventueel niet-gelijkmatige doorstroming van stikstofgas langs het preparaat P, en temperatuurswijzigingen. Deze zijn evenwel zeer gering te houden door met zorgzaamheid te experimenteren. Het was noodzakelijk om een dempingsinrichting in onze balans aan te brengen. Wij kozen de mogelijkheid van een magnetische demping en realiseerden deze door aan de arm H_1 een vleugel V van aluminium aan te brengen en deze te laten bewegen tussen speciaal gevormde poolschoentjes van het permanente magneetje M. Naar aanleiding van het probleem der magnetische demping van slingers zullen we aanstonds nog enige opmerkingen maken.

Van wat de eigenlijke metingen aangaat vermelden wij nog, dat de magneet, in welks inhomogeen veld het preparaat werd aangetrokken, gebruikt werd met verschillende stromen, evenwel niet hoger dan 8 Amp met het oog op het ontbreken ener waterkoeling. Een volledige matrix van verhoudingsgetallen der balansaanwijzing bij verschillende magneetstromen kon worden bepaald, hetgeen zijn nut had bij het verwerken der meetresultaten.

Er zij hier ten overvloede nog op gewezen, dat men bij onze balansmethode ter susceptibiliteitsmeting zorgen moet voor een goede en voor alle preparaten gelijke plaats waar de stof in het veld de ponderomotorische en compensatiekrachten ondervindt (zie fig 19). De substantie ondergaat een magnetische kracht die men zich kan denken te zijn afgeleid van een potentiaalfunctie I, die evenredig is met $-H^2$, als het preparaat in het middelloodvlak tussen de poolschoenen kan bewegen, laat ons zeggen in de z-richting. Anderzijds veroorzaakt de torsie veer van de balans een potentiaal II, die vrijwel lineair is in z. Van de invloed der zwaartekracht kunnen wij bij onze balans afzien. Het is duidelijk dat wij nu de afgeleide van de torsiepotentiaal bij een meting zó groot maken, dat er een minimum in de sompotentiaal is op de door ons, middels de index I van de balans gefixeerde plaats. Echter is zo'n minimum alleen te verkrijgen aan de linkerzijde van het buigpunt in de kromme I (zie fig. 19). Bij het aannemen van een standaardlengte voor O en de glazen

buisjes P moet hiermee worden rekening gehouden. Met het oog op de gevoeligheid en de instellingsnauwkeurigheid van de compensatie is het niettemin wenselijk dit buigpunt zo dicht te benaderen als doenlijk is.

Een belangrijk ding was de vraag naar de lineariteit van de schaal. Zoals gezegd was deze eenvoudig verdeeld in graden, echter bleek ons, dat de hierlangs af te lezen aanwijzing u van de compensatie der magnetische kracht K en deze kracht zelf aldus met elkaar betrokken waren:

$$K = a \cdot u (1 + 6,9 \cdot 10^{-5} u) \quad (108)$$

hetgeen slechts een kleine afwijking van de lineariteit betekent. In hfdst. III § 2 bespreken wij de metingen, die met de balans werden uitgevoerd.

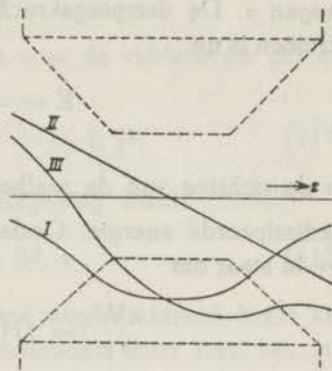


Fig. 19. Potentiaalfuncties voor het paramagnetisch preparaat in de balans.

Opmerkingen over de magnetische demping.

Wij willen nagaan, welke terugwerkende kracht een ∞ ver uitgestrekte, doch dunne geleidende plaat ondervindt wanneer deze, niet te snel, wordt getrokken door een nauwe spleet tussen twee permanente magneten met rechthoekige doorsnede. De situatie is verduidelijkt in fig. 20.

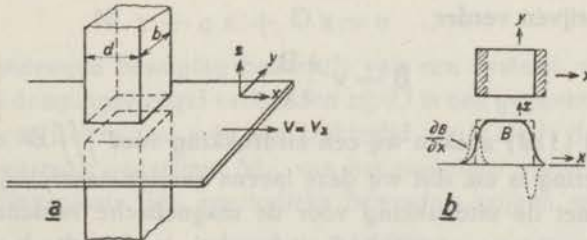


Fig. 20. a. Een bewegende koperplaat tussen twee staafmagneten.
b. De fluxveranderingen aan de voor- en achterzijde der staven.

We veronderstellen een voortbewegen der oneindig grote plaat in de richting van de afmeting d , d.i. de x -richting, terwijl we ons de magneetstaven een oneindig grote lengte in de z -richting denken te

hebben. We veronderstellen voorts: dat de magneten in elkaars verlengde liggen; dat binnen hun zijvlakken, ook binnen de spleet, de magnetische inductie B een constante waarde heeft; en tenslotte dat B daarbuiten nul is. De dikte van de plaat zij p , het geleidingsvermogen σ . De dempingskracht welke deze ondergaat door wervelstromen is nu

$$K = - \frac{\partial W}{\partial t} \cdot \frac{1}{v}, \quad (109)$$

in de richting van de snelheid \vec{v} werkend. $\frac{\partial W}{\partial t}$ is de per seconde gedissipeerde energie. Onder de gemaakte veronderstellingen zijn we in staat om

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \iiint (\vec{i} \vec{E}) \, dx \, dy \, dz \quad (110)$$

te berekenen. Immers is, bij verwaarlozing van de zelfinductie der foucaultstromen, $\vec{i} = \sigma \cdot \vec{E}$ in de metalen plaat, en nu gaat het er in ons probleem nog slechts om de veldsterkte E te vinden als functie van de plaats in de plaat, dat is: al waar het geleidingsvermogen σ een eindige waarde heeft. Vanuit een standpunt in de plaat is er in twee gebiedjes een verandering van flux, d.w.z. een rotatie van E volgens

$$\text{rot } \vec{E} = - \frac{1}{c} \dot{\vec{B}} \quad (111)$$

Wij schrijven verder

$$\dot{B} = v \frac{\partial B}{\partial x} \quad (112)$$

Blijkens (110) zoeken wij een uitdrukking voor $\iiint E^2 \, dx \, dy \, dz$; onze bewering is nu, dat wij deze ineens kunnen neerschrijven naar analogie met de uitdrukking voor de magnetische veldenergie van een lechersysteem, vervaardigd uit banden, ter breedte b en op afstand d , die een stroom

$$\iint i \, dx \, dy = J = \frac{b v B}{4 \pi} \quad (113)$$

voeren. Men ziet dit in, door (111) te vergelijken met

$$\text{rot } \vec{H} = 4\pi \vec{i}$$

en zich duidelijk te maken dat het juist de genoemde denkbeeldige banden langs onze magneetstaven zijn, waarin geldt

$$\frac{\partial B}{\partial x} \neq 0.$$

Voor zo'n lechersysteem berekent men voor de veldenergie per cm dubbelband:

$$\frac{1}{8\pi} \iint H^2 dx dy = \frac{1}{2} L J^2, \quad (114)$$

waarin L de zelfinductie per cm is. Bijgevolg wordt (109):

$$K = -\frac{p\sigma}{4\pi} \cdot L \cdot b^2 \cdot B^2 \cdot v. \quad (115)$$

Als de plaat niet meer een oneindige uitgestrektheid heeft kan men het hier besproken model toch behouden, mits men het uitbreidt met fictieve lechersystemen, die verkregen worden uit het eerste door spiegeling t.o.v. de begrenzing van het plaatoppervlak. Wij vonden hieromtrent een berekening bij Rogowski⁷⁷) welke uitgaat van beschouwingen, analoog aan de onze. Indien de plaatafmetingen echter niet te dicht naderen bij die der magneetdoorsnede blijft de orde van grootte van K , berekend volgens (115), stellig juist.

Lettend op (115) kan men zich vervolgens afvragen hoe men magneetvorm en plaat moet nemen voor een gunstige demping, waarbij wordt gedacht aan de vergelijking

$$M \ddot{x} + q \dot{x} + D x = 0, \quad (116)$$

die de gedempte beweging beschrijft van een systeem waaraan de plaat als dempingsvleugel verbonden zij. D is een gegeven constante; q is de coëfficiënt van v in het rechterlid van (115); de massa M bestaat uit twee gedeelten: M_1 , van het eigenlijke systeem, M_2 van de dempingsplaat. Een aperiodieke beweging krijgen we als

$$\frac{q^2}{4M} = D \text{ of } \frac{(p\sigma L b^2 B^2)^2}{64\pi(M_1 + M_2)} = D. \quad (117)$$

Onvoldoende demping dreigt, als het linkerlid veel kleiner dan D blijft. Het is duidelijk, dat we dit evenwel kunnen voorkomen door verschillende maatregelen. Men moet B vanzelfsprekend groot

kiezen, ook p zij zo groot mogelijk, in de noemer van het linkerlid van (117) komt p immers hoogstens lineair voor. Anderzijds wordt een grens aan p gesteld door het feit dat de krachtlijnen gaan verstrooien bij te grote magneetafstand. Tenslotte willen wij nog weten welke poolschoenen wij moeten kiezen bij gegeven magneten, d.w.z. welke b en d . Hiertoe maken wij gebruik van de plausibele veronderstelling, dat B.b.d. (het totaal aantal krachtlijnen) een ongeveer constante grootte is in de poolschoenen, die de rol van de staven in fig. 20 bij benadering moeten vervullen. Nu kan men de volgende gevallen onderscheiden:

- a* - M_1 overweegt sterk op M_2 . Voor een gunstige demping moet $L b^2 B^2$ maximaal zijn. (Zou deze te groot worden dan kan men immers altijd p nog kleiner nemen of B verminderen door middel van een magnetische nevensluiting). Dit betekent dat $\frac{L}{d^2}$ zo groot mogelijk moet zijn. Voor L vindt men, op zijn gunstigst, als n.l. $d \ll b$:

$$L = 4 \pi \frac{d}{b}$$

De conclusie is dus, dat men poolschoenen met zo klein mogelijke doorsnede moet nemen, bovendien $d < b$. Een grens wordt gesteld door de eis dat de spleet (p) klein moet blijven t.o.v. de doorsnede d . σ zij zo groot mogelijk.

- b* - Indien M_2 overweegt over M_1 , is de noemer van het linkerlid van (117) evenredig met het s.g. van de metaalplaat, met p , en eigenlijk ook met b en d , omdat we de plaat graag betrekkelijk groot t.o.v. de doorsnede der poolschoenen houden. Wederom afgezien van de verstrooiing der krachtlijnen moeten ook in dit geval b en d klein zijn, en daarbij $d < b$. Het is niet meer voldoende om σ groot te kiezen, zoals boven werd opgemerkt, veeleer beoordele men nu de geschiktheid van een metaal voor ons doel, na σ^2 /s.g. te hebben berekend. Het blijkt dan dat Al het geschiktste moet zijn; daarop volgen Cu en Ag.

In de praktijk zal men niet in een van deze extreme gevallen verkeren en de constructie van een magnetische dempingsinrichting berust in zekere zin op een compromis. Onze balans was, zij het niet aperiodiek, dan toch voldoende gedempt en wij verkregen dit resultaat met een eenvoudige rijwieldynamomagneet waarop speciale

poolschoentjes werden bevestigd, die op de geringe afstand van ca 1 mm tot elkaar kwamen (zie fig. 18). De doorsnede kozen wij, in overeenstemming met onze beschouwingen, slechts ca 0,5 cm², en bovendien $d < b$. De vleugel was van aluminium; ondanks het feit, dat dit metaal in ons geval misschien niet zo gunstig is als Cu, werkte de dempingsinrichting alleszins bevredigend.

Prof. Gorter vertelde mij nog, dat hij, in verband met het probleem der magnetische demping, proeven heeft genomen met een grote slinger, waarvan het slingerlichaam in zijn geheel tevens dempingsplaat was. Daarmee werd de periodieke oplossing van (116) bestudeerd en de karakteristieke instellings- of dempingstijd werd in overeenstemming bevonden, zowel wat de orde van grootte als de afhankelijkheid van het materiaal betreft, met de ook uit onze berekeningen volgende waarde

$$\frac{2M}{q} = \frac{8\pi O' \cdot \text{s.g.}}{\sigma L b^2 B^2} \quad (118)$$

waarin O' het totale plaatoppervlak is. Men kan het dempingsprobleem ook aan de hand van deze formule beschouwen en zeggen dat men bij de constructie van de dempingsinrichting wil trachten om $\frac{2M}{q}$ zo klein mogelijk te maken. Het heeft echter geen zin deze grootte beneden de waarde $\left(\frac{M}{D}\right)^{1/2}$ te drukken, want dan is het systeem overgedempt geworden.

VIII - DE PROEVEN MET DE DECIMETERGOLVEN

Evenals Dijkstra¹³⁾ hebben wij ook getracht, absorptie te bepalen van ultrakorte radiogolven. Deze werden opgewekt met behulp van een Philips-magnetron en hadden een golflengte van ca 10 cm. De magnetron-installatie, die door bemiddeling van Dr C. J. Bakker door het Natuurkundig Laboratorium der Philips-fabrieken tot onze beschikking was gesteld, zullen wij verder buiten beschouwing laten. Wij willen slechts vermelden dat wij ook bij deze proeven gebruik maakten van het in Hfdst. II § 4 besproken lechersysteem. Wegens de zeer korte levensduur der magnetronbuizen was het een onrustig experimenteren, en onze proeven met decimetergolven mogen niet meer dan een pogen worden genoemd.

HOOFDSTUK III

DE MEETRESULTATEN EN DE DISCUSSIE ERVAN

I - OVER DE WIJZEN VAN VERWERKEN DER MEETRESULTATEN. OVERZICHT DER ONDERZOCHE ZOUTEN

In hoofdstuk I hebben wij uiteengezet, door welke theorie men zich laat leiden bij het bespreken van de experimenten over paramagnetische relaxatie. Wij maken onderscheid tussen spin- en roosterrelaxatie, tussen proeven in longitudinaal georiënteerde constante magneetvelden H_c en proeven in transversale velden H_d .

In het algemeen nemen wij aan dat de absorptie in H_c , afgezien van een irrelevante factor, mag worden voorgesteld door de twee additieve effecten van rooster- en spinabsorptie. (Vergelijk (44), (53) en (67)):

$$A + A' = F \cdot \frac{\rho \nu^2}{1 + \rho^2 \nu^2} \chi_{st} H_o^2 + (1 - F) \rho' S \nu^2 \chi_{st} H_o^2 \text{ ergs (119)}$$

per tijdseenheid en per gram. Hierin zijn F , ρ en ρ' , zoals wij reeds bespraken, functies van H_c , en S zal, behalve van H_c , ook nog zeer sterk van ν afhangen, zij 't dan pas bij zeer hoge frequenties. Daar wij het verloop van S voor geen enkele stof nog goed kennen, is er nog niets met zekerheid van te zeggen. (Vergelijk (53)). Wij kunnen ons veelal, en in ieder geval bij de lage frequenties, bepalen tot $S = 1$.

Onze metingen leveren ons nu in eerste instantie op het verband tussen de absorptie en H_c bij een bepaalde frequentie en constante H_o . Wij werken bij alle beschikbare gewenste frequenties. Verschillende methoden staan ons vervolgens ten dienste om het theoretisch verloop van A volgens (119) met de waarnemingen in overeenstemming te brengen, d.w.z. voor iedere H_c een F en een ρ resp. ρ' waarde te kiezen die tot dit doel voeren. Daarbij zijn nog de volgende richtlijnen:

F moet met vrij grote zekerheid kunnen worden voorgesteld door

$$F = \frac{CH_c^2}{b + CH_c^2} \quad (68)$$

terwijl volgens van Vleck en een empirische regel zou gelden:

$$\varrho = \varrho_0 \cdot \frac{b + CH_c^2}{b + p CH_c^2} \quad (75)$$

ϱ' zal naar alle waarschijnlijkheid onafhankelijk van de temperatuur zijn. Men gaat nu als volgt te werk.

A. Indien bij alle metingen de sterkte van het h.f. magnetisch veld H_0 bekend is, kan men alle metingen op dezelfde H_0 reduceren op grond van de in (44) uitgedrukte quadratische afhankelijkheid van A ten opzichte van H (Dit verband werd overigens nog door ons getoetst aan twee Cu-zouten, waar men het bestaan ervan nog zou kunnen betwijfelen, doch ook daaraan geldig bevonden. Wij bespreken dit in III. 6). Men zet nu in grafieken A uit tegen ν en wel ν in logarithmische schaal, en doet dit voor alle betreffende waarden van H_c . A verloopt volgens een zgn. debyekromme terwijl aan de rechterzijde een kwadratisch excès A' opkomt. In de regel is het mogelijk, de debyekrommen goed gescheiden van hun excès te herkennen en men kan dan met één stel mallen of standaardcurves op doorzichtig papier, voor diverse waarden van $\frac{F}{\varrho}$, de theoretische debyekrommen over de experimentele punten schuiven. Dat één stel inderdaad voldoende is, vindt zijn oorzaak in de logarithmische schaal. De aanpassing bestaat nu in het nemen van de beste ϱ , welke namelijk wordt bepaald als het reciproke van de frequentie waarbij de debyekromme op de helft gekomen is van zijn waarde bij oneindig hoge frequentie. Men draagt daarbij zorg; dat F in overeenstemming is met (68) en men legt dus $\frac{b}{C}$ vast. Daarna levert een beoordeling van de kwadratische excessen het verloop van ϱ' met H_c op. Deze methode is o.a. gevolgd in de publicaties ⁷⁸⁾ ⁵⁵⁾ ⁵⁶⁾.

B. Men kan ook A/ν tegen $\ln \nu$ uitzetten en moet dan als ideale voorstelling van de gemeten punten symmetrische krommen verkrijgen met naar nul convergerende flanken en een maximum van $\frac{F}{2}$. Echter bederft de opkomende spinrelaxatie dit verloop weer enigszins aan de kant van de hoge frequenties. Wanneer dit laatste niet te hinderlijk is kan men, en wel wederom met één stel van zulke krommen, die men evenals onder A uit elkaar verkrijgt door vermenigvuldiging der ordinaten met constante factoren, alle waarnemingen behandelen: F bepalen uit de hoogte der curves en ϱ uit de ligging van het maximum langs de abscis. Zie bv. ⁷⁹⁾.

Bezwaren van de methodes A en B komen aan het licht, als een relatief grote spinabsorptie het duidelijke karakter der roosterrelaxatie vertroebelt. Dit kan het

gevolg zijn van het feit dat de spin- en roosterrelaxatietijden te dicht bijeen liggen, ofwel van een kleine F -waarde in de betrekkelijk lage velden H_c . Bij de bespreking van onze eigen metingen aan $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ aq}$ en bij ⁵⁵⁾ stuit men op deze gevallen.

C. Mocht men niet weten, hoe groot H_0 is bij de verschillende meetseries $A = f(H_c)$, dan kan men nog aldus verder komen: (119) in 't oog houdend, berekent men voor iedere frequentie de quotienten van de waargenomen absorpties bij de diverse waarden H_c en de absorptie in $H_c = 0$. Men krijgt dan getallen, die niet meer afhankelijk zijn van H_0 . Daar in ieder geval $F = 0$ moet zijn voor $H_c = 0$, verloopt $A_{H_c}/A_{H_c=0}$ volgens debyeachtige krommen indien de critieke frequenties voor rooster- en spinrelaxatie voldoende ver uiteenliggen en S nog gelijk aan de eenheid mag worden genomen. De reciproke

roosterrelaxatietijd leest men af waar $\frac{A_{H_c}}{A_{H_c=0}}$ het rekenkundig gemiddelde van

de afstanden der linker- en rechterassymptoot tot de ν -as aanneemt. Indien men een idee heeft van het gedrag van ϱ' ten opzichte van H_c kan men uit de linkerlimietwaarde van $\frac{A_{H_c}}{A_{H_c=0}}$ F afleiden, of andersom te werk gaan.

Ten alle tijde blijkt het zeer moeilijk spin- en roosterrelaxatie goed te scheiden als de relaxatieconstanten van dezelfde orde van grootte worden.

Wij geven hier een tabel voor de debyefunctie, die zowel de afhankelijkheid van A ten opzichte van ν aangeeft wanneer de veldsterkte H_c een bepaalde vaste waarde heeft, als dienstig is voor de

berekening van F uit $\frac{H_c}{\sqrt{b/C}}$:

TABEL V

$\varrho \nu$	$H_c/\sqrt{b/C}$	0,01	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	1,00
$\varrho A/F$	F	0,010	0,082	0,138	0,200	0,265	0,329	0,390	0,500
$\varrho \nu$	$H_c/\sqrt{b/C}$	1,00	1,20	1,40	1,60	2,00	2,50	3,00	5,00
$\varrho A/F$	F	0,500	0,590	0,662	0,719	0,800	0,863	0,900	0,962

De afhankelijkheid van ϱ ten opzichte van H_c volgens (75) is met minder zekerheid te voorspellen dan die van F ten opzichte van H_c volgens (68). $1-F$ is de fractie van de isotherme magnetische susceptibiliteit ener paramagnetische stof welke men nemen moet om de adiabatische susceptibiliteit te krijgen. F is ook uit proeven met adiabatische demagnetisatie bekend en zijn verloop volgens (68)

berust op solide thermodynamische beschouwingen en de wet van Curie, terwijl het feit dat men een b/C heeft, die onafhankelijk van T is, als bewijs mag worden aangezien voor de juistheid van de uitdrukking voor de soortelijke warmte van het spinsysteem bij afwezigheid van een uitwendig veld:

$$C_{H=0} = \frac{b}{T^2} \quad (32)$$

Aan (75) ligt echter meer theorie of speculatie ten aanzien van het relaxatiemechanisme ten grondslag dan aan (68) en het is dus ook gedwongener om deze formule, door geschikte keuze van p , als leidraad te beschouwen bij 't bepalen der relaxatietijden. Doet men dit evenwel toch, dan is het handigste criterium ter controle van (75), resp. procedé ter bepaling van p , om $\frac{1}{\rho}$ tegen F uit te zetten in een grafiek. Immers moet zijn

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_0} + (p - 1) F \cdot \frac{1}{\rho_0} \quad (120)$$

en men vindt p als het quotient van de ordinaten door de rechte (120) afgesneden bij $F = 1$ en $F = 0$.

Bij de meeste van onze stoffen was het onderzoek gericht op ρ' en experimenteerden wij alleen maar bij hoge frequentie. Wij zullen dus gedwongen zijn, om menigmaal een slechts door theoretische gezichtspunten gegronde aanname aangaande roosterrelaxatie en F -verloop maken. Wij wijzen er nog op, dat de onafhankelijke bepaling van ρ en ρ' uit calorische gegevens volgens (79) vaak een belangrijke aanvulling of steunpunt was voor onze resultaten.

Bij het discuten van de absorptiemetingen in transversaal georiënteerde constante velden H_d menen wij slechts gebruik behoeven te maken van het idee der spinrelaxatie:

$$A'(H_d) = \pi \rho'_0 \delta(H_d) S(\nu) \nu^2 H_0^2 \chi_{stat} \quad (121)$$

Indien mogelijk bepalen wij ρ'_0 weer in absolute grootte en geven wij de afhankelijkheid der absorptie van H_d aan met de factor δ , die in $H_d = 0$ de waarde 1 heeft. Analoog zullen wij trouwens te werk gaan in het longitudinale geval:

$$A'(H_c) = \pi (1 - F) \rho' S(\nu) \nu^2 H_0^2 \chi_{stat} \quad (122)$$

waar wij het prefereeren het functioneel verband van A met H_c te karakteriseren door:

$$\rho' = \rho'_0 \gamma(H_c) \quad (123)$$

$\gamma(0) = 1$. Wij moeten nogmaals opmerken dat het ons niet goed mogelijk is vast te stellen in hoeverre H_c resp. H_d ook nog S beïnvloeden. In dit opzicht dragen onze formules voor A slechts een *formeel* karakter.

Wij hebben metingen verricht aan enkele zouten van ionen uit de ijzergroep en aan Gd-sulfaat. In hoofdstuk I is verklaard welke ionen geschikt zijn voor relaxatieproeven, en van welke geen effect kan worden verwacht. Daarmede rechtvaardigen wij onze voorkeur van Fe^{+++} , Mn^{++} , Cr^{+++} en Cu^{++} zouten. Hieronder geven wij een overzicht van de onderzochte stoffen en hun chemische geaardheid.

Ia - $Fe NH_4 (SO_4)_2 \cdot 12 aq.$, een preparaat van Schering-Kahlbaum (pro-analyse). Het zout hadden wij in de vorm van brokstukjes met een gemiddelde diameter van 2 à 3 mm, geslagen uit het inwendige van grote kristallen, en wel van dezelfde voorraad als waarvan Dijkstra c.s.⁷⁸⁾ gebruikten. De stof had een fraaie, zacht-violetten tint.

Ib - $Fe NH_4 (SO_4)_2 \cdot 12 aq.$, in de vorm van volgroeide enkelkristallen van dezelfde grootte en verkregen door langzame rekristallisatie uit koud water van bovengenoemd preparaat. De kristalletjes waren mooi doorzichtig.

II - $Fe NH_4 (SO_4)_2$ anhydr., bereid uit Ia door gedurende 3 uur te verhitten op $250^\circ C$ in een oventje. Het aluin raakte bij $230^\circ C$ alle moleculen kristalwater kwijt. Het anhydraat is licht geel-bruin van kleur en korrelig. Men krijgt de indruk, dat in deze korrels zeer veel kristalletjes zijn samengeklonterd.

IIIa - $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 aq.$, voor ons bereid op het Anorganisch Fysisch Lab. van de Universiteit te Amsterdam, onder toezicht van Prof. Dr J. A. A. Ketelaar. De stof is heel zacht lila-rose van kleur. Wij hadden mooi-doorzichtige enkelkristalletjes van ca 3 mm doorsnede.

IIIb - $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 aq.$ Een door ons zelf vervaardigd preparaat uit $MnSO_4 \cdot 4 aq.$ (Brocades puriss) en $(NH_4)_2 SO_4$ (Brocades puriss) door middel van langzame kristallisatie uit

een koude oplossing. De stof was op het oog vrijwel niet te onderscheiden van IIIa.

IV - $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{ aq.}$, een preparaat van Brocades (puriss). Van mangaansulfaat zijn alle hydraten van 1 t/m 7 moleculen kristalwater bekend doch wij overtuigden ons, door een gewichtsbepaling voor- en na verhitting, van het juiste gehalte. De kristalletjes waren ca 4 mm groot, fraai rose van tint en een weinig dof op het oppervlak.

V - MnSO_4 anhydr. werd verkregen uit het hydraat, door verhitting op 360° C gedurende 2 uren. Dit verloor daarbij in het laatste uur minder dan $1 \text{ }^0\text{/}_{00}$ van het oorspronkelijke gewicht en in totaal $32,7 \text{ } \%$ i.p.v. de theoretische $32,3 \text{ } \%$. Volledige dehydratering vindt reeds bij 280° C plaats⁸⁰⁾, anderzijds is bekend, dat MnSO_4 anhydr ontleedt bij 850° . (hoewel wij zelf eenmaal de stof, door verhitting tot op veel lagere temperatuur, hebben bedorven, hetgeen bleek uit een donkerbruine verkleuring en SO_2 of SO_3 ontwikkeling). Ons preparaat was een mooi rose poeder, gedeeltelijk tot brokstukjes samengeklonterd. Zowel het MnSO_4 anhydr. als het aanstonds te noemen $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ anhydr. bleken goed bestand tegen blootstelling aan de normale (vochtige) kameratmosfeer. De preparaten namen dan gedurende een etmaal niet merkbaar, dat was minder dan $\frac{1}{2} \text{ }^0\text{/}_{00}$, toe in gewicht.

VI - $\text{Cr K}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ aq.}$, violet tot zwarte kristalletjes van ongeveer 1 à 2 mm, gekristalliseerd uit een koude oplossing van Cr-aluin (Brocades puriss). Wij beschikten nog over de voorraad waaruit Dijkstra c.s.⁵⁵⁾ hun preparaat samenstelden. Bij nauwkeurige analyse, onder toezicht van Dr H. Gerding op het Lab. voor Phys. Chemie van de Universiteit van Amsterdam, is gebleken dat het kristalwatergehalte juist was, en de verontreiniging buitengewoon gering. De kristalletjes waren een weinig dof op het oppervlak geworden. Dit laatste is niet te verwonderen daar het aluin reeds bij 30° C 6 moleculen van het kristalwater verliest. Over de chemie van het Cr aluin merken wij nog op, dat er een zeer laag liggende limiet is voor het evenwicht kristal—moederloog en dat het niet mogelijk is uit warme oplossingen de stof te laten kristalliseren; deze blijft dan eerder een stroperige vloeistof. Ook moet men niet trachten door alcohol bij te voegen het normale kristallisatieproces te bespoedigen, want dan krijgt men een zout van 9 moleculen kristal-

water ⁸⁰⁾. De diep violette kleur van het normale aluin verflauwt bij de temperatuur van vloeibare lucht.

VII - $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2$ anhydr. Wij verkregen deze stof uit VI na dehydratering door 3 uur te verhitten op 300°C . Dit moet voldoende zijn; het aluin kan bij 100°C nog slechts twee moleculen kristalwater overhouden en deze ontwijken nog weer zeer snel bij verdere verhitting. Gedurende het laatste van onze 3 uur stoken konden wij niet dan een verwaarloosbare gewichtsvermindering vaststellen. De totale gewichtsvermindering bleek nauwkeurig gelijk te zijn aan de berekende. De stof is grauw-groen en korrelig zoals II.

VIII - $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6 \text{ aq.}$ Schering-Kahlbaum, eisenfrei. Het preparaat bestond uit zeer dunne schilfertjes met grootste afmeting 1 à 2 mm. Zij waren donker, mooi glanzend en groen doorzichtig. Dit hydraat van het chroomsulfaat behoort niet tot de normale hydraten ervan. Ondanks het feit dat de stof reeds zeer lang geleden vervaardigd moest zijn, bleek het watergehalte nog 21,4 % te zijn, hetgeen zeer goed de theoretische waarde 21,6 % benadert.

IX - $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ anhydr. was het resultaat van het verhitten van VIII gedurende 2 uur op 360°C . Dit moet voldoende zijn ⁸⁰⁾ en inderdaad bleek ons dat de gewichtafname gedurende het laatste uur nog slechts ruim 2 ⁰/₁₀₀ van het oorspronkelijke gewicht bedroeg. De gewichtscontrole over het geheele ontwateringsproces was tevens onze hydraatanalyse voor VIII. De stof bestond uit kleine, vettig glanzende, donkergroene kristalletjes.

Xa - $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ aq.}$ een preparaat van Brocapharm, puriss. Het watergehalte werd bepaald op 35,8 % in plaats van 36,0 %. Wij hadden kleine brokstukjes, ter grootte van enkele mm, geslagen uit het inwendige van grote enkelkristallen. Op den duur dehydrateerde het oppervlak een weinig en werd dof.

Xb - $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ aq.}$ „De Haëns garandeert reine Reagentiën”, een preparaat van heel mooie enkelkristalletjes van 0,5 à 1 mm.

XI - CuSO_4 anhydr., verkregen uit Xa door zachtjes te verhitten bij 150° . Wij kwamen hierdoor tot op 64,2 % van het gewicht van het pentahydraat, in plaats van tot op de theoretische 64,0 %. De stof was poederig en helderwit, en bleef dit ook.

XII - $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ aq.}$, een op het Zeeman Lab. vervaardigd preparaat uit de berekende hoeveelheden kopersulfaat

en ammoniumsulfaat (beide Schering-Kahlbaum pro analyse) door langzame kristallisatie uit een koude oplossing. De enkelkristalletjes waren ca. 1 mm in doorsnede, en mooi doorzichtig lichtblauw. Wij beschikten nog over de voorraad waaruit Dijkstra¹³⁾ zijn preparaat nam.

XIII - CuCl_2 . 2 aq., in de vorm van blauwgroene kristalnaaldjes. Het preparaat was van onbekende herkomst en wij kunnen niets over de samenstelling ervan meedelen.

XIV - $\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2$. 6 aq. in de vorm van mooie helderblauwe kristalletjes met een gemiddelde doorsnede van ca $\frac{1}{2}$ mm. Wij bereidden deze stof als volgt: Uit Bariumacetaat en Kaliumbromaat werd Bariumbromaat gemaakt en hieruit met zwavelzuur van bekende sterkte broomzuur. Vervolgens werd kopercarbonaat neergeslagen door natriumcarbonaat bij kopersulfaat te voegen; het werd afgezogen en gedroogd. Na toevoeging van broomzuur verkregen wij het koperbromaat, dat heel mooi uitkristalliseerde. Op grond van onze susceptibiliteitsmeting mogen we evenwel twijfelen aan de zuiverheid.

XV - $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$. 8 aq. vervaardigden wij eveneens zelf, door uit te gaan van enige beschikbare resten van Gd-zouten (oxalaat & c, dat bereid was uit het oxyde, afkomstig van W. Franke, Frankfurt a/M. Volgens opgave minder dan 1 % verontreiniging, hoofdzakelijk Sm bevattend); deze resten gedurende ca $\frac{1}{2}$ uur te gloeien; het verkregen trioxyde op te lossen in iets meer dan de berekende hoeveelheid 95 % H_2SO_4 en de oplossing tenslotte zachtjes op het waterbad in te dampen. De verkregen stof was vaalwit en bestond uit zeer kleine kristalletjes.

XVI - Ni SO_4 . 7 aq., een uit mooie heldergroene kristalletjes van ca $\frac{1}{2}$ mm bestaand preparaat pro analyse van de A.Ch.F.

XVII - $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$. 6 aq. van Merck, pro analyse. De stof bestond uit helder witte kleine kristalletjes en had als voornaamste verontreiniging niet meer dan 0,01 % Mn. Driewaardig Fe zou er slechts voor 0,005 % in zijn.

XVIII - $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$. 12 aq., hetgeen wij zelf bereidden uit de enkelsulfaten, evenals

XIX - $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$. 6 aq. Deze beide laatste diamagnetische dubbelzouten hadden wij in de vorm van zeer mooie, kleurloze en doorzichtige kristallen van 3 à 4 mm doorsnede.

II - DE GEMETEN STATISCHE SUSCEPTIBILITEITEN EN WARMTE-CAPACITEITEN

Voor de bespreking der relaxatieverschijnselen is het gewenst, dat de statische susceptibiliteit der stoffen bekend is, in de eerste plaats voor de berekening van de relaxatietijden uit onze absorptiemetingen, in het bijzonder echter met het oog op eventuele afwijkingen van de wet van Curie, zoals in hoofdstuk I werd uiteengezet.

Als aanvulling van de susceptibiliteitswaarden uit de litteratuur verrichtten wij zelf enige metingen met de in II . 7 besproken balansmethode. De metingen hadden opzettelijk slechts een oriënterend karakter: wij beperkten ons tot een weging bij kamertemperatuur en bij het normale kookpunt van zuurstof. Voorts baseerden wij onze resultaten op de susceptibiliteiten van enige reeds grondig door anderen onderzochte zouten. Wij voelden ons wat dit laatste aangaat gerechtvaardigd, doordien wij nooit in conflict met die litteratuurgegevens kwamen en meer nog omdat wij ons niet in staat achtten met voldoende nauwkeurigheid $H \frac{dH}{dx}$ van onze betrekkelijk kleine magneet te bepalen.

Voor ons doel, en stellig om een afwijking van de wet van Curie te bepalen, was de opzet van dit deel van het onderzoek echter wel voldoende. Het was bovendien van nut voor de discussie der dispersiemetingen van Broer⁹⁾, die de rooster-relaxatie van vele paramagnetische zouten heeft onderzocht naar de systematische samenhang met de geaardheid en grootte der inwendige velden en dus veel belang had bij de curietemperatuur van zijn stoffen. In tabel VII geven wij onze resultaten weer d.w.z. de waarden van het magnetongetal p en van Θ , aangenomen dat de wet van Curie-Weiss geldig is, zodat wij inderdaad bij slechts twee, voldoende uiteenliggende, temperaturen behoeven te meten. Wij wijzen er nadrukkelijk op, dat dit bij grote waarden van Θ , b.v. in het geval van $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 5\text{aq}$ een onjuiste of gedwongen voorstelling van zaken met zich meebrengt.

Tabel VII werd verkregen op de volgende wijze. Allereerst werden de balansaflezingen u gecorrigeerd voor de niet-lineairiteit van de schaal, overeenkomstig (108). Vervolgens werd de uitslag omgerekend op één bepaalde magneetstroomwaarde, met behulp van nauwkeurig bepaalde omrekeningsfactoren, eveneens reeds in II . 7 genoemd. Dan werd gecorrigeerd voor het glazen vaatje, dat zwak

dia- of paramagnetisch was. Wij berekenden deze correctie Δu naar evenredigheid uit een meting aan lege glazen buisjes. Uit het zo verkregen getal volgde de susceptibiliteit met behulp van

$$\chi = 0,0462 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{u - \Delta u}{\text{gewicht stof}}$$

De evenredigheidsconstante hierin ligt vast door meting aan enkele bekende stoffen. In tabel VII vindt men deze aangegeven met een *. Het gebruik van bovenstaande eenvoudige formule impliceert dat wij slechts zeer kleine preparaten gebruikten, hoogstens 2 à 3 mm in doorsnede. Uit het door ons opgemeten verloop van $H \frac{dH}{dx}$ concludeert men dat eventuele verschillen in preparaatafmetingen hoogstens een half procent onnauwkeurigheid in de uitkomst van p introduceren, welke evenwel niet van invloed is op de berekende Θ . Nu moet nog een correctie voor het altijd aanwezige diamagnetisme worden aangebracht om de zuivere paramagnetische susceptibiliteit te verkrijgen. Daarvoor werd gebruik gemaakt van de volgende getallen (susceptibiliteit per gram-molecule of gramion).

TABEL VI

diam. ion	— % per gram ion $\cdot 10^6$
CO ₃ —	28
NO ₃ —	20
SO ₄ —	39
Cl O ₄ —	33
Cl—	23
CH ₃ COO—	26
COO—	11
NH ₄ ⁺	12,5
K ⁺	14
atoom of groep	
H	3
Br	30,5
O	1,7
H ₂ O	13
NH ₃	11

Aangenomen dat wij nu χ_{par} hebben bij twee temperaturen T_1 en T_2 dan is hieruit de curietemperatuur te vinden met

$$\Theta = T_1 \cdot \frac{x - T_2/T_1}{x - 1}$$

waarin

$$x = \chi_1/\chi_2$$

is. In onze metingen waren steeds $T_1 = 90,2^\circ \text{K}$ en $T_2 = 288,5^\circ \text{K}$ zodat het steeds mogelijk was, na berekening van x , uit een grafiekje onmiddellijk Θ af te lezen. Tenslotte werd het aantal magnetonen per ion berekend met

$$p = 2,84 \sqrt{\chi \cdot M \cdot (T - \Theta)}$$

(Vergelijk (14)). M is hierin het moleculairgewicht van het betreffende zout, tenzij het molecule meerdere(n) identieke paramagnetische ionen bevat, in welk geval niet M , maar $\frac{M}{n}$ moet worden ingevuld.

In tabel VII is tevens aangegeven welke warmtecapaciteiten werden gevonden voor de in absorptieopstellingen gebezigde preparaten van de betreffende zouten inclusief het glazen buisje. Deze bespreken we aanstonds.

De getallen p zijn in redelijke overeenstemming met de magnetonengetallen die men voor de ionen verwachten kan (zie tabel I): Fe^{+++} 5,92; Mn^{++} 5,92; Cr^{+++} 3,87; Cu^{++} 1,73; Ni^{++} 2,83. Een uitzondering hierop maken het ijzeroxalaat en het chroomacetaat, en voorts het koperbromaat. Wij wezen er evenwel reeds op, dat een zeer laag-negatieve curietemperatuur de betrouwbaarheid der interpretatie van onze twee meetpunten vermindert en inderdaad is bij twee van de genoemde stoffen de afwijking van de wet van Curie het meest apert, terwijl wij bij het $\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6 \text{aq}$ in twijfel verkeerden over de zuiverheid. In ons geval moet men een zeer grote Θ interpreteren als een aanwijzing voor een flinke bijdrage van het temperatuur-onafhankelijke paramagnetisme. Volgens (10) en (11) zou dit niet zo zijn, echter zijn (10) en (11) afgeleid in de veronderstelling van een zeer bepaald beeld van het term-schema: er zouden geen niveaus op een afstand van ca kT boven de

TABEL VII

	stof		Θ	p	C_{77°	C_{90°
*	Fe (NH ₄) (SO ₄) ₂ . 12 aq	} Ia	-3	5,92	0,52	0,61
	Fe (NH ₄) SO ₄) ₂ anhydr		} Ib	-3	5,92	0,40
	Fe ₂ (SO ₄) ₃ . 9 aq	II		-24	5,82	0,32
	Fe ₂ (C ₂ O ₄) ₃ . 5 aq		-40	6,49		
	Fe K ₃ (C ₂ O ₄) ₃ . 3 aq		0	5,99		
	Mn (NH ₄) ₂ SO ₄) ₂ . 6 aq	III	0	5,85		1,00
	Mn SO ₄ . 4 aq	IV	-1	5,79	0,74	0,89
** s1)	Mn SO ₄ anhydr	V	-28	5,92	0,35	0,42
*	Cr K SO ₄) ₂ . 12 aq	VI	0	3,87	0,42	0,50
	Cr K (SO ₄) ₂ anhydr	VII	-2	3,83	0,24	(0,30)
	Cr ₂ (SO ₄) ₃ . 6 aq	VIII	-34	3,91	0,50	0,60
	Cr ₂ (SO ₄) ₃ anhydr	IX	-27	3,64	0,23	
			-33	3,97		
	Cr (CH ₃ COO) ₃ . 5 aq		-120	4,77		
	[Cr (H ₂ O) ₆] Cl ₃		-0,5	3,70		
	Cr K ₃ (C ₂ O ₄) ₃		-4	3,66		
	[Cr (NH ₃) ₆] (NO ₃) ₃		0	3,78		
	[Cr (NH ₃) ₅ (H ₂ O)] Cl ₃		-5	3,66		
	[Cr (NH ₃) ₃ (H ₂ O) ₃] Cl ₃		-13	3,78		
	CuSO ₄ . 5 aq	} Xa			0,52	0,62
			} Xb			
	CuSO ₄ anhydr	XI				0,20
	Cu (NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ . 6 aq	XII	0	1,82	0,83	
	Cu Cl ₂ . 2 aq	XIII	-5	1,91		0,59
	Cu (BrO ₃) ₂ . 6 aq	XIV	-1,5	2,44		0,80
	[Cu (NH ₃) ₄] (SO ₄) . 1 aq		-15	1,95		
	Gd ₂ (SO ₄) ₃ . 8 aq	XV			0,27	0,32
	NiSO ₄ . 7 aq	XVI	-7	3,26	0,55	0,66
	Ni (NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ . 6 aq		-6	3,30		
** s2)	KAl (SO ₄) ₂ . 12 aq					

laagste niveaus liggen. En deze veronderstelling is niet altijd juist. We gaan hierop niet verder in. Voor zover de romeins genummerde zouten betreft bespreken we de Θ bij de absorptiemetingen, terwijl we voor de discussie van Θ van het merendeel der andere verwijzen naar het proefschrift van B r o e r. Onze resultaten voor de koperzouten mogen geen aanspraak maken op grote nauwkeurigheid omdat de susceptibiliteit gering is en het diamagnetisch aandeel ervan

betrekkelijk groot; bovendien is men aangaande dit laatste bij iedere niet-diamagnetische stof steeds enigermate in het onzekere.

De getabelleerde warmtecapaciteiten werden bepaald met een inductieve verwarmingsmethode waarvoor we naar II . 6 verwijzen. Wij maakten gebruik van

$$C_{\text{prep}} = K \cdot \frac{p t}{T \cdot \Delta p} - C_{\text{metaal}} - C_{\text{paraff}} \quad (124)$$

en bepaalden K uit de reeds bekende waarden der specifieke warmte van Cu^{83} , paraffine, glas ⁷⁶) en enkele zouten (in de tabel gemerkt met **). Bij deze basiszouten zijn de literatuurplaatsen vermeld. In overeenstemming met de verwachting bleek de constante K bij 90° slechts zeer weinig kleiner te zijn dan bij 77° K . De preparaten der aluinen bleken vrij goed met elkaar overeen te stemmen.

III - PARAMAGNETISCHE ABSORPTIE IN IJZERALUIN EN IN ANHYDRISCH FERRIAMMONIUMSULFAAT

Een van de eerste problemen voor h.f. absorptie-onderzoek, waarop zich onze belangstelling richtte, was de verificatie van de afhankelijkheid der spinrelaxatie ten opzichte van longitudinaal georiënteerde constante magneetvelden (H_c) in de gevallen Fe-aluin en Cr-aluin. Andere onderzoekers hadden reeds de absorptie van deze zouten tot bij ca 11 MHz bepaald en hun metingen geïnterpreteerd met behulp van rooster- en spinrelaxatietijden ⁵⁵⁾ ⁷⁸⁾. Er bestonden nadien echter redenen om de zaak nogmaals na te gaan bij hogere frequenties. Wij zouden dan immers beter de spin- en roosterrelaxatie kunnen scheiden, waardoor zo mogelijk betrouwbaarder resultaten zouden worden verkregen. Voorts koesterden wij argwaan tegen de sterke, door *Dijkstra, Gorter en Volger* ⁷⁸⁾ gevonden verandering van ρ' met de temperatuur in het geval van Fe-aluin en tegen de aanvankelijk zeer sterke toename van ρ' in het veld H_c (met een scherp maximum in de buurt van 400 \AA), die *Dijkstra, Gorter en Van Paemel* ⁵⁵⁾ meenden te mogen vaststellen in het geval van Cr-aluin. Deze beide gedragingen zouden vanuit theoretisch opzicht zeer interessant zijn, zodat bevestiging door nieuwe experimenten gewenst leek.

Wij bespreken eerst nu de resultaten van onze metingen bij 78

MHz aan Fe-aluin en vervolgens in deze paragraaf ook nog een onderzoek aan het gedehydrateerde zout.

1a - Fe (NH₄) (SO₄)₂ · 12 aq.

Er werd gemeten aan 2,80 gram. De warmtecapaciteit van het preparaat, inclusief glazen buisje, werd bepaald op 0,52 cal graad⁻¹ bij 77° K en 0,61 cal graad⁻¹ bij 90° K, zoals in tabel VII te vinden is. Wij stellen ons voor in het vervolg stilzwijgend, ook voor de susceptibiliteiten, naar deze tabel te verwijzen.

Tabel VIII vat de resultaten van onze absorptiemetingen aan het zout in het lecherveld samen. Het model van deze tabel zullen wij ook aanhouden bij de vermelding van onze andere lechermetingen. Met H_d resp. H_c is bedoeld het loodrecht resp. evenwijdig H₀ georiënteerde constante veld, waarin de meetserie plaats vond. De getallen A_{tot} zijn de drukstijgingen in de manometer van de opstelling, uitgedrukt in tiende millimeters kwik. A'_{exp} wordt in het loodrechte geval uit A_{tot} berekend door een niet-magnetische verwarming in mindering te brengen. Dit doen we door het asymptotisch verloop van de absorptiekromme als functie van H_d bij de hoge veldsterkten te beoordelen. Op grond van theoretische overwegingen wordt verondersteld, dat de zuiver paramagnetische verliezen dan geheel zullen verdwijnen. δ (H_d) is de breuk, welke wij van ρ'₀ moeten nemen om de spinabsorptie met (121) voor te stellen. In H_c hebben wij ook te maken met roosterrelaxatie, zodat wij hier een (A + A')_{exp} uit A_{tot} afleiden door er de zojuist uit de meting in H_d bepaalde niet-magnetische verliezen af te trekken. A, het aandeel der roosterrelaxatie, berekenen we zo mogelijk uit andere gegevens⁷⁸). Wij mogen, voor zover de roosterrelaxatie aangaat, in het algemeen wel vertrouwen op metingen bij lagere frequenties. De factor γ (H_c) sluit aan bij (123). Men vindt in de tabellen, behalve de gemeten waarden, ook de berekende waarden van A' en A + A'. De overeenstemming tussen de experimentele en de berekende waarden, waarvoor van de opgegeven (temperatuurafhankelijke) δ- of γ-factor is gebruik gemaakt, is een maat voor de overeenstemming van δ of γ bij de beide door ons gebruikte temperaturen. Er is soms tussen de meetseries in H_c en H_d een verschil van enkele procenten in de gemeten totale verwarming bij H_c = 0 resp. H_d = 0. Deze onreproduceerbaarheid wijten wij aan geringe maar noodzakelijke tussentijdse wijzigingen in de opstelling, waardoor het preparaat in

een gemiddeld iets gewijzigd electricch veld van het lechersysteem kan komen. De sterkte van het h.f. magnetisch veld, waaraan het preparaat wordt blootgesteld, kan men evenwel gevoegelijk dezelfde achten in beide gevallen. Bovendien zou een mogelijk klein verschil niet het verloop der meetpunten in de series afzonderlijk kunnen treffen. Met behulp van (79) wordt ϱ'_0 tenslotte berekend.

Voor het ijzerammoniumaluin vinden wij nu:

$$\varrho'_0 = 0,73 \cdot 10^{-9} \text{ sec bij } 77^\circ \text{ K.}$$

$$\varrho'_0 = 0,73 \cdot 10^{-9} \text{ sec bij } 90^\circ \text{ K.}$$

TABEL VIII

	$H_d (\text{\AA})$	0	500	700	1000	1500	2000	3000	$\rightarrow \infty$
77°	A_{tot}	102	90	84	72	64	60	54	52
	A'_{exp}	50	38	32	20	12	8	2	0
	A'_{ber}	50	40	32	21	12	8	2	
90°	A_{tot}	89	85	—	76	69	—	64	60
	A'_{exp}	29	25	—	16	9	—	4	0
	A'_{ber}	29	23	—	12	7	—	15	
	$\delta (H_d)$	1,00	0,80	0,64	0,42	0,24	0,16	0,04	0

	$H_c (\text{\AA})$	0	200	400	600	800	1200	1600	2400	3200	$\rightarrow \infty$
77°	A_{tot}	98	90	79	68	64	63	62	55	52	48
	$(A+A')_{\text{exp}}$	50	42	31	20	16	15	14	7	4	
	A_{ber}	0	3	8	9	8	7	6	5	4	
	$(A+A')_{\text{ber}}$	50	45	33	21	16	12	—	—	—	
90°	A_{tot}	95	106	111	106	99	90	81	74	74	66
	$(A+A')_{\text{exp}}$	29	40	45	40	33	24	15	8	8	
	A_{ber}	0	13	28	30	27	21	15	9	7	
	$(A+A')_{\text{ber}}$	31	39	43	38	32	24	—	—	—	
	$\gamma (H_c)$	1,00	0,96	0,77	0,54	0,52	0,56	—	—	—	
	F	0,00	0,13	0,37	0,55	0,70	0,83	0,90	0,95	0,97	1,00

Absorptie in 2,80 gram $\text{Fe} (\text{NH}_4) (\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ aq}$ (Ia) bij 78 MHz; $H_0 = 2,66 \text{\AA}$, $t = 6 \text{ min}$, $p = 76 \text{ cm}$; drukstijgingen in tienden van een millimeter opgegeven.

Zowel deze getallen als het verloop van de zo goed mogelijk aan de metingen aangepaste γ en δ volgens tabel VIII verschillen aan-

zienlijk van de resultaten van Dijkstra c.s. Opvallend is de verdwenen afhankelijkheid van ρ'_0 t.o.v. de temperatuur. Wij zullen trachten dit te verklaren.

In de eerste plaats zij opgemerkt, dat wij geen raadselachtige „rest”verwarming hebben aangenomen bij 90° K in hoge velden H_d . In ⁷⁸⁾ was men hiertoe wel gekomen, omdat men de verliezen van niet-magnetische oorsprong meende te kunnen bepalen uit een proef met een isomorf diamagnetisch zout, nl. kaliumammoniumaluin, en deze als correctie toepaste op het ijzeraluin. Ongetwijfeld is deze methode in dit geval onjuist. Wij hebben immers te maken met het feit, dat de aluinen geenszins isomorf zijn: L i p s o n ²⁴⁾ maakte een indeling naar drie typen met verschillende kristalstructuur. Het is opmerkelijk dat enige aluinen van het α - en β -type niettemin vrijwel dezelfde molwarmte hebben bij lage temperaturen; zie ⁸²⁾ en ⁸⁴⁾. De brekingsindices lopen nogal uiteen ⁷⁵⁾, maar dit behoeft in dit verband geen bijzonder belangrijk gegeven te zijn.

Een ernstiger moeilijkheid veroorzaken de λ -punten van vele aluinen bij lage temperaturen. Zowel uit metingen van de dielectrische verliezen door G u i l l i e n ⁸⁵⁾ als uit spectroscopische gegevens van de kristallen bij lage temperaturen, medegedeeld door K r a u s en N u t t i n g ⁸⁶⁾ zijn deze komen vast te staan. H o w a r d S h o m a t e ⁸²⁾ vond een scherp overgangspunt voor aluminiumammoniumaluin uit het verloop der soortelijke warmte. KA1-aluin vertoont echter een opvallend geringe verandering bij het overgangspunt en mag geenszins met de andere aluinen over een kam geschoren worden.

TABEL IX

aluin	type	straal ionen (ÅE)		$\Delta \epsilon'$	Overgangs- temp volgens G u i l l i e n
K Al	α	K 1,33	Al 0,57	0,009	89° K
K Cr	α	K 1,33	Cr 0,64	0,48	ca 79° K
NH ₄ Fe	$\beta?$	NH ₄ 1,45	Fe 0,67	0,99	85° K

Bij de in tabel IX genoemde aluinen valt de dispersie der dielectrische constante juist in ons meetgebied en zal het electriche wisselveld, dat het magnetische begeleidt, nog een merkbare dissi-

patie van energie kunnen opleveren. Deze overweging brengt ons tot de mening, dat als correctie op A_{tot} inderdaad liever de gemeten restverwarming in hetzelfde preparaat bij grote dwarsvelden moet worden genomen.

D r D i j k s t r a heeft ons voorts medegedeeld, dat de oorspronkelijke waarnemingen aan zijn preparaat, geïnterpreteerd met onze „calorische” formule (79) zeer wel in overeenstemming kunnen zijn met onze resultaten, mits hij de raadselachtige restverwarming laat vallen, daartoe overigens aangemoedigd door zijn dwarsveldmetingen bij ca 10 MHz.

Naast de directe berekeningen van ϱ'_0 bij lage resp. hoge frequenties, is er nog een derde, onafhankelijke wijze ter bepaling van ϱ'_0 , welke in ⁷⁸⁾ is gebruikt, nl. een vergelijking van de spin- en roosterabsorptie, waarbij men de roosterrelaxatietijd kent uit de kritische frequentie van de debyekromme in de $A-\nu$ grafiek. Hoewel deze methode in beginsel heel goed is, kunnen er foutieve uitkomsten uit volgen. Een onvermijdelijke moeilijkheid is immers, dat de verwarmingen in de absorptieopstelling per meetpunt ongeveer 1 graad bedragen terwijl in het geval van ijzeraluin ϱ over een traject van 13 graden ruwweg toeneemt met een factor 3 in sterke velden H_c en nog sterker in zwakke. Men kan dit temperatuureffect niet goed elimineren, want het komt er op aan de formule of kromme $\varrho\nu^2/(1 + \varrho^2\nu^2)$ te passen op de waarnemingspunten, terwijl ϱ nog van punt tot punt verschillend is omdat er een soort van gemiddelde genomen moet worden op verschillende opwarmings-trajecten en de verandering van ϱ met de temperatuur niet constant is ten opzichte van de veldsterkte H_c . Een onmogelijke opgave. Inmiddels zal dit wel zo'n vaart niet lopen bij grote H_c . D i j k s t r a c.s. konden bij grote H_c de debyekromme tot en met de „verzadiging” goed onderkennen.

Onze conclusie is dat door een nieuwe discussie de metingen in ⁷⁸⁾ minder in strijd komen met onze resultaten wat betreft ϱ'_0 .

Een volgend punt is nu de afhankelijkheid van ϱ' t.o.v. H_c . D i j k s t r a c.s. geven slechts bij zeer lage velden enige getallen op en de nauwkeurigheid is gering. De getallen in tabel VIII hangen af van de correcties A (roosterrelaxatie), maar deze laatste zijn relatief veel geringer dan in ⁷⁸⁾. Zij zijn berekend met gegevens uit ⁷⁸⁾.

De aanpassing met een zelfde γ -factor voor beide temperaturen is bevredigend.

De afhankelijkheid van ρ' t.o.v. H_d is bij beide temperaturen eveneens vrijwel gelijk te noemen. Aan het einde van dit hoofdstuk zullen wij in een afzonderlijke paragraaf een bespreking geven van de verkregen ρ'_0 , γ en δ van de diverse zouten.

Ib - $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12 aq.$ Ter contrôle op het voorgaande werd nog een ander preparaat onderzocht van hetzelfde zout. De resultaten wat betreft δ zijn in bevredigende overeenstemming met de vorige uitgevallen. De absolute waarden van de spinrelaxatietijden komen daarentegen lager, nl.

$$\rho'_0 = 0,63 \cdot 10^{-9} \text{ sec bij beide temperaturen.}$$

Zie verder tabel X. De metingen uitgevoerd in een evenwijdig veld wijzen erop, dat de roosterrelaxatie zich bij dit preparaat anders gedraagt dan bij het voorgaande. A_{tot} vertoont hier kwalitatief hetzelfde beeld, en wel bij beide temperaturen, maar voor een quantitative discussie behoeven wij weer een correctie voor de rooster-

TABEL X

	$H_d (\text{\AA})$	0	500	1000	1500	2000	3200	$\rightarrow \infty$
77°	A_{tot}	101	84	61	—	50	43	43
	A'_{exp}	58	41	18	—	7	0	0
	A'_{ber}	58	43	23	—	7	—	
90°	A_{tot}	113	104	95	90	—	78	76
	A'_{exp}	37	28	19	14	—	2	0
	A'_{ber}	37	27	15	9	—		
	$\delta(H_d)$	1,00	0,74	0,40	0,24	0,12	—	

	$H_c (\text{\AA})$	0	200	400	800	3200	$\rightarrow \infty$
77°	A_{tot}	101	94	88	66	52	43
90°	A_{tot}	116	—	123	122	—	79

Absorptie in $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12 aq.$ Preparaat Ib.

$g = 2,80 \text{ gram. } H_0 = 2,66 \text{ \AA } \nu = 78 \text{ MHz } p = 76 \text{ cm } t = 6 \text{ min.}$

relaxatie en deze zou berekend moeten worden — bij gebrek aan beter — uit de metingen aan de stof Ia, terwijl bekend is, dat de roosterrelaxatie zeer afhankelijk is van de toevallige geaardheid van de stof, hetzij omdat deze altijd kleine verontreinigingen kan bevatten, hetzij omdat de kristalstructuur door onregelmatigheden bij het kristallisatieproces onzuiver kan zijn. Tabel X doet vermoeden, dat deze correctiekwestie niet bevredigend kan worden opgelost zonder nauwkeurige bepaling van de roosterrelaxatie in dit speciale preparaat bij de vereiste lagere frequenties.

Er moet met nadruk op gewezen worden, dat wij een zo eenvoudige interpretatie van de meetresultaten hebben nagestreefd en daarom met een δ - resp. γ -factor hebben willen werken, die dezelfde waarden zouden hebben bij de beide meettemperaturen. Een nauwkeurige bestudering van de tabellen VIII en X leert, dat de dwarsveldabsorptie niettemin neiging heeft iets sneller af te nemen bij 90° dan bij 77° K. Ook γ zou deze eigenschap kunnen hebben.

Dat onze „calorische” berekening enigszins lage ρ'_0 -waarden oplevert is opmerkelijk. Zoals reeds werd vermeld is een overeenkomst met de „calorisch” berekende waarde van Dijkstra c.s. echter mogelijk voor het eerste preparaat en dit is in overeenstemming met het theoretisch vermoeden, dat de spinabsorptie met het kwadraat der frequentie toeneemt.

II - $Fe(NH_4)SO_4)_2$ anhydr. Dit zout is nog niet eerder onderzocht op mogelijke roosterrelaxatie. Men moet echter een negatief resultaat verwachten wegens de grote afwijking van de wet van Curie, welke het zout vertoont. Wij vonden (zie tabel VII) dat $\Theta = -24^\circ$. (32) leert dat de F-waarden in de door ons bereikbare velden H_c dan te gering zijn om iets te bemerken van roosterrelaxatie, tenzij misschien bij heel hoge frequenties. Volgens (32) en (174) krijgen wij als een ruwe schatting voor $\sqrt{b/C}$ het veld

$$\frac{k}{\mu_0} \cdot \frac{\Theta}{p} \approx 15000 \frac{|\Theta|}{p} \text{ Ørsted,} \quad (125)$$

aangenomen dat de experimentele Θ inderdaad ook de splitsing der niveaus, gemeten langs de temperatuurschaal, voorstelt. Zo dit niet het geval is krijgen we aldus een schatting van de onderste grens van $\sqrt{b/C}$.

Tabel XI geeft de metingen. Vergeleken met het aluin neemt δ hier sneller af. Daar wij $F = 0$ menen te mogen stellen zijn de

TABEL XI

	$H_d (\text{\AA})$	0	100	200	300	400	500	600	800	1200	1600	3200	$\rightarrow \infty$
77°	A_{tot}	68	57	50	38	—	26	—	19	—	15	14	14
	A'_{exp}	54	43	36	24	—	12	—	5	—	1	0	0
	A'_{ber}	54	47	38	25	18	13	11	5				
90°	A_{tot}	90	86	73	—	46	—	37	31	24	23	23	23
	A'_{exp}	68	63	50	—	23	—	14	8	1	0	0	0
	A'_{ber}	68	60	47	32	23	17	14	7				
	δ	1,00	0,88	0,70	0,47	0,34	0,25	0,20	0,10				

	$H_c (\text{\AA})$	0	200	400	800	1200	1600	2000	2400	3200	$\rightarrow \infty$
77°	A_{tot}	61	58	56	51	53	52	—	54	55	7
	A'_{exp}	54	51	49	44	46	45	—	47	48	
	A'_{ber}	54	51	48	45	45	46	47	48	48	
90°	A_{tot}	82	—	73	71	71	73	74	75	76	14
	A'_{exp}	68	—	59	57	57	59	60	61	62	
	A'_{ber}	68	64	60	57	57	59	60	61	61	
	γ	1,00	0,94	0,88	0,84	0,84	0,86	0,88	0,89	0,90	

Spinabsorptie in 3,23 gram $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ anhydr. $\nu = 78$ MHz. $t = 4$ min. Bij 77° K was $p = 63,5$ cm en $H_0 = 2,16 \text{\AA}$; bij 90° was $p = 76$ cm en $H_0 = 2,66 \text{\AA}$.

magnetische verliezen in H_c uitsluitend te wijten aan spinabsorptie en zonder meer evenredig met γ . Het is echter mogelijk dat deze voorstelling van zaken niet geheel juist is in verband met de zwakke toename der absorptie bij grote H_c . Voor de absolute waarde der relaxatietijden wordt berekend:

$$\varrho'_0 = 0,85 \cdot 10^{-9} \text{ sec bij } 77^\circ \text{ K}$$

$$\varrho'_0 = 0,85 \cdot 10^{-9} \text{ sec bij } 90^\circ \text{ K.}$$

IV - PARAMAGNETISCHE ABSORPTIE IN ENKELE Mn^{++} -ZOUTEN

Voordat wij nu het Cr-aluin bespreken geven wij eerst onze

metingen aan enkele zouten van het Mn^{++} -ion, dat isoelectronisch is met Fe^{+++} ; eveneens een vijf-spinner dus.

IIIa - $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 aq$. Eerst werd van dit tuttonzout de roosterrelaxatie gemeten bij de temperatuur van vast CO_2 in aether ($195^\circ K$). Het dispersiegebied ligt dan bij betrekkelijk lage frequenties. Dit brengt mee, dat er van spinrelaxatie nog vrijwel niets te merken is. Ook de verliezen van niet-magnetische aard zijn zeer gering. Wij bepaalden deze laatste met een aequivalent preparaat van het diamagnetische $Mg(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 aq$, eveneens een tuttonzout. In tabel XII is A_{exp} reeds hiermede gecorrigeerd

TABEL XII

$\nu \cdot 10^{-6}$	0,238		0,468		1,10		2,65		6,25				
H_c	A_{exp}	A_{ber}	A_{exp}	A_{ber}	A_{exp}	A_{ber}	A_{exp}	A_{ber}	A_{exp}	A_{ber}	F	$\varrho \cdot 10^6$	$\varrho_{ber} \cdot 10^6$
0	0		0		0		2		3				
200	0		0,5		1,5		10		9				
400	0,5	0	2,5	2	12	9	20	16	16,5	18	0,26	0,85	0,81
600	1	1	4	4	16	5	26	26	29	29	0,44	0,90	0,91
800	2,5	2	6,5	6,5	21,5	19	28	31	35	35	0,58	0,97	1,01
1600	4	3,5	10,5	10,5	25,5	27	38,5	38,5	42	42	0,85	1,20	1,25
2400	4,5	4	12	12,5	27	28	34,5	37	40	39	0,92	1,40	1,35
3200	5,5	5	13	13	28	28	40	37	38,5	39	0,96	1,52	1,41
4000	6	6	14	13	30	28	33,5	35	37	36	0,97	1,60	1,42

Roosterabsorptie in $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 aq$. $g = 2,92$ gram; $p = 75$ cm; $t = 6$ min. $T = 195^\circ K$.

(de correctie bedraagt 2 eenheden bij 6,25 MHz), evenals met de in hoofdstuk II besproken correcties, die op het electrisch gedeelte der opstelling betrekking hebben. A_{ber} is de berekende waarde voor de roosterabsorptie volgens (119). De beste aanpassing wordt verkregen met $b/C = 0,46 \cdot 10^6 \varnothing^2$ en de getabelleerde ϱ . Wanneer men tracht ϱ met (75) voor te stellen krijgt men de beste aanpassing met $\varrho_0 = 0,70 \cdot 10^{-6}$ en $p = 0,47$. Vergelijk (120). In tabel XII is het resultaat weergegeven onder kolom ϱ_{ber} . De overeenstemming is tamelijk slecht voor hoge H_c .

De relaxatietijden zijn hier berekend uit de ligging der debye-krommen in de $A-\nu$ grafieken. De reeks voor $H_c = 200 \varnothing$ geeft te

on nauwkeurige punten. Uit de waarden van A_{exp} bij de twee hoogste frequenties en $H_c = 0$ kan men een schatting maken van ϱ'_0 . Ruwweg zal men voor ϱ'_0 ongeveer 10^{-9} sec mogen aannemen. Het verloop van ϱ' met H_c is uit deze metingen niet te bepalen.

Vervolgens gingen wij naar lagere temperatuur. Tabel XIII geeft de metingen bij 90° K. Het dispersiegebied ligt nu beneden 1 MHz. De spinrelaxatie kan men gevoelig geheel verwaarlozen. De niet-magnetische verliezen bleken nihil te zijn. Voor de berekende waarden is weer gebruikt gemaakt van dezelfde F-getallen, d.w.z. wij namen weer $b/C = 0,46 \cdot 10^6 \text{ } \text{\AA}^2$. De berekende roosterrelaxatietijden ϱ_{ber} zijn verkregen met $\varrho_0 = 6,6 \cdot 10^{-6}$ sec en $p = 0,47$. De overeenkomst met de experimenteel bepaalde ϱ is goed. Een vergelijking tussen p bij 195° K en 90° K leert dat het relaxatieverschijnsel wat betreft de afhankelijkheid t.ov. H_c niet van de temperatuur afhangt.

TABEL XIII

$\nu \cdot 10^{-6}$	0,110		0,156		0,302		0,460				
H_c	A_{exp}	A_{ber}	A_{exp}	A_{ber}	A_{exp}	A_{ber}	A_{exp}	A_{ber}	F	$\varrho \cdot 10^6$	$\varrho_{\text{ber}} \cdot 10^6$
0	0	—	0	—	0	—	1,5	—			
200	2,5	2,5	3,5	4	6	7	7,5	8	0,08	7,5	6,9
300	7	7	10	10	15	15	17	17,5	0,17	7,5	7,3
400	11	11	17	16,5	25,5	24,5	26	26,5	0,26	7,6	7,7
600	18	19	26,5	27,5	38	39	38	41	0,44	8,2	8,6
800	25,5	26	36	36	48	48	53	51,5	0,58	9,0	9,5
1600	36	38	47,5	47,5	58	58	60,5	60,5	0,85	11,5	11,9
2400	42	42	52	50	60	59	59,5	60,5	0,92	12,7	12,7
3200	45,5	42	53	50	59	58	62	61	0,96	13,2	13,3
4000	42	42	46,5	48	57	56	56,5	57,5	0,97	14,0	14,0

Roosterabsorptie in $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ aq.}$ bij 90° K.

$p = 86 \text{ cm}$ $t = 6 \text{ min.}$ $g = 2,92 \text{ gram.}$

Zowel Teunissen en Gorter⁸⁷⁾ als Broer en Gorter⁹⁾ hebben eveneens metingen gedaan aan $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ aq.}$ en deze auteurs vinden een b/C -waarde van $0,75 \cdot 10^6 \text{ } \text{\AA}^2$ resp. $0,64 \cdot 10^6 \text{ } \text{\AA}^2$. Wij hebben ernstig getracht om aanpassing van onze meetpunten aan een van deze beide gegevens te verkrijgen, maar het is ons onmogelijk gebleken. In het algemeen kan men opmerken,

dat bij discussiewerk met complete debyekrommen de F-waarden steeds vrij goed vast komen te liggen. Men kan nl. de rechterasymptoot wel eens een weinig hoger kiezen zonder de aanpassing veel geweld aan te doen, maar dan moet men ook de kritische frequentie een weinig groter nemen, zodat het in F weinig uitmaakt. ϱ is volgens de geciteerde auteurs, die de dispersie van het zout maten, bij 90° K ongeveer 20 % kleiner dan wij vonden.

Een onderzoek naar de roosterabsorptie bij 77° K werd niet door ons ondernomen, omdat de roosterrelaxatietijden daar te groot zijn voor onze opstelling. Wij zetten daarentegen de metingen bij zuurstoftemperatuur voort bij hogere frequenties en tabel XIV geeft de resultaten voor $H_c = 0$.

TABEL XIV

$\nu \cdot 10^{-6}$	2,95	6,20	10,5
$A_{\text{exp}} (H_c = 0)$	9	26,5	78,5
A'_{ber}	6	27	78

Zie tabel XIII.

De overeenstemming tussen de experimentele waarden en de met

$$\varrho'_0 = 0,83 \cdot 10^{-9} \text{ sec bij } 90^\circ \text{ K}$$

berekende waarden is voortreffelijk. Deze ϱ'_0 berust op de relaxatietijden ϱ van tabel XIII. Een berekening met behulp van calorische gegevens zou dezelfde overeenstemming brengen met

$$\varrho'_0 = 0,79 \cdot 10^{-9} \text{ sec bij } 90^\circ \text{ K.}$$

Bij voldoende hoge frequentie vinden wij boven de debyekrommen van tabel XIII ook kwadratische excessen. Men mag verwachten, dat deze zullen afnemen bij grote veldsterkte H_c . Dit bleek echter niet helemaal het geval te zijn en wij achten het daarom niet verantwoord de excessen bij grote H_c als zuivere spinabsorptie te interpreteren. Wij beperken ons tot het vermelden van de metingen in velden H_c , welke de 800 \AA niet overschrijden en krijgen dan voor de spinabsorptie:

TABEL XV

H_c	0		200		300		400		600		800	
$\nu, 10^8$	$A_{\text{tot}}^{\text{exp}}$ A_{ber}	A'_{ber}	$A_{\text{tot}}^{\text{exp}}$ A_{ber}	A'_{ber}	$A_{\text{tot}}^{\text{exp}}$ A_{ber}	A'_{ber}	$A_{\text{tot}}^{\text{exp}}$ A_{ber}	A'_{ber}	$A_{\text{tot}}^{\text{exp}}$ A_{ber}	A'_{ber}	$A_{\text{tot}}^{\text{exp}}$ A_{ber}	A'_{ber}
2,95	9	6	11,5	6	4,5	4,5	2,5	4	2	2,5	0	2
6,20	26,5	27	25	27	18	21	16	17	18	12	15	9
10,5	78,5	78	81	78	66	61	50	50	30	35	25	25
1 — F	1,00		0,92		0,83		0,74		0,56		0,42	
γ	1,00		1,09		0,94		0,87		0,81		0,76	

Zie tabel XIII.

De overeenstemming tussen $A_{\text{tot}} - A_{\text{ber}}$ en A'_{ber} is bij 600 en 800 \AA niet zo fraai meer.

Het heeft ons in de loop van ons werk wel eens toegeschenen, dat de verklaring van de iets te hoge verwarmingen bij hoge frequenties (3 tot 10 MHz) en hoge velden ($H_c > 800 \text{\AA}$) gevonden moest worden in een zwak tweede dispersiegebied. De anomalie vonden wij nl. terug in een tweede preparaat van het zelfde zout (IIIb) en, hetgeen misschien nog belangrijker is, metingen tussen 20 en 40 MHz steunden ons evenzeer in de genoemde hypothese. Omdat het kleine effecten betrof, waren de metingen te onnauwkeurig dan dat het zin zou hebben hen hier in extenso weer te geven. Wij zijn er niet in geslaagd definitieve quantitative conclusies te trekken. De eventuele extra bijdrage in χ'' bedraagt hoogstens 1 % van χ_0 en wij kunnen zeggen, dat de kritische frequenties voor dit eventuele tweede dispersiegebied van de orde grootte 10^7 Hz zijn in de bereikbare veldsterkten H_c . Wanneer wij in tabel XV nog voor een tweede roosterrelaxatiegebied zouden kunnen corrigeren, is het denkbaar dat het zwakke maximum van γ in de buurt van 200 \AA verdwijnt.

Bij 90° is de spinrelaxatie als functie van H_c ook nog in het lecherveld onderzocht (78 MHz). Tabel XVI leert dat de factor γ in grote trekken als bij 10.5 MHz verloopt. Het zwakke maximum is hier niet te vinden, hetgeen verklaard kan worden uit de afwezigheid van een noemenswaardige roosterrelaxatie bij deze frequentie. De correctie hiervoor is van weinig betekenis; in ieder geval doet zich

TABEL XVI

H_c	0	200	400	800	1600	3200
A_{tot}	65	60	54	46	41	38
A'_{exp}	31	26	20	12	7	4
$1-F$	1,00	0,92	0,74	0,42	0,15	
γ	1,00	0,91	0,87	0,92		

Spinabsorptie in mangaanammoniumsulfaat bij 78 MHz; $H_0 = 2,66 \text{ O}$; $p = 86 \text{ cm}$; $t = 6 \text{ min}$; $T = 90^\circ \text{ K}$.

het eerste dispersiegebied niet meer gevoelen, hetgeen men gemakkelijk narekent met behulp van de roosterrelaxatietijden uit tabel XIII. Het is echter ook mogelijk dat een klein verschil in het verloop van γ bij beide frequenties mogelijk zou zijn als gevolg van onze gebrekkige voorstelling van zaken voor het spinrelaxatieverschijnsel bij hoge frequenties. Met de calorische gegevens berekent men uit de lechermetingen bij 90° K dat wederom $\rho'_0 = 0,79 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$. Dit klopt dus zeer goed.

De spinabsorptie als functie van H_d is onderzocht bij drie ver uiteenliggende frequenties. In het algemeen is een kwadratische afhankelijkheid t.o.v. ν gevonden bij de verschillende veldsterkten H_d . In tabel XVII zijn de resultaten samengevat. De opgegeven $\delta(H_d)$

TABEL XVII

$\nu \cdot 10^{-6}$	H_d	0	200	400	800	1600	2400	3200	H_0
10,6	A'_{exp}	23	21	18	11	3	2	0,5	18,1
	A'_{ber}	26	24	18	13	3	1	0,5	
37,0	A'_{exp}	32	31	28	15	6	—	2	5,7
	A'_{ber}	32	31	23	16	5	—	0,5	
78	A'_{exp}	32	30	23	16	5	—	0,5	2,66
	A'_{ber}	31	30	23	16	5	—	0,5	
	δ	1,00	0,97	0,73	0,50	0,15	0,06	0,02	

Dwarsveldabsorptie bij 90° K in mangaanammoniumsulfaat.

is een middelwaarde, waarbuiten echter weinig spreiding is. Voor de berekende waarden geldt bij alle drie frequenties:

$$\rho'_0 = 0,79 \cdot 10^{-9} \text{ sec.}$$

IV - $MnSO_4 \cdot 4 \text{ aq.}$ Teunissen en Gorter⁸⁷⁾ hebben van dit zout door middel van dispersiemetingen vastgesteld, dat $b/C = 6,2 \cdot 10^6 \text{ } \varnothing^2$ moest zijn. Starr¹⁰⁾ vond $4,2 \cdot 10^6 \text{ } \varnothing^2$. De roosterrelaxatietijd bedraagt bij luchttemperaturen en de door ons bereikbare veldsterkte H_c ongeveer $5 \cdot 10^{-6} \text{ sec.}$ Een vluchtige beoordeling van onze eigen absorptiemetingen bij 78 MHz deed ons vermoeden, dat in ons preparaat bij die frequentie ook misschien nog enige roosterrelaxatie merkbaar is. Zoals reeds eerder werd opgemerkt, is het gewaagd om dezelfde relaxatiegegevens te gebruiken bij verschillende specimina van een stof. Wanneer wij niettemin gebruik maken van de getallen van de geciteerde auteurs, krijgen wij echter als resultaat, dat de roosterrelaxatie bij onze meet-

TABEL XVIII

	H_d	0	400	800	1600	2400	3200	$\rightarrow \infty$
77°	A_{tot}	74	72	62	42	37	33	28
	A'_{exp}	46	44	34	14	9	5	0
	A'_{ber}	46	44	34	14	9	5	
	δ	1,00	0,96	0,74	0,30	0,20	0,11	

	H	0	400	800	1600	2400	3200	$\rightarrow \infty$
77°	A_{tot}	65	63	57	53	43	41	19
	A'_{exp}	46	44	38	34	24	22	
	A'_{ber}	46	45	41	33	24	18	
90°	A_{tot}	52	52	46	43	39	35	23
	A'_{exp}	29	29	23	20	16	13	
	A'_{ber}	29	29	26	20	15	11	
	γ	1,00	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
	F	0,00	0,02	0,09	0,29	0,48	0,62	1,00

Spinabsorptie in $MnSO_4 \cdot 4 \text{ aq.}$; $g = 3,36 \text{ gram}$; $H_0 = 2,66 \text{ } \varnothing$; $t = 6 \text{ min}$;
 $p = 76 \text{ cm}$; $\nu = 78 \text{ MHz}$.

frequentie een onmeetbaar kleine bijdrage tot de absorptie moet leveren. De dwarsveldabsorptie is slechts bij 77° K gemeten. Wij konden echter een plausibele schatting maken voor de niet-magnetische verliezen bij 90° K.

Uit de waarden voor de soortelijke warmte van het preparaat en de susceptibiliteit volgt:

$$\begin{aligned} \varrho'_0 &= 0,39 \cdot 10^{-9} \text{ sec. bij } 77^\circ \text{ K} \\ \varrho'_0 &= 0,40 \cdot 10^{-9} \text{ sec. bij } 90^\circ \text{ K.} \end{aligned}$$

De F-waarden in bovenstaande tabel zijn berekend met $b/C = 6,2 \cdot 10^6 \text{ } \text{\AA}^2$, de waarde van Teunissen en Gorter. Het is opmerkelijk, dat Teunissen en Gorter een experimentele F-functie vonden, die bij 800 \AA groter was dan bij de berekende en bij 3200 \AA kleiner. Zouden wij deze anomale F-waarden nemen, dan zouden onze waarnemingen nog sterker voor een constante γ pleiten. Wij wijzen er echter op, dat de gegevens van Starr hiermede weer in tegenspraak zijn.

$\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{ aq.}$ is, zoals bekend, in magnetisch opzicht een voorbeeldige stof. Het volgt de wet van Curie-Weiss tot bij zeer lage temperaturen. Ons blijkt thans, dat het wat betreft de spinrelaxatie, bij de door ons onderzochte omstandigheden, eveneens een zeer simpel gedrag vertoont: ϱ' is niet alleen onafhankelijk van de temperatuur, maar ook van H_c .

V - MnSO_4 anhydr. Teneinde na te gaan of er een systematisch verschil is tussen de spinabsorptie van gehydrateerde en van anhydri sche zouten hebben wij ook van het mangaansulfaat de modificatie zonder kristalwater onderzocht. Wij vonden een θ van -28° bij deze stof; Schultz⁸⁸⁾ vond $\theta = -24^\circ$. Deze grove afwijking van de wet van Curie brengt mee, dat de soortelijke warmte van het spinsysteem zeer groot moet zijn en de F-waarden bijgevolg zeer gering in de door ons gebruikte velden H_c . Een correctie voor roosterrelaxatie hebben wij dan ook niet aangebracht. Teunissen en Gorter⁸⁷⁾ verkregen trouwens bij hun dispersieonderzoek aan deze stof een negatief resultaat, evenals aan het monohydraat. Volgens F. Hamme⁸⁹⁾ zijn de kristalstructuren van deze stoffen ook geheel anders dan van $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{ aq.}$, 4 aq. , of $3,5 \text{ aq.}$ (De laatste leverden overigens identieke debyescherreropnamen op. Het zou interessant zijn om na te gaan in hoeverre een eventuele gelijke-

nis in de kristalstructuur door roosterrelaxatieonderzoek zou kunnen worden bevestigd).

Tabel XIX verenigt onze metingen in de lecheropstelling. De

TABEL XIX

	H_d	0	200	400	800	1600	3200	$\rightarrow \infty$
77°	A_{tot}	171	140	99	48	34	33	33
	A'_{exp}	136	107	66	15	1	0	0
	δ	1,00	0,79	0,49	0,11	0,01	0,00	

	H_c	0	400	800	1200	1600	2400	3200	$\rightarrow \infty$
90°	A_{tot}	122	116	114	115	119	123	127	40
	A'_{exp}	82	76	74	75	79	83	87	
	γ	1,00	0,93	0,91	0,92	0,96	1,01	1,06	

Spinabsorptie in $MnSO_4$ anhydr bij 78 MHz.

$H_0 = 2,66 \text{ O}$; $t = 4 \text{ min}$; $p = 76 \text{ cm}$; $g = 3,81 \text{ gram}$.

dwarsveldabsorptie werd alleen bij 77° K nagegaan. Anhydrisch mangaansulfaat heeft een betrekkelijk hoge susceptibiliteit en zowel een kleine soortelijke warmte als betrekkelijk geringe niet-magnetische verliezen. Het laatste vinden wij bij alle anhydrische zouten. Zonder bezwaar kunnen wij derhalve uit de metingen bij 77° K een schatting maken van de niet-magnetische verliezen bij 90° K, welke wij nodig hebben om de meningen in H_c bij die temperatuur te kunnen interpreteren.

Voor de spinrelaxatietijden berekenen wij nu:

$$\rho'_{0'} = 0,61 \cdot 10^{-9} \text{ sec. bij } 77^\circ \text{ K}$$

$$\rho'_{0'} = 0,58 \cdot 10^{-9} \text{ sec. bij } 90^\circ \text{ K.}$$

d.w.z. $\rho'_{0'}$ zal wel onafhankelijk van de temperatuur in ons meetgebied zijn.

Ook bij lagere frequenties hebben wij de absorptie als functie van H_c nagegaan. Ons vermoeden, dat de roosterrelaxatie — zo deze al iets te betekenen mocht hebben — in ieder geval slechts door zeer kleine relaxatietijden kan worden gekarakteriseerd, werd beves-

TABEL XX

	H_c	0	400	800	1200	1600	2400	3200	4000
77°	A'_{ber}	40	36	35	35	34	38	40	42
	A'_{exp}	40	36	35	35	35	38	40	42
90°	A'_{exp}	25	21	21	22	21	25	25	27
	A'_{ber}	25	22	22	22	22	24	25	27
	$\gamma(H_c)$	1,00	0,90	0,88	0,89	0,89	0,96	1,00	1,06

Spinabsorptie bij 21,7 MHz als functie van H_c in $MnSO_4$.

tigd door het feit, dat de curve vrijwel gelijke gedaante had als bij 78 MHz. Zie tabel XX. De absorptie zal dus, zoals gezegd, vermoedelijk alleen uit de spinabsorptie bestaan. Wij zijn helaas niet meer in de gelegenheid om H_0 bij deze metingen in de 500 Watt-opstelling op te geven. Voorts hebben wij, omdat het ons slechts om een verificatie te doen was, afgezien van dwarsveldmetingen en wij moeten dus weer een schatting maken van de niet-magnetische verliezen. Het is niet geoorloofd om zonder meer aan te nemen dat deze verliezen evenredig zijn met $\nu^2 H_0^2$ en uit de lechermetingen zijn af te leiden, want de verhouding van de gemiddelde elektrische veldsterkte tot de magnetische veldsterkte is voor de spoel anders dan voor het lechersysteem; wij weten hiervan trouwens niets naders af. Ook bij koolzuurtemperatuur bepaalden wij de absorptie. Wegens de bij die temperatuur reeds betrekkelijk grote soortelijke warmte en geringe susceptibiliteit was het effect slechts klein. Wij vergenoegen ons ermee te vermelden, dat bij deze temperatuur A_{tot} eveneens vrijwel onafhankelijk van H_c bleek te zijn. Wij merken nog op, dat ook tabel XX wijst op een van de temperatuur onafhankelijke g'_0 .

In verband met de reeds genoemde redenen, waarom het preparaat, vergeleken met andere preparaten, een betrekkelijk grote temperatuurstijging wegens paramagnetische absorptie kan vertonen, hebben wij het gebruikt om er een proef met decimetergolven mee te doen. In II . 8 is reeds medegedeeld, dat wij gedurende enige tijd de beschikking hadden over een Philips-magnetronoscillator. Wij koppelden deze oscillator aan onze lecheropstelling en maten nu de verwarming bij drie lage waarden van H_d en bij 90° K.

Tabelletje XXI geeft de resultaten weer.

TABEL XXI

$\nu = 3 \cdot 10^9$	$H_d (\text{Ø})$	0	200	600
90° K	A_{tot}	4	5½; 5; (4)	2; 1½; (1½)

De tussen haakjes geplaatste getallen zijn dubieus. Men ziet dat de temperatuursverhogingen zeer gering waren. Zoals in II . 8 reeds opgemerkt werd werden bovendien de experimenten met de magnetronopstelling bemoeilijkt door de korte levensduur der buisjes, veroorzaakt door de eis dat deze met overbelaste gloeidraad moeten werken en anders geen h.f. energie van betekenis kunnen afgeven. Intussen zou uit de metingen kunnen volgen dat er, in tegenstelling met het verloop bij lagere frequentie, een maximum van A' als functie van H_d bestaat in ons meetgebied. Volgens I . 5 is dit inderdaad mogelijk.

V - PARAMAGNETISCHE ABSORPTIE IN ENKELE Cr^{+++} -ZOUTEN

Alvorens de reeds in III . 3 aangekondigde metingen aan CrK -aluin en nog enige andere Cr -zouten te bespreken, maken wij eerst enkele opmerkingen over de structuur van chromisulfaten en -dubbel-sulfaten. Men is gewend deze te verdelen in groene en violette zouten. Deze indeling naar kleur heeft betrekking zowel op de oplossingen als op de vaste stoffen. De kleuren kenmerken klaarblijkelijk twee typisch verschillende omstandigheden waarin het Cr^{+++} -ion verkeren kan.

Violet zijn doorgaans de gehydrateerde zouten met hoog kristalwatergehalte en de normale ionogene waterige oplossingen. Men mag wel aannemen dat het Cr^{+++} -ion in dit geval is omgeven door een min of meer symmetrische „cluster” (bijv. een octaeder) van watermoleculen. Tot deze opvatting leidt de discussie van de optische spectra en de statische en h.f. susceptibiliteit, terwijl het octaedermodel in de kristalstructuur der aluinen zelfs onmiddellijk kon worden vastgesteld door middel van röntgenonderzoek. Behalve het chromaluin is bijvoorbeeld ook $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15 \text{ aq}$ een violet zout.

In de groene chromozouten is het Cr^{+++} -ion door zijn buur-

atomen omgeven op een wijze, welke blijkbaar tot een geheel ander electrisch veld aanleiding geeft dan in het geval van de violette zouten. In de groene waterige oplossingen zijn de sulfaatradicalen alle of voor een deel „afgeschermd" (door watermoleculen) en gebonden aan het Cr. Dit blijkt uit het uitblijven van een reactie met Ba^{++} of dergelijke ionenreacties. Voorts ook uit de lage vriespuntsdaling, uit het lage geleidingsvermogen, uit de grotere viscositeit en uit de onmogelijkheid tot kristalliseren dezer zouten. Men neemt bij chromisulfaat hoogmoleculaire eenheden in de groene oplossingen te mogen aannemen. Overigens onderscheiden zich nog verschillende modificaties van de groene chromisulfaatoplossing door de meerdere of mindere mate van maskering of binding der sulfaatresten bij het Cr (1, 2 of alle 3 sulfaatradicalen van het molecule). Het sulfaat van *Reoura*, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6 aq$ (een vaste stof), is groen, hetgeen men op grond van het kristalwatergehalte per Cr-ion ook zou verwachten. Het is glasachtig en kristalliseert niet. Wij vermelden nog een interessant onderzoek van mejuffrouw *Serres*⁹⁰⁾ naar de susceptibiliteit van diverse chroomzouten bij ver uiteenliggende, hoewel niet zeer lage temperaturen.

VI - $CrK(SO_4)_2 \cdot 12 aq$. Tabel XXII geeft onze lechermetingen aan dit zout. Voor de berekende waarden geldt:

$$\varrho'_0 = 1.60 \cdot 10^{-9} \text{ sec. bij } 77^\circ.$$

$$\varrho'_0 = 1.60 \cdot 10^{-9} \text{ sec. bij } 90^\circ.$$

Men zal opmerken, dat voor de dwarsveldabsorptie een eigenaardig verloop moet worden aangenomen: De waarden van A' nemen eerst vrij snel, vanaf 1000 \AA echter nog steeds verder af, hoewel langzamer. De spinrelaxatietijd ϱ'_0 is wat kleiner dan *Dijkstra c.s.*^{13) 55)} vonden, echter is onze waarde daardoor ook iets beter in overeenstemming met de theoretische waarde van *Broer*^{9) 42)}. Dr *Dijkstra* deelt ons mondeling mede, dat de metingen⁵⁵⁾ (lage frequenties) goed in overeenstemming kunnen zijn met de calorische formule (79). Onze factoren δ zijn ongeveer dezelfde als in ⁵⁵⁾ en wij zijn geneigd de onzekerheid in de correctie voor de niet-magnetische verliezen in ⁵⁵⁾, in tegenstelling tot de metingen in ⁷⁸⁾ (ijzeraluin) van weinig belang te achten.

Voor onze metingen in H_c geldt deze gelukkige overeenkomst met het genoemde werk bij lagere frequenties echter in het geheel niet.

TABEL XXII

	H_d	0	200	400	800	1600	3200	$\rightarrow \infty$
77°	A_{tot}	71	—	57	50	43	32	26
	A'_{exp}	45	—	31	24	17	6	0
	A'_{ber}	45	—	31	23	17	9	
90°	A_{tot}	47	43	40	33	31	27	20
	A'_{exp}	27	23	20	13	11	7	0
	A'_{ber}	28	23	19	14	11	6	
	δ	1,00	0,83	0,68	0,51	0,39	0,20	

	H_c	0	200	400	600	800	1600	3200	$\rightarrow \infty$
77°	A_{tot}	71	74	67	58	49	36	29	26
	$(A + A')_{ber}$	45	48	41	32	23	10	3	
	A_{ber}	0	0	1	2	2	2	1	
	$(A + A')_{ber}$	45	48	43	32	25	11	4	
90°	A_{tot}	48	50	50	42	39	—	24	20
	$(A + A')_{ber}$	28	30	30	22	19	—	4	
	A_{ber}	0	0	2	3	3	—	2	
	$(A + A')_{ber}$	28	30	28	22	17	—	4	
	γ	1,00	1,11	1,18	1,07	1,00	1,00	1,00	
	F	0,00	0,06	0,20	0,36	0,49	0,80	0,94	

Paramagnetische absorptie in 2,14 gram $KCr(SO_4)_2 \cdot 12$ aq. $H_2O = 2,66 \text{ } \emptyset$,
 $t = 6$ min; $p = 76$ cm.

Wij behoeven slechts een zeer kleine correctie voor de roosterrelaxatie aan te brengen, waarvoor wij de gegevens ontleen aan ⁵⁵⁾ en achten onze bepaling van de zuivere spinabsorptie A' dus zeer betrouwbaar. Het blijkt ons nu, dat de factor γ in eerste benadering een constante is, geheel in overeenstemming met onze ervaring met andere zouten. Wij vinden een zwak maximum in de nabijheid van $H_c = 200 \text{ } \emptyset$. Het is duidelijk dat slechts een roosterrelaxatie-effect van een orde van grootte sterker dan wij aannamen wijziging zou kunnen brengen in dit verloop en ⁵⁵⁾ geeft ons geen reden om aan te nemen dat zulk een effect voorhanden is. Onze conclusie is, dat D i j k s t r a c.s. ten onrechte grote spinrelaxatietijden

in een sterk maximum bij betrekkelijk lage veldsterkten H_c opgaven. [Wellicht kan een aanpassing aan hun debyekrommen met hogere F/ρ -waarden worden verkregen, waarbij b/C ongeveer dezelfde blijft, doch de roosterrelaxatietijden bij veldsterkten $H_c < 1000 \text{ \AA}$ anders uitvallen en wel lager].

Terloops merken wij nog op, dat aan onze interpretatie der metingen de overtuiging ten grondslag ligt, dat de dielectrische verliezen onafhankelijk zijn van het aangelegde constante magnetische veld. Eigenlijk bestaat er wel een (kwadratisch) effect van H op ϵ , maar dit is uiterst gering en manifesteert zich eerst in zeer hoge velden. Zie bijv. Piekara en Scherer⁹¹), die aan een stof als nitrobenzeen, met een zeer grote dielectrische constante, eerst bij 51 k \AA een $\Delta \epsilon$ van 0,25 konden bepalen ($\nu = 0,5 \text{ MHz}$).

VII - $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2$ anhydr. Zoals bekend zijn er uit het aluin twee modificaties van het anhydraat te verkrijgen: een oplosbare als men het aluin tot ca 300° C verhit, en een onoplosbare als men boven 450° C gaat. Wij beperkten ons tot de eerste. Het lijkt ons echter wenselijk, dat ook de onoplosbare modificatie nog eens wordt onderzocht.

Tabel XXIII geeft de lechermetingen bij 78 MHz. De dwarsveldmetingen tonen als algemeen beeld een veel snellere afname der absorptie als functie van H_d dan bij het aluin werd gevonden. Een dergelijk verschil tussen hydraat en anhydraat vonden wij reeds eerder bij andere zouten.

De getallen zijn in het geval van het evenwijdige veld H_c niet gecorrigeerd voor roosterabsorptie. Volgens tabel VII vonden wij voor de stof een θ van -2° , terwijl mejuffrouw Serres⁹⁰) bij twee preparaten, waarvan zij de susceptibiliteit onderzocht van kamertemperatuur tot 400° C, voor θ resp. $-6,7$ en $-0,5^\circ$ vond. Teunissen en Gorter⁸) hadden een negatief resultaat bij hun poging om dispersie aan te tonen in de stof. Deze auteurs experimenteerden bij $\nu = 3,8 \text{ MHz}$ en $H_c = 3200 \text{ \AA}$, zodat het nog niet gezegd is, dat er bij onze meetfrequentie geen roosterrelaxatie kan zijn. Wij willen echter aannemen, dat ook dit niet het geval is. Alle twijfel kan waarschijnlijk eerst worden weggenomen als de absorptie in een voldoende groot frequentieinterval is onderzocht. Voor onze opvatting van een (nog) niet merkbare roosterrelaxatie pleit nog de onafhankelijkheid van γ van de temperatuur.

TABEL XXIII

	H _d	0	200	400	600	800	1600	3200	→ ∞
77°	A _{tot}	65	55	44	35	33	31	29	28
	A' _{exp}	37	27	16	7	5	3	1	0
	A' _{ber}	37	27	16	9	5			
90°	A _{tot}	55	48	40	34	30	29	28	27
	A' _{exp}	28	21	13	7	3	2	1	0
	A' _{ber}	29	21	13	7	3			
	δ	1,00	0,73	0,44	0,24	0,13	0,08		

	H _c	0	200	400	600	800	1200	1600	2400	3200
77°	A _{tot}	59	59	59	60	61	64	69	71	71
	A' _{exp}	37	37	37	38	39	42	47	49	49
	A' _{ber}	37	37	38	39	40	43	48	49	49
90°	A _{tot}	54	53	55	56	58	—	64	—	65
	A' _{exp}	29	28	30	31	33	—	39	—	40
	A' _{ber}	29	29	30	30	31	—	38	—	39
	γ	1,00	1,00	1,02	1,05	1,08	1,17	1,29	1,32	1,33

Spinabsorptie in 1,76 gram CrK (SO₄)₂ anhydr. bij $\nu = 78$ MHz, H₀ = 2,66 Ø. Bij 77° K was p = 64 cm en t = 4 min; bij 90° K was p = 58 cm en t = 6 min.

Anderzijds valt een vergelijking met het van water ontdane ijzer-aluin wat betreft de afwijking van de wet van Curie niet erg gunstig uit. Ook de toename van γ met ruim 30% van de beginwaarde in de door ons bereikbare veldsterkte H_c is wel tamelijk groot vergeleken met de resultaten met de meeste andere anhydraten.

De absolute grootte der spinrelaxatietijd berekenen wij weer met (79):

$$\rho'_0 = 0,98 \cdot 10^{-9} \text{ sec bij } 77^\circ.$$

De betrouwbaarheid van onze meting der warmtecapaciteit van het preparaat bij 90° K laat enigszins te wensen over, zodat wij

$$\rho'_0 = 0,96 \cdot 10^{-9} \text{ sec bij } 90^\circ$$

onder voorbehoud geven. Wij achten deze uitkomst niettemin

plausibel, gezien de algemene eigenschap van ρ'_0 , vrijwel onafhankelijk van de temperatuur te zijn.

VIII - $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6 \text{ aq}$, het groene glasachtige chromisulfaat van *Reoura*. De statische susceptibiliteit onderzochten wij aan twee verschillende preparaatjes. Hun θ bleken resp. $-33,5$ resp. -35° te zijn. Een dergelijke afwijking van de wet van Curie maakt het zeer onwaarschijnlijk dat er roosterrelaxatie merkbaar is. Niettemin geven de metingen bij evenwijdige velden H_c in dit verband een vreemd beeld. Zie tabel XXIV. Om ons te sterken in de overtuiging, dat hier geen roosterabsorptie meespeelt, deden wij ook nog een proef bij lagere frequentie. Het effect bleek kwadratisch in ν te zijn, hetgeen zou wijzen op een zeer kleine ρ . Naar schatting is $\rho \leq 3 \cdot 10^{-9}$. Indien de geweldige toename van A

TABEL XXIV

H_d	0	200	400	600	800	3200	$\rightarrow \infty$
A_{tot}	68	66	58	54	53	50	49
A'_{exp}	19	17	9	5	4	1	0
δ	1,00	0,89	0,47	0,26	0,2	0,05	

H_c	0	800	1600	2400	3200
A_{tot}	60	70	81	92	96
A'_{exp}	19	29	40	51	55
γ	1,00	1,52	2,10	2,70	2,90

H_c	0	1600	4000
A_{tot}	9,5	16,5	21,5
A'_{exp}	6	13	18
γ	1,00	2,1	3,0

Paramagnetische absorptie in 2,91 gram $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6 \text{ aq}$ bij 90° . De beide tabelletjes boven geven de lechermetingen ($\nu = 78 \text{ MHz}$; $H_0 = 2,66 \text{ O}$; $t = 6 \text{ min}$; $p = 90,5 \text{ cm}$). De onderste tabel geldt voor $\nu = 34 \text{ MHz}$ (500 Watt-opstelling). De diëlectrische verliezen zijn geschat en de aldus verkregen A' in $H_c = 0$ is volkomen in overeenstemming met de waarde bij hogere frequentie. $H_0 = 3,7 \text{ O}$; $p = 80 \text{ cm}$; $t = 6 \text{ min}$.

toch als roosterabsorptie moet worden geïnterpreteerd zouden wij bij $H_c = 3200 \text{ \AA}$ een F-waarde van minstens 0,2 moeten aannemen, hetgeen zoals gezegd onwaarschijnlijk moet worden geacht.

Volgens recente aanvullende metingen van F. W. de Vrijer zouden bij 77° voor dit zout γ -waarden van 2,05 resp. 2,73 bij $H_c = 1600 \text{ \AA}$ resp. 3200 \AA gelden. Het verschil hiervan met de γ -waarden in tabel XXIV ligt binnen de waarnemingsnauwkeurigheid. Ook dit wijst er op dat wij hier vermoedelijk met spinabsorptie te doen hebben. Roosterrelaxatie is in het algemeen sterk afhankelijk van T.

Behalve het ongewone γ -verloop is interessant aan deze metingen, dat er voor het eerst paramagnetische relaxatie mee is aangetoond in een glasachtige stof. Teunissen⁸⁾ heeft getracht de oplossingen van paramagnetische zouten in water dispersie te vinden, met negatief resultaat. Relaxatie was tot nu toe slechts met succes bestudeerd aan de kristallijne stof.

De spinrelaxatietijden van $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6 \text{ aq}$ zijn te berekenen met

$$\varrho_0 = 0,56 \cdot 10^{-9} \text{ sec.}$$

en de in tabel XXIV opgegeven γ en δ .

IX - $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ anhydr}$ heeft, zoals het hydraat, een grote negatieve θ . Wij vonden (zie tabel VII) bij twee preparaatjes resp. -27° en -34° ; wij nemen aan dat $\theta = -30^\circ$ en $p = 3,82$ bohrmagnetonen. Schultz⁸⁸⁾ stelde vast, dat de wet van Curie-Weiss niet precies opgaat bij lage temperaturen, daarentegen wel boven 200° K en zowel mejuffrouw Serres⁹⁰⁾ als Schultz berekenen in dat geval $\theta = -16,5^\circ$. Onze θ heeft een iet of wat geforceerde betekenis. Wij berekenen $\chi = 86 \cdot 10^{-6}$ cgs per gram en Schultz vind $\chi = 90 \cdot 10^{-6}$ cgs per gram bij 77° K .

Een bijdrage van de roosterabsorptie kan men wel uitsluiten. In tabel XXV zijn onze lechermetingen dus dadelijk geïnterpreteerd als spinabsorpties. ϱ' blijkt niet noemenswaardig afhankelijk van H_c te zijn. Het halverend H_d -veld is bij deze stof sterker dan bij het hydraat. Wij hebben ons tevreden gesteld met metingen bij één temperatuur en vinden voor de spinrelaxatietijd zonder uitwendig veld

$$\varrho'_0 = 0,53 \cdot 10^{-9} \text{ sec bij } 77^\circ \text{ K.}$$

De drie besproken groene zouten hebben een niet bijzonder grote magnetische verdunning. Niettemin kan b_{magn} niet veel te betekenen hebben. Volgens een suggestie van professor Gorter zullen

TABEL XXV

H_d	0	200	400	800	1600	3200	$\rightarrow \infty$
A_{tot}	62	59	49	38	33	29	26
A'	36	33	23	12	7	3	0
δ	1,00	0,92	0,64	0,33	0,19	0,08	

H_c	0	800	1600	2400	3200
A_{tot}	62	62	61	62	60
A'	36	36	35	36	34
γ	constant 1,00?				

Paramagnetische absorptie in 2,71 gram $Cr_2(SO_4)_3$ anhydr bij 78 MHz.
 $T = 77^\circ K$; $p = 70$ cm; $t = 6$ min; $H_0 = 2,13 \text{ \AA}$.

eerder niet-magnetische wisselwerkingen tussen de chroomionen moeten worden aangezien als een mogelijke oorzaak voor de grote soortelijke warmte van het spinsysteem, zowel als van de afwijkingen van de wet van Curie. Door systematisch onderzoek van magnetisch sterker verdunde groene chromizouten naar de roosterabsorptie kan men wellicht meer te weten komen over de toestand van het Cr-ion in deze omstandigheden.

VI - PARAMAGNETISCHE ABSORPTIE IN ENKELE Cu^{++} -ZOUTEN

Een vijftal zouten hebben wij onderzocht en hiervan $CuSO_4 \cdot 5 aq$ met de meeste aandacht. Men is geneigd te denken, dat met het Cu^{++} -ion voorbeeldige paramagnetische zouten gemaakt moeten kunnen worden. Het baanmoment is erin „vastgevroren” en $S = \frac{1}{2}$, een één-spinner dus: eenvoudiger geval kan men niet bedenken. Anderzijds wordt, zoals bij alle ionen uit de ijzergroep, dit spinmoment gedragen door de buitenste schaal en het is dus zeer waarschijnlijk dat de wisselwerking der momenten in de zouten al heel gauw in het geding komt. Bovendien is het baanmoment niet geheel en al uitgeschakeld en misschien zijn er nog bijzondere eigenschappen van het Cu^{++} -ion, die in enkele koperzouten aanleiding geven tot opvallende anomalieën. Wij noemen in dit verband de nog heersende meningsverschillen over de straal (of zelfs de gedaante)

van het cupriion in diverse verbindingen, zoals blijkt uit een recente polemiek van Goldschmidt en Wells⁹²).

X - $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ aq}$. De kristalstructuur van dit zout is door Beever en Lipson⁹³) bepaald: 4 moleculen van het kristalwater en twee O-ionen van de SO_4 -groep vormen een octeader van min of meer regelmatige vorm, die het cupriion omhult. Het vijfde watermolecule is niet gecoördineerd. De eenheidscel bevat twee cupriionen met octaeders, die verschillend georiënteerd zijn. Hellige⁹⁴) leverde een bijdrage tot het structuuronderzoek door met behulp van de reststralenmethode vast te stellen, dat in eerste benadering met starre complexen van metaal en hydraat mag worden gerekend bij de kristaltrillingen. (In het bijzonder is dit ook het geval bij Cr K- en Al K-aluin). Kopersulfaat, met de ongelijkwaardig gebonden watermoleculen, vertoonde naast de reststraalbanden ook banden van combinatiefrequenties tussen de roostertrillingen en de inwendige trillingen der sulfaatradicaleen.

Wat betreft de thermomagnetische anomalieën⁹⁵) van het zout, t.w.

- a - de betrekkelijk grote negatieve θ -waarde in poeders volgens Reekie⁹⁶) en De Haas en Gorter⁹⁷),
- b - de anisotropie van C en θ volgens Krishnan en Mookherji⁹⁸),
- c - de grote soortelijke warmte van het spinsysteem met een maximum bij ca 1° K , volgens Ashmead⁹⁹) en Duyckaerts¹⁰⁰),

hiervan is b in een publicatie van Polder¹⁰¹) gedeeltelijk verklaard; a en c blijven een probleem. De proeven over paramagnetische dispersie en absorptie stellen ons bij dit zout voor nieuwe problemen.

Aanvankelijk hebben wij er slechts metingen aan verricht bij frequenties tot 11 MHz. Ons bleek daarna, dat uit het verkregen waarnemingsmateriaal zelfs niet bij benadering tot q resp. q'_0 waarden kon worden besloten, noch een b/C waarde kon worden bepaald. Wel konden wij zien dat q hoogstens van de orde grootte $0,05 \cdot 10^{-6} \text{ sec}$ kon zijn en onmogelijk als een constante t.o.v. H_c beschouwd mocht worden, indien tenminste (68) geldig mocht worden verondersteld. Vervolgens werd met de 500 Watt-opstelling de absorptie bij hogere ν gemeten. De verwarmingen waren daarbij

echter niet zo groot als wij wel wensten met het oog op de meetnauwkeurigheid en b/C is niet met zeer grote zekerheid op te geven. Niettemin is het mogelijk gebleken, althans bij de hogere veldsterkten $H_c \varrho$ behoorlijk vast te leggen.

Daar ϱ en ϱ'_0 betrekkelijk dicht bijeen liggen zijn de effecten van rooster- en spinabsorptie moeilijk te ontwarren en kan men het eerste niet discuten zonder enige kennis van het tweede. Op grond van vele metingen bij verschillende lage frequenties kunnen wij opgeven (zie tabel XXVII en XXVIII):

$$\varrho'_0 = 4,2 \cdot 10^{-9} \text{ sec bij } 77^\circ \text{ K.}$$

$$\varrho'_0 = 4,1 \cdot 10^{-9} \text{ sec bij } 90^\circ \text{ K.}$$

In tabel XXVI geven wij voor elke frequentie de verhoudingen der absorpties bij de verschillende veldsterkten H_c tot de absorptie bij $H_c = 0$ op [dit heeft het voordeel, dat wij geen verwrongen beeld geven van de meetnauwkeurigheid der metingen bij hogere ν ; vergelijk discussiemethode C in III, 1]. Het is ons nu helaas niet mogen gelukken hiernaast berekende waarden te zetten, welke in redelijke overeenstemming met de experimentele zouden zijn en tevens berekend onder de veronderstelling $\gamma = 1$ in ons meetgebied. Wij zouden immers een dergelijke veronderstelling, hoewel niet geheel van willekeur vrij, toch gerechtvaardigd achten op grond van de algemene ervaring met andere zouten. Nu komt onze discussie op iets losscher te staan en wij geven haar dan ook onder voorbehoud, in de hoop dat men t.z.t. nauwkeuriger resultaten zal kunnen verkrijgen bij de temperaturen van vloeibare waterstof. Metingen daarbij zijn zeer gewenst.

De getabelleerde verhoudingen B moeten voldoen aan

$$B = \gamma (1 - F) + F \frac{\varrho}{\varrho'_0} \cdot \frac{1}{1 + \varrho^2 \nu^2}$$

als de frequentie niet te hoog is. Bij $H_c = 3200 \text{ \AA}$ resp 4000 \AA ligt ϱ zeer goed vast op de experimentele B. Het is duidelijk, dat we uit B ($\nu \rightarrow 0$) vervolgens enig idee kunnen krijgen omtrent γ en F. B ($\nu \rightarrow \infty$) is daartoe niet geschikt om aanstonds te noemen redenen. Wanneer al te extreme γ -waarden worden uitgesloten verkrijgen wij een goede en plausibele aanpassing met $b/C = 20 \cdot 10^6 \text{ \AA}^2$, $\gamma = 1,50$ voor $H_c \geq 800 \text{ \AA}$ in ons meetgebied, en de in de tabel gegeven ϱ . Er moet echter met nadruk op gewezen worden

TABEL XXVI

$\nu \cdot 10^{-6}$	3,16		6,85		9,05		10,8		20,0		26,0		33,0		40,0		$\varrho \cdot 10^8$	F
H_c	exp	ber	exp	ber	exp	ber	exp	ber	exp	ber	exp	ber	exp	ber	exp	ber		
800	1,5		1,4		1,5		1,6		1,3		1,5		1,5		1,5			0,03
	1,5		1,5		1,6		1,5		1,6		1,3		1,4		1,4			
1600	2,1		2,0		2,1		2,3		1,8		1,9		1,7		1,6			0,11
	1,9		2,0		2,2		2,1		2,3		1,8		1,6		1,7			
2400	3,4		2,7		2,9		3,0		2,4		2,5		1,9		1,9			0,22 ⁵
	2,6	2,9	3,1	2,8	2,8	2,7	2,7	2,4	2,4	2,2	2,4	1,9	1,9	1,7	1,8	3,3		
3200	4,4		3,4		3,6		3,8		2,7		2,7		2,1		1,9			0,34
	3,7	3,8	3,8	3,6	3,5	3,4	3,4	2,9	2,7	2,5	2,1	2,1	1,9	1,9	3,5			
4000	5,6		4,2		4,4		4,2		3,1		3,0		2,0		1,9			0,45
	4,6	4,8	4,5	4,5	4,3	4,2	3,3	3,3	2,7	2,7	2,2	2,2	1,9	3,7				

Experimentele en berekende B-waarden voor $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ aq}$.

De F-waarden zijn berekend met $b/C = 20 \cdot 10^6 \text{ } \varnothing^2$; $\gamma = 1.50$.

Bij de laagste veldsterkten H_c zijn geen berekende B's gegeven, daar in het geheel niet kan worden bepaald waar de critieke frequenties der debyefuncties dan liggen; iedere niet te grote ϱ met bijpassende γ zou voldoen. De tabel geldt zowel voor 77° K als voor 90° K , de experimentele B's zijn onder elkaar afgedrukt (77° boven).

dat er nog een tamelijk grote speling mogelijk is, al naar gelang van de grens die men aan de variaties van γ met H_c stelt. Het moet echter uitgesloten geacht worden dat b/C veel kleiner dan $10^7 \text{ } \varnothing^2$ is. Overigens zou men op grond van de metingen ook F-waarden kunnen aannemen die in het geheel niet voldoen aan de formule (68).

Intussen zijn alle „geoorloofde” experimentele b/C -waarden van $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ aq}$ altijd nog onverenigbaar met formule (24), die $0,09 \cdot 10^6 \text{ } \varnothing^2$ zou opleveren. Opvallend is, dat ook koperammoniumsulfaat blijkens dispersie-⁹⁾ en absorptiemetingen¹³⁾ een extra soortelijke warmte van het spinsysteem moet hebben. Het is zeer moei-

lijk om de reeds genoemde piek in de soortelijke warmte bij 1°K , welke Ashmead en Duyckaerts maten, hiermee in bevredigend verband te brengen. Relaxatiemetingen in het heliumgebied kunnen misschien meer licht werpen op dit vraagstuk; misschien hangt ook de betrekkelijk grote waarde van ϱ'_0 er mee samen.

Biedt het kopersulfaat ons een interessant geval van rooster-

TABEL XXVII

$\nu \cdot 10^{-6}$	H_d	0	25	50	75	100	150	250	500	1250	$\rightarrow \infty$
6,35	A_{tot}	67	50	38	29	24	19	9	7	7	6
	A'_{exp}	61	44	32	23	18	13	3	1	1	
	A'_{ber}	64	50	32	23	16	9				
9,04	A_{tot}	144	121	79	64	48	32	21	16	13	14
	A'_{exp}	130	107	65	50	34	18	7			
	A'_{ber}	130	102	65	47	33	18				
10,7	A_{tot}	208	163	112	83	63	44	21	20	—	21
	A'_{exp}	187	142	91	62	42	23				
	A'_{ber}	183	144	92	66	46	25				
	δ	1,00	0,79	0,50	0,36	0,25	0,14				

Dwarsveldabsorptie in 3,75 gram $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ aq}$. $T = 77^\circ \text{K}$, $p = 78 \text{ cm}$, $t = 6 \text{ min}$; $H_0 = 28,5 \text{ \AA}$.

TABEL XXVIII

$\nu \cdot 10^{-6}$	H_d	0	25	50	75	100	150	250	500	$\rightarrow \infty$
6,38	A_{tot}	48	37	27	20	18	12	7	—	7
	A'_{exp}	41	30	20	13	11	5			
	A'_{ber}	45	35	22	16	11	6			
9,0	A_{tot}	98	79	61	43	33	20	15	16	12
	A'_{exp}	86	67	49	31	21	8			
	A'_{ber}	89	70	45	32	22	12			
10,7	A_{tot}	123	104	89	62	36	25	—	12	9
	A'_{exp}	116	95	80	53	27	16			
	A'_{ber}	125	99	63	45	31	17			
	δ	1,00	0,79	0,50	0,36	0,25	0,14			

Dwarsveldabsorptie in 3,75 gram $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ aq}$ bij 90°K . $p = 90 \text{ cm}$, $t = 6 \text{ min}$; $H_0 = 28,5 \text{ \AA}$.

absorptie, niet minder interessant is de spinabsorptie. Deze is eveneens in het gehele frequentiegebied onderzocht en de resultaten zijn vermeld in de tabellen XXVII t/m XXX. De spinabsorptie bleek vrijwel quadratisch met ν toe te nemen; er is een tamelijk goede aanpassing van de meetpunten aan één functie δ , hoewel bij 90° K 10,7 MHz toch nog pover. Merkwaardig is nu de afwijking van δ

TABEL XXIX

$\nu \cdot 10^{-6}$	H_d	0	25	50	75	100	150	250	500	1000	$\rightarrow \infty$
20,0	A_{tot}	32	24	19	15	12	10	5		5	5
	A'_{exp}	27	19	14	10	7	5				
	A'_{ber}	27	21	13	10	7	4				
40,0	A_{tot}	37	30	24	18	13	10	9	6	5	6
	A'_{exp}	31	24	18	12	7	4				
	A'_{ber}	32	25	16	12	8	4				
	δ	1,00	0,79	0,50	0,36	0,25	0,14				

Contrôle op δ van $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ aq}$ bij 90° K en hogere frequenties.
Verdere meetgegevens irrelevant.

TABEL XXX

	H_d	0	25	50	100	200	400	1200	3200	$\rightarrow \infty$
77°	A_{tot}	78							18	18
	A'_{exp}	60								
90°	A_{tot}	51	51	45	27	20	16	15		15
	A'_{exp}	36	36	30	12	5	1			
	δ	1,00	1,00	0,83	0,33	0,13				

	H_c	0	25	50	75	100	150	200	400	800	3200
77°	A_{tot}	81	74	70	74	80	79		84		
	A'_{exp}	60	53	49	53	59	58		63		
90°	A_{tot}	55	51	48		50		54	57	57	57
	A'_{exp}	36	32	29		31		35	38	38	38

Absorptie bij 78 MHz in $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ aq}$. $H_o = 2,66 \text{ \AA}$. Bij 90° was $p = 66,5 \text{ cm}$ en $t = 6 \text{ min}$; bij 77° was $p = 90 \text{ cm}$ en $t = 5 \text{ min}$.

bij 78 MHz, en dit is des te merkwaardiger, daar ook een andere ρ'_0 gevonden wordt bij die frequentie:

$$\rho'_0 = 3,3 \cdot 10^{-9} \text{ sec bij } 77^\circ, 78 \text{ MHz.}$$

$$\rho'_0 = 3,5 \cdot 10^{-9} \text{ sec bij } 90^\circ, 78 \text{ MHz.}$$

Wij komen dus tot de conclusie dat $S = 0,82$ bij die frequentie; vergelijk (121). De metingen bij 40 MHz (tabel XXIX) wijzen overigens ook al op een invloed van ν op δ .

De lechermetingen in H_c laten wij voor wat ze zijn. Het lijkt ons te gewaagd om hen nader te bespreken omdat wij met onze meetfrequentie hier de reciproke spinrelaxatietijd reeds aardig zijn genaderd en wij hoegenaamd niets weten van wat ons dan te wachten staat. Zoals reeds eerder gezegd is uitbreiding van het relaxatieonderzoek naar kortere golven de aangewezen weg. Opvallend is nog de kleine „dip” in A'_{exp} bij ca 50 \AA . Het is niet uitgesloten dat deze veroorzaakt is door een onvolkomenheid in de opstelling, waardoor H_c niet helemaal evenwijdig H_0 georiënteerd is geweest.

Toen wij deze experimenten aan het kopersulfaat hadden beëindigd kwamen wij op de gedachte om ook nog eens A als functie van H_0 te onderzoeken bij $H_c = H_d = 0$, en wel in verband met het feit dat kleine constante velden de absorptie reeds flink bleken te kunnen beïnvloeden. Wij waren in de gelegenheid wisselvelden van dezelfde orde van sterkte op te wekken; weliswaar bij lage frequenties, maar niettemin voldoende om er een behoorlijk meetbare temperatuursverhoging mee te verkrijgen, mede dank zij de abnormaal grote ρ'_0 .

Binnen de grenzen der waarnemingsnauwkeurigheid was geen afwijking van de in H_0 kwadratische betrekking (44) vast te stellen.

Oriënterende proeven met een tweede preparaat (Xb) brachten ons geen nieuwe dingen.

Vervolgens werd overgegaan op

XI - CuSO_4 anhydr. Evenals de andere, nog te bespreken cupriverbindingen werd dit alleen bij 78 MHz onderzocht. Roosterrelaxatie mag bij deze stof uitgesloten worden geacht. De Haas en Gorter¹⁰²⁾ maten $\theta = -77,5^\circ$. Schultz⁸⁸⁾ vond, evenals de genoemde auteurs, dat de stof remanenties vertoont in het

waterstofgebied; de wet van Curie-Weiss wordt niet bevredigd.

De metingen vindt men in tabel XXXI vermeld. γ blijkt in eerste benadering constant te zijn binnen ons meetgebied. δ is bij het anhydrische zout een geheel andere functie geworden dan bij het hydraat. Het halverende dwarsveld is 380 \AA , dat is ruwweg een factor 7 groter dan bij preparaat X.

$$\rho'_0 = 0,40 \cdot 10^{-9} \text{ sec bij } 77^\circ \text{ K}$$

$$\rho'_0 = 0,40 \cdot 10^{-9} \text{ sec bij } 90^\circ \text{ K.}$$

TABEL XXXI

	H_d	0	25	100	500	1000	2000	3200	$\rightarrow \infty$
77°	A_{tot}	41	41	37	30	26	23	22	22
	A'_{exp}	19	19	15	8	4	1	0	0
	δ	1,00	1,00	0,80	0,42	0,18	0,05		

	H_c	0	75	150	200	500	1000	2000	3200
77°	A_{tot}	38			39	42	41	37	38
	A'_{exp}	19			20	23	22	18	19
90°	A_{tot}	29	30	30			27		29
	A'_{exp}	11	12	12			9		11
	γ	constant 1,0?							

Spinabsorptie in CuSO_4 anhydr.

$g = 4,13$ gram zout; $H_0 = 2,66 \text{ \AA}$; $t = 6$ min; $p = 76$ cm.

Het leek ons goed om nog enige kristalwaterhoudende cuprizouten te onderzoeken, in het bijzonder met het oog op een eventueel aan $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ aq}$ analoog gedrag in dwarsvelden H_d .

XII - $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ aq}$ was reeds door Dijkstra c.s.¹³⁾ nagegaan tot bij ca 10 MHz. Dijkstra kon de roosterrelaxatie ervan heel goed interpreteren met $b/C = 0,14 \cdot 10^6 \text{ \AA}^2$ en roosterrelaxatietijden, die (75) kunnen bevredigen.

Dijkstra was ook in staat om met redelijke nauwkeurigheid de spinabsorptie als functie van H_c te bepalen. Het was ons dan

ook niet te doen om deze bepalingen te herhalen bij hogere frequenties, al zou dit op zich zelf nuttig zijn geweest. Wij maten daarentegen A' als functie van H_d , en wel bij 78 MHz en 77° K. Zie tabel XXXII. Het resultaat was o.a. een halverend dwarsveld van 85 \AA . Wij berekenen voor de spinrelaxatietijd:

$$\rho'_0 = 5,7 \cdot 10^{-9} \text{ sec bij } 77^\circ.$$

TABEL XXXII

H_c	0	50	100	150	300	3200	$\rightarrow \infty$
A_{tot}	43	36	31	26	23	22	22
A'_{exp}	21	14	9	4	1	0	0
δ	1,00	0,67	0,43	0,19	0,05		

Spinabs. in $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ aq}$. $T = 77^\circ$. $g = 3,05$ gram; $\nu = 78$ MHz; $p = 69$ cm; $H_0 = 2,16 \text{ \AA}$; $t = 6$ min.

Onze calorisch berekende ρ'_0 stemt overeen met de calorisch berekende uit de metingen van Dijkstra c.s. Het verschil met de waarde, die door vergelijking met de roosterrelaxatietijd werd verkregen, is zeer groot.

XIII - $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{ aq}$ is magnetisch betrekkelijk geconcentreerd. Wij vonden $\theta = -5^\circ$, terwijl tussen 195° en 347° gevonden wordt $\theta = -25^\circ$. Deze feiten doen ons aannemen dat b/C te groot is om roosterabsorbtie merkbaar te doen zijn. Tabel XXXIII geeft onze lechermetingen aan 3,19 gr zout.

Het algemene aspect van γ en δ is zoals bij X en XII. Wij vinden

$$\rho'_0 = 5,7 \cdot 10^{-9} \text{ sec bij } 77^\circ$$

$$\rho'_0 = 6,5 \cdot 10^{-9} \text{ sec bij } 90^\circ.$$

Wij moeten hierbij opmerken, dat wij helaas verzuimd hebben de warmtecapaciteit van het prep. bij 77° te meten. Het is evenwel plausibel om hiervoor aan te nemen $0,50 \text{ cal gr}^{-1}$ als de waarde bij 90° $0,59 \text{ cal gr}^{-1}$ bedraagt.

Ook aan $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{ aq}$ hebben wij getoetst of de absorptie wel een kwadratische functie is van H_0 . Bij $\nu = 1,14$ MHz (grote oscillatoropstelling) was er geen afwijking te vinden. H_0 was maximaal 62 \AA bij deze proef.

XIV - $\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6 \text{ aq}$. Het zout kan volgens Broer⁹⁾

TABEL XXXIII

	H_d	0	50	75	100	150	200	400	1600	3200	$\rightarrow \infty$
77°	A_{tot}	105		56						16	16
	A'_{exp}	89		40						0	0
	A'_{ber}	89		40							
90°	A_{tot}	115	99	67	43	31	27	25	24	24	24
	A'_{exp}	91	75	43	19	7	3	1	0	0	0
	A'_{ber}	91	75	42	19	7	3	1			
	δ	1,00	0,83	0,45	0,21	0,08	0,03	0,01			

	H_c	0	75	100	150	400	800	1600	2400	3200
77°	A_{tot}	106		ca. 105						99
	A'_{exp}	89		ca. 88						82
90°	A_{tot}	107	108		104	108	107	107	108	111
	A'_{exp}	91	92		88	92	91	91	92	95
	γ	γ vrijwel constant 1,00								

Spinabs. in $CuCl_2 \cdot 2 aq$ bij 78 MHz. $p = 72$ cm bij beide temp. $g = 3,19$ gram; $t = 6$ min; bij 77° was $H_O = 2,16 \text{ \AA}$ en bij 90° was $H_O = 2,66 \text{ \AA}$.

TABEL XXXIV

$H_d (\text{\AA})$	0	50	100	150	200	3200	$\rightarrow \infty$
A_{tot}	64	60	44	41	38	36	36
A'_{exp}	28	24	8	5	2	0	0
δ	1,00	0,86	0,29	0,18	0,07	0,00	

$H_c (\text{\AA})$	0	75	400	3200			
A_{tot}	61	61	61	60			
A'_{exp}	28	28	28	27			
γ	γ constant = 1,00						

Spinabs. in koperbromaat bij 90° K. $H_O = 2,16 \text{ \AA}$; $t = 6$ min; $p = 84$ cm; $\nu = 78$ MHz.

geen roosterrelaxatie vertonen wegens te hoge symmetrie van het kristalveld. Er is door ons gemeten in H_c en H_d , bij 90° K en 78

MHz, zoals tabel XXXIV laat zien. De resultaten zijn geïnterpreteerd met

$$\rho'_0 = 7,1 \cdot 10^{-9} \text{ sec.}$$

terwijl γ vrijwel gelijk blijft aan 1 in ons meetgebied en δ op een halverend veld van 73 \AA wijst. Het preparaat bevatte 2,49 gram zout.

VII - PARAMAGNETISCHE ABSORPTIE IN NOG ENKELE ANDERE ZOUTEN

XV - $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8 \text{ aq.}$ is door Gorter, De Vrijer en Volger¹⁰³⁾ onderzocht tot bij 10 MHz. Hun resultaten geven wij niet in extenso weer, maar wij vermelden dat $b/C = 3,9 \cdot 10^6 \text{ \AA}^2$,

en bij 77° K was $p = 0,27$, $\rho_0 = 1,05 \cdot 10^{-6} \text{ sec.}$

bij 90° K was $p = 0,31$, $\rho_0 = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ sec.}$

[Broer's dispersiemetingen gaven iets andere roosterrelaxatietijden en dezelfde b/C]. De in ¹⁰³⁾ verkregen gegevens over de spinabsorptie hebben wij nog geverifieerd bij hogere frequentie, daarbij gebruik makend van de zojuist vermelde getallen. Het blijkt, dat wij geen correctie voor roosterabsorbtie behoeven aan te brengen. Tabel XXXV verenigt onze resultaten. Zij zijn zeer wel in overeenstemming met ¹⁰³⁾. Het prep. bevatte 0,55 gr zout. Wij wijzen er op dat de γ en δ waarden niet zeer nauwkeurig zijn met het oog op de onzekerheid in de niet-magnetische verwarming. Voor ρ'_0 berekenen wij $0,36 \cdot 10^{-9}$ bij 77° K en hetzelfde bij 90°, terwijl vroeger bij lagere frequenties $0,3 \cdot 10^{-9}$ werd gevonden. De susceptibiliteit van het zout berekenden wij uit het aantal bohrmagnetonen ($p = 7,95$).

Tenslotte trachtten wij nog spinabsorptie vast te stellen in twee zouten, waarvan de paramagnetische ionen een even aantal electronen hebben. Overeenkomstig de verwachting is dit niet gelukt.

XVI - $NiSO_4 \cdot 7 \text{ aq.}$ Wij konden geen verschil in temperatuursverhoging waarnemen als wij, onder overigens gelijke omstandigheden, geen dan wel een zeer groot veld H_d (3200 \AA) superponeerden op H_0 . De gemeten absorptie is dus vermoedelijk van niet-magnetische oorsprong geweest. Uit onze metingen volgt dan

$$\rho'_0 < 2 \cdot 10^{-11} \text{ sec.}$$

TABEL XXXV

	H ^d	0	400	800	1600	2400	3200	→ ∞
77°	A _{tot}	58	56	53	49	46	44	38
	A' _{exp}	20	18	15	11	8	6	0
	A' _{ber}	20	18	15	10	8	6	
90°	A _{tot}	47	46	43	39	37	36	32
	A' _{exp}	15	14	11	7	5	4	0
	A' _{ber}	15	14	11	8	6	4	
	δ	1,00	0,91	0,75	0,51	0,4	0,3	

	H _c	0	400	800	1200	1600	2400	3200
77°	A _{tot}	52	51	48	44	41	38	37
	A' _{exp}	20	19	16	12	9	6	5
	A' _{ber}	20	19	15	11	9	6	4
90°	A _{tot}	43	42	37	36	34	33	34
	A' _{exp}	15	14	9	8	6	5	6
	A' _{ber}	15	14	11	8	7	5	3
	γ	1,00	1,00	0,88	0,77	0,75	0,75	
	F	0,00	0,04	0,14	0,27	0,40	0,60	0,72

Spinabsorptie in 0,55 gram Gd₂ (SO₄)₃ · 8 aq bij 78 MHz. t = 6 min; H₀ = 2,66 Ø; bij 90° was p = 78 cm bij 77° was p = 68 cm.

De roosterabsorptie is door D i j k s t r a c. s. ¹⁰⁴) onderzocht. Het is evenwel zeer moeilijk, de betreffende constanten voor dit zout af te leiden uit meetgegevens bij lage frequenties. Het onderzoek wordt door D e V r i j e r voortgezet. Een interessant gegeven bij het probleem der roosterrelaxatie aan deze stof vormt overigens nog de meting der soortelijke warmte bij lage temperaturen door S t o u t en G i a u q u e ¹⁰⁵). Deze auteurs vonden een maximum ter grootte van 1,2 cal graad⁻¹ mol⁻¹ bij 1,8° K. Het zout vertoont blijkbaar een soortgelijke anomalie als CuSO₄ · 5 aq. Dit maximum in de soortelijke warmte is onverenigbaar met de experimentele b/C waarden als men de geldigheid der 1/T² wet aanneemt.

XVII - Fe (NH₄)₂ (SO₄)₂ · 6 aq. Ook van dit zout was het moeilijk om ρ'₀ te bepalen. Wij kunnen concluderen dat.

$$\rho'_0 < 1.5 \cdot 10^{-11} \text{ sec}$$

moet zijn. Bij aanzetten van $H_c = 4000 \text{ O}$ was geen noemenswaardige toename van de verwarming te bemerken. De roosterrelaxatie is blijkbaar te gering. $F_\rho < 10^{-11} \text{ sec}$. Dit is in overeenstemming met de ervaring van Du Pré¹²⁾, die bij heliumtemperaturen tot in $H_c = 5500 \text{ O}$ geen effect vond. De stof voldoet aan de wet van Curie-Weiss met $\theta = -3^\circ$. Het is dus zeer wel mogelijk, dat b te groot is om voldoende grote F-factoren te verkrijgen in de bereikbare veldsterkten H_c .

IX - SAMENVATTING DER RESULTATEN AANGAANDE DE SPIN-RELAXATIE

Het karakter van ons onderzoek wordt hoofdzakelijk bepaald door de metingen bij 78 MHz, die ons vrijwel zonder moeilijkheden de gegevens voor de spinrelaxatie opleverden. Het lijkt ons nuttig, onze beschouwingen af te sluiten met een overzicht van de op dit punt bereikte resultaten. Om deze globaal te overzien geven wij in tabel XXXVI van de verschillende zouten de gevonden ρ'_0 en de gevonden halverende dwarsveldsterkte H_d . De laatste willen wij H^*_i noemen. H^*_i is een maat voor de snelheid der monotone daling van de factor δ als functie van H_c .

Daar ρ'_0 als regel onafhankelijk van T werd bevonden is slechts één (gemiddelde) waarde afgedrukt. Voorts tabelleren wij H_i , het inwendige magnetische veld, gedefinieerd door (25). Wij houden echter geen rekening met de bijzondere hoedanigheden van de verschillende kristalroosters en nemen voor de factor van Van Vleck steeds $15 n^2$ (zie pg. 20); H_i is dus omgekeerd evenredig met het equivalent volume der verbindingen verondersteld.

Voor enkele zouten zijn in de tabel ook de, met Broer's formules en in overleg met Dr Broer berekende ρ'_0 opgegeven. De getallen verschillen een factor 2 met de destijds gepubliceerde¹⁰⁶⁾. Voor de Cr-zouten is met een trigonaal, voor de andere met een kubisch kristalveld gerekend. Bij de anhydrische zouten hebben wij geen theoretische ρ'_0 gezet daar het ons niet goed mogelijk is iets anders over het veld te zeggen. Bij de koperzouten is er geen elektrische splitsing zodat wij uit de berekende H_i onmiddellijk ρ'_0 zouden moeten kunnen afleiden, maar behalve bij het meest verdunde en het meest geconcentreerde koperzout blijkt er in het

TABEL XXXVI

	$\rho'_{\circ} \cdot 10^9 \text{ sec}$	$H_i^* (\text{\AA})$	$\rho'_{\circ} \cdot 10^9 \text{ sec}$ theoretisch	$H_i (\text{\AA})$	Mol. vol. (cm^3)
Fe $(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ aq}$	0,73 0,63	870	0,5	450	281
Fe $(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \text{ anhydr}$	0,85	280		1180	108
Mn $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ aq}$	0,79	800	0,4	590	215
Mn $\text{SO}_4 \cdot 4 \text{ aq}$	0,40	1200	0,2	1200	106
Mn $\text{SO}_4 \text{ anhydr}$	0,60	390		2700	47
Cr K $(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ aq}$	1,60	870	0,9	310	273
Cr K $(\text{SO}_4)_2 \text{ anhydr}$	0,98	350		790	106
Cr ₂ $(\text{SO}_4)_3 \cdot 6 \text{ aq}$	0,56	480	0,4	710	119
Cr ₂ $(\text{SO}_4)_3 \text{ anhydr}$	0,53	540		1300	65
Cu $\text{SO}_4 \cdot 5 \text{ aq}$	4,2	50	1,5	370	110
Cu $\text{SO}_4 \text{ anhydr}$	0,40	380	0,6	910	45
CuCl ₂ $\cdot 2 \text{ aq}$	6,0	72	0,9	590	70
Cu $(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ aq}$	5,7	85	2,8	200	206
Cu $(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6 \text{ aq}$	7,1	75	2,2	250	165
Gd ₂ $(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{ aq}$	0,36	1600	0,13	1380	124

geheel geen aanpassing aan de experimentele ρ'_{\circ} te zijn. De zouten hebben betrekkelijk ver uiteenlopende moleculaire volumina. De gehydrateerde zouten geven, afgezien van de koperzouten, nog de beste overeenstemming tussen theorie en praktijk. Maar toch verschillen deze, blijkens onze tabel, altijd nog ruwweg een factor 2. Wij herinneren verder aan de bij $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ aq}$ gevonden afwijking van de kwadratische afhankelijkheid der absorptie t.o.v. de frequentie bij de lechermetingen (78 MHz), die begrepen konden worden als gevolg van het naderen van een piek in het absorptiespectrum.

Wat betreft het algemene karakter der δ -functies kan men opmerken dat $\delta (H_i)$, zoals reeds in I. 5 werd aangeroerd, reeds flink van 1,00 verschillend moet zijn. Het blijkt ons nu dat inderdaad H van dezelfde orde grootte als H_i^* is bij die gehydrateerde zouten, waarin H_i niet te groot is, zoals de tabel laat zien. Ruwweg kan men zeggen dat $H_i = 0,6 H_i^*$. Geenszins gaat dit echter op bij de magnetisch minder verdunde, anhydrische verbindingen, en vooral niet bij de koperzouten, waar H_i namelijk vele malen groter is dan H_i^* . Ook het merkwaardige $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6 \text{ aq}$ vertoont deze

eigenschap. Laten wij de anomalie der koperzouten even buiten beschouwing — terloops herinneren wij echter ook aan de moeilijkheden bij de interpretatie van de roosterrelaxatie dier zouten — dan blijken dus juist de verbindingen, welke de wet van Curie zeer goed benaderen en roosterrelaxatie vertonen, een regelmatig gedrag binnen het kader van Broer's theorie voor de spinabsorptie te hebben. Men is geneigd te veronderstellen dat H_1 in de geconcentreerde zouten een lagere waarde heeft dan men op grond van (25) berekent. Ook de gevonden ρ'_0 zouden hierop kunnen wijzen, hoewel bij het CuSO_4 anhydr, dat een heel aparte plaats inneemt, zeer zeker niet. Een andere verklaring voor het falen van Broer's theorie in deze gevallen is misschien gelegen in het feit dat de magnetische wisselwerkingen te sterk zijn of vergezeld gaan van sterke plaatsruilwisselwerkingen, zodat de theorie geen toepassing vindt. Vele zouten hebben ook opvallende anomalieën in de soortelijke warmte bij lage temperaturen (vergelijk CuSO_4 anhydr. ³⁶). Voor wat de koperzouten aangaat memoreren wij voorts de betrekkelijk grote bijdrage van het baanmoment tot de susceptibiliteit ($p_{\text{exp}} = 1,9$). Wij zijn niet in staat meer dan onze meetresultaten te bieden.

Voorts moeten wij bekennen geen verklaring te weten voor onze algemene ervaring dat γ (H_c) bij de zouten in eerste benadering gelijk aan 1 blijft. Dit lijkt in flagrante tegenspraak met Broer's theorie. Vergelijk I . 5. De sterke toename van γ met H_c bij het $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6 \text{ aq}$, een glasachtige stof, is eveneens een opvallende merkwaardigheid. Deze dingen blijven een open vraag en het is zeer te hopen dat verdere onderzoekingen uitkomst zullen brengen. Zowel experimentele om uit te maken hoe de spinabsorptie in andere anhydrische zouten (eventueel oxiden) is, als theoretische om de inzichten aangaande de spinabsorptie als functie van gesuperponeerde evenwijdige velden H_c te verbeteren of aan te vullen.

SUMMARY

This thesis deals with the problem of relaxation of the magnetic moment in some paramagnetic salts. In the first chapter a survey is given of the theory of static susceptibilities and specific heats of paramagnetics at low temperatures, and then the two mechanisms which enable the magnetic moment to get its proper static value are treated. The treatment has a summarizing character. Chief attention is given to the spin-spin interaction of paramagnetic ions, as the other mechanism, spin-lattice interaction, is of secondary importance for the discussion of experimental results presented in the last chapter. Reviewing a theory of Broer, it is made clear that relaxation due to (small) spin-spin interaction takes only a few milliardths of a second (10^{-9} sec), whereas the transition probability of the exchange of energy between the paramagnetic ions and the crystal lattice oscillations causes relaxation times of say 10^{-6} sec at liquid air temperatures.

In the second chapter some experimental details are described, mainly of a caloric method for determining relaxation times from the high-frequency energy which, due to relaxation of the magnetic moment, is converted into heat in the investigated salts under various differing conditions (temperature, frequencies from 0.1 to 78 MHz, superposed constant magnetic field). Furthermore a balance for static susceptibility measurements and a very simple low frequency induction method for specific heat measurements are described.

The third chapter gives the experimental results. For some salts the θ -value in the Weiss-Curie law as well as the magneton number of the paramagnetic ions in it are determined and compared with theory. The paramagnetic absorption in some twelve hydrated and anhydrous salts of Fe^{+++} , Mn^{++} , Cr^{+++} , Cu^{++} and Gd^{+++} is measured and explained in terms either of the Broer theory for the spinrelaxation or of the Gorter-Kronig-Van Vleck theory for the lattice relaxation. Copper salts appeared to behave somewhat peculiarly in both respects. An extension of the theory for spinabsorption is wanted in the case of anhydrous salts.

LITTERATUUR

- 1 - P. Ehrenfest, Z. Physik. 5, 35 (1921).
- 2 - P. Ehrenfest, Verslag. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam. 29, 793 (1920). Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden. 44b.
- 3 - Breit en Kamerlingh Onnes, Proc. Acad. Sci. Amsterdam. 24, 840 (1923). Comm. Leiden. 168c.
- 4 - Belz, Phil. Mag. 44, 479 (1922).
- 5 - Falkenberg, Z. Physik. 5, 70 (1921).
- 6 - Kürti, Rollin & Simon, Physica 3, 266 (1936).
- 7 - Brons, diss. Groningen 1938.
- 8 - Teunissen, diss. Groningen 1939.
- 9 - Broer, diss. Amsterdam 1945.
- 10 - Starr, Phys. Rev. 60, 244 (1941).
- 11 - Hartshorn, J. Sc. Instr. 2, 145 (1925).
- 12 - Du Pré, diss. Leiden 1940.
- 13 - Dijkstra, diss. Amsterdam 1943.
- 14 - Kürti, Lainé & Simon, C. R. 204, 675 en 754 (1937).
- 15 - Mac Dougall & Giaugue, J. Am. Chem. Soc., 58, 1032 (1936). idem 57, 1175 (1935).
- 16 - Gorter, Physica 3, 503 (1936). Comm. Leiden 241e.
- 17 - Cooke & Hull, Proc. Roy. Soc. London 162, 404 (1937).
- 18 - Waller, Z. Physik 79, 370 (1932).
- 19 - Heitler & Teller, Proc. Roy. Soc. London A, 155, 629 (1936).
- 20 - Gorter & de Laer Kronig, Physica 6, 290 (1936).
- 21 - Shire & Allen, Proc. Cambr. Phil. Soc. 34, 301 (1938).
- 22 - Compton, J. Franklin Inst. 192, 145 (1921).
- 23 - Klemm, Magnetochemie, Leipzig 1936.
- 24 - Lipson & Beevers, Proc. Roy. Soc. London (A) 148, 664 (1935). idem, 151, 347 (1935).
- 25 - Broer, Physica in druk 1946.
- 26 - Bethe, Ann. Physik, 3, 133 (1929).
- 27 - v/d Handel, diss. Leiden, 1940.
- 28 - Van Vleck, Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford 1932.
- 29 - Gorter, Arch. du Musée Teyler (III) 7, 183 (1932).
- 30 - Gorter, Paramagnetic Relaxation, in druk.
- 31 - Long & Degraf, J. Am. Chem. Soc. 64, 1346 (1942).

- 32 - Simon, *Erg. exakt. Wissensch.* **9**, 222 (1929).
 33 - Van Vleck, *J. Chem. Phys.* **5**, 320 (1937).
 34 - Waller, *Z. Phys.* **104**, 132 (1937).
 35 - Fowler, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **151**, 1 (1935).
 36 - Stout, *Journ. Chem. Phys.* **9**, 285 (1941).
 37 - Stout & Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1535 (1942).
 38 - Kelley & Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1264 (1943).
 39 - A. J. Brons, diss. Groningen, 1940.
 40 - Stephenson & Hooley, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1397 (1941).
 41 - De Haas-Lorentz, *Hoofdwetten der Thermodynamica*. Den Haag, 1937.
 42 - Broer, *Physica*, **10**, 801 (1943).
 43 - Kronig & Bouwkamp, *Physica* **5**, 521 (1938).
 44 - Kramers, *Physica*, **1**, 183 (1934).
 45 - Casimir & Du Pré, *Physica* **5**, 507 (1938).
 46 - Gorter & Kronig, *Physica* **3**, 1009 (1936).
 47 - Van Vleck, *Phys. Rev.* **57**, 426 (1940).
 48 - Kronig, *Physica* **6**, 33 (1939).
 49 - Van Vleck, *J. Chem. Phys.* **7**, 61 (1939).
 50 - Kronig, *Ned. T. Natuurk.* **9**, 402 (1942).
 51 - Teunissen & Gorter, *Physica* **5**, 486 (1938).
 52 - Broer & Schering, *Physica* **10**, 631 (1943).
 53 - De Haas & Du Pré, *Physica* **6**, 705 (1939). *Comm. Leiden* 258a.
 54 - Casimir, Bijl & Du Pré, *Physica* **8**, 449 (1941). *Comm. Leiden* 262a.
 55 - Dijkstra, Gorter & Van Paemel, *Physica* **9**, 673 (1942).
 56 - Gorter, Dijkstra & Groendijk, *Physica* **7**, 625 (1940).
 57 - Baly, *Phil. Mag.* **49**, 517 (1900).
 58 - J. & A. Zeleny, *Phys. Z.* **7**, 716 (1906).
 59 - H. Ebert, *Physik Zs.* **33**, 145 (1932).
 60 - Wiersma, *Warmteleer*. Den Haag 1941.
 61 - Van der Pol, *Tijdschrift Ned. Radiogenootschap* **1**, 125.
 62 - Laporte & Vasilescu, *Journal de Phys.* **6**, 289 (1935).
 63 - Straubel, *Zs. f. Hochfreq. u. Elektroak.* **50**, 183 (1937).
 64 - Richter, *Zs. f. Hochfreq. u. Elektroak.* **51**, 10 (1938).
 65 - Strutt & Knol, *Zs. f. Hochfreq. u. Elektroak.* **53**, 187 (1939).
 66 - Hak, *Zs. f. Hochfrequenztechn. u. Elektroak.* **45**, 170 (1935).
 67 - Taylor, *Proc. Inst. Radio Eng.* **22**, 886 (1934).
 68 - Hertz, *Wied. Ann. der Physik* **42**, 407 (1891).
 69 - Fleming, *Electrician* **18**, 561 (1887).
 70 - Pierce, *Phys. Rev.* **19**, 202 (1904) en **20**, 224 (1905).
 71 - Gundlach, *Zs. f. Hochfrequenztechn. u. Elektroak.* **55**, 169 (1940).
 72 - Grover & Rosa, *Bull. Bureau of Standards* **8**, 1 (1912).
 73 - Wien, *Wied. Ann. der Physik u. Chemie* **53**, 928 (1894).
 74 - Kohlrusch, *Lehrbuch der Prakt. Physik*, Berlijn 1943.

- 75 - International Critical Tables, New York 1926.
- 76 - Landolt Börnstein, Berlin t/m 1931.
- 77 - Rogowski, Archiv f. Electrotechn. 1912/1913, 205.
- 78 - Dijkstra, Gorter & Volger, Physica **10**, 337 (1943).
- 79 - Brons & Gorter, Physica **5**, 999 (1938).
- 80 - Mellor, A Compr. Treatise on Inorg. & Theor. Chem. Londen t/m 1929.
- 81 - Moore & Kelley, Journ. Am. Chem. Soc. **64**, 2949 (1942).
- 82 - Howard Shomate, Journ. Am. Chem. **67**, 765 (1945).
- 83 - Giaouque & Meads, Journ. Am. Chem. Soc. **63**, 1890 (1941).
- 84 - Latimor & Greensfelder, J. Am. Chem. Soc. **50**, 2206 (1928).
- 85 - Guillien, Comptes Rendus, **209**, 21 (1939).
- 86 - Kraus & Nutting, Journ. Chem. Phys. **133** (1941).
- 87 - Teunissen & Gorter, Physica **7**, 33 (1940).
- 88 - Schultz, diss. Leiden 1940.
- 89 - Hammel, Comptes Rendus, **199**, 282 (1934).
- 90 - Serres, Annales de Phys. **17**, 5 (1932).
- 91 - Piękara & Schéerer, Comptes Rendus **199**, 840 (1934).
- 92 - Goldschmidt & Wells, Nature, **157**, 192 (1946).
- 93 - Beevers & Lipson, Proc. Roy. Soc. (A) **146**, 570 (1934).
- 94 - Hellwege, Annalen der Physik (5) **34**, 521 (1939).
- 95 - Casimir, de Klerk & Polder, Physica **7**, 737 (1940). Comm. Leiden, 261a.
- 96 - Reekie, Proc. Roy. Soc. London (A) **173**, 367 (1939).
- 97 - De Haas & Gorter, Comm. Leiden, 210d.
- 98 - Krishnan & Mookherji, Phys. Rev. **50**, 860 (1936). **54**, 533 en 841 (1938).
- 99 - Ashmead, Nature **143**, 853 (1939).
- 100 - Duyckaerts, Bulletin Soc. Roy. d. Soc. d. Liège, **10**, 281 (1941).
- 101 - Polder, Physica **9**, 709 (1942).
- 102 - De Haas & Gorter, Comm. Leiden 215a (1931).
- 103 - De Vrijer, Gorter & Volger, Physica **9**, 412 (1946).
- 104 - Broer, Dijkstra & Gorter, Physica **10**, 324 (1943).
- 105 - Stout & Giaouque, J. Am. Chem. Soc. **63**, 714 (1941).
- 106 - Broer, Physica **12**, 60 (1946).

STELLINGEN

I

Voorlichting van ons volk over de wederopbouw van onze landsverdediging is, in verband met de moderne oorlogsvoering en de fysieke hulpmiddelen daarbij, zeer gewenst, opdat een democratische controle op het financieel, organisatorisch en eventueel op het politiek beleid der overheid enigszins mogelijk is.

II

Er is geen reden voor om aan te nemen, zoals *W a s* doet, dat wel de optische eigenschappen en de aggregaatstoestand, doch niet het soortelijk gewicht van dunne goudlaagjes anders zouden zijn dan van het massieve metaal. Het verdient aanbeveling om te trachten, inplaats van door weging, geheel langs optische weg de dikte van metaallaagjes te bepalen.

D. A. W a s, diss. Utrecht 1938.

III

Met behulp van een eenvoudige test kan worden aangetoond, dat het merendeel der mensen, zowel ervarene als onervarene, bij het schattenderwijs aangeven van een wijzerstand in decimalen van de bijbehorende schaalverdeling vooral foutieve waarnemingen doet in de buurt van de decimaalstanden ,3 resp. ,7. Men moet rekening houden met een typische voorkeur om de decimaalstanden van de eerste soort te laag, die van de tweede soort te hoog te schatten.

IV

Men mag aannemen dat de metingen van de soortelijke warmte van $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ aq}$ door *Nernst* en *Schwerns* onjuist zijn.

W. Nernst en *F. Schwerns*, Berl. Sitz. Ber. (1914) 355
Landolt-Börnstein, 5. Aufl. II 1257 (1923).

V

Het meten van de elektrische contactweerstand tussen twee metalen kan op eenvoudige wijze geschieden met behulp van de in deze dissertatie beschreven methode voor het bepalen van warmtecapaciteiten.

VI

V. d. V o o r e n heeft, ter verduidelijking van het skineffect, een model geschetst, bestaande uit drie volkomen gelijke draden, op gelijke afstand in een vlak evenwijdig aan elkaar gespannen en parallel opgenomen in dezelfde h.f. stroomketen. De bijbehorende redenering van V. d. V o o r e n is echter misleidend en voert niet naar het gestelde doel.

Dr. W. L. v. d. V o o r e n, Inleiding tot de theorie der Electriciteit.

VII

K e b b e l heeft de absorptie en reflectie van electromagnetische golven aan een planparallele laag van een dielectricum zeer onbevredigend behandeld, terwijl de bewerking van zijn resultaten een elementaire fout bevat.

W. K e b b e l, Zs. f. Hochfreq. u. Elektroak. 53, 81 (1939).

VIII

De behandeling van het magnetisme, uitgaande van de krachten tussen elektrische stromen, verdient de voorkeur boven die, gebaseerd op magnetische dipolen of permanente magneten.

IX

Er bestaat behoefte aan uitbreiding van de theorie der spinabsorptie, in het bijzonder voor het geval dat een constant magnetisch veld parallel op het wisselveld wordt gesuperponeerd.

X

Het cupri ion neemt in verschillende opzichten een aparte plaats in tussen de ionen der ijzergroep.

XI

Bij susceptibiliteitsmetingen volgens de ponderomotorische methode van Faraday is het wenselijk om het preparaat in de nabijheid van het punt, waar $H \frac{dH}{dx}$ maximaal is, aan te brengen; soms echter niet in dat punt zelf.

XII

Uit de verdelingswet der residuen ten opzichte van het gemiddelde van onafhankelijke waarnemingen kan men de verdelingswet der waarnemingsfouten op vrij eenvoudige wijze afleiden.

XIII

De oppervlaktestructuur van verweerd glas, welke door mevrouw Minnaert-Coelingh aan oude glazen flessen werd onderzocht, is, gebruik makend van het structuurmodel van Zachariassen voor glazen, te verklaren als het gevolg van de inwerking van zuren, o.a. wellicht koolzuur.

M. B. Coelingh, diss. Utrecht 1939.

W. H. Zachariassen, J. A. Chem. Soc. 54 (1932) 3841.

XIV

Von Mises' poging om het normprobleem binnen het kader van zijn gematigd positivistische filosofie te brengen moet als ongeslaagd worden beschouwd.

Von Mises, Kleines Lehrbuch des Positivismus.

XV

Het in de pers ontbreken van een noemenswaardige critiek of polemiek aangaande de programma's der radio-omroep, zulks in tegenstelling tot de betrekkelijk volledige referentie van ander cultuurgebeuren, is een merkwaardige lacune in ons openbare leven.

XVI

Het gebruik van een leerboek bij de eerste ronde van het middelbare natuurkundeonderwijs is overbodig.

