

14W  
44

32

EENIGE ONDERZOEKINGEN  
OVER  
PARAMAGNETISME

DOOR

E. C. WIERSMA



's GRAVENHAGE  
MARTINUS NIJHOFF  
1932

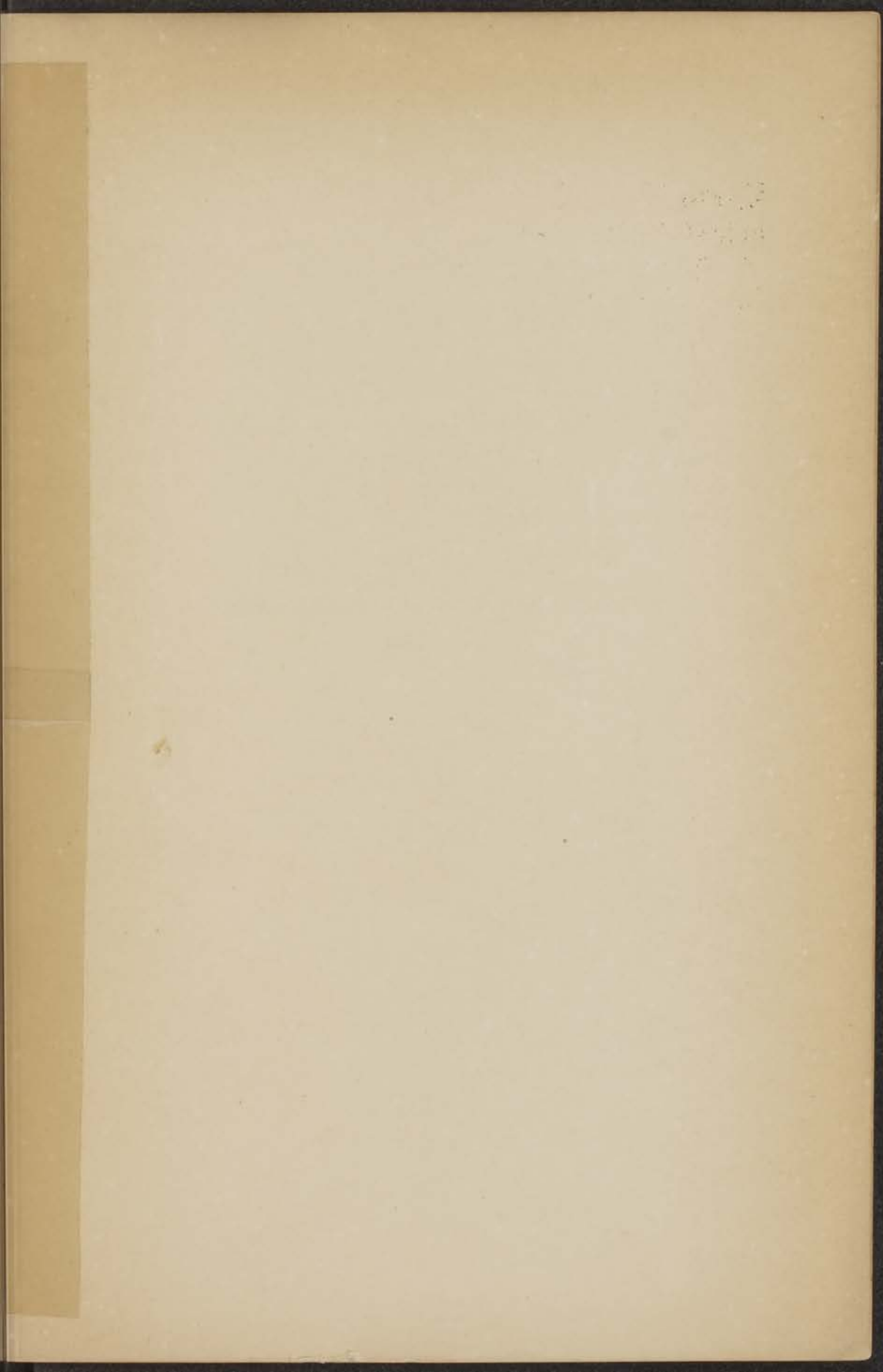
**BIBLIOTHEEK  
GORLAEUS LABORATORIA**

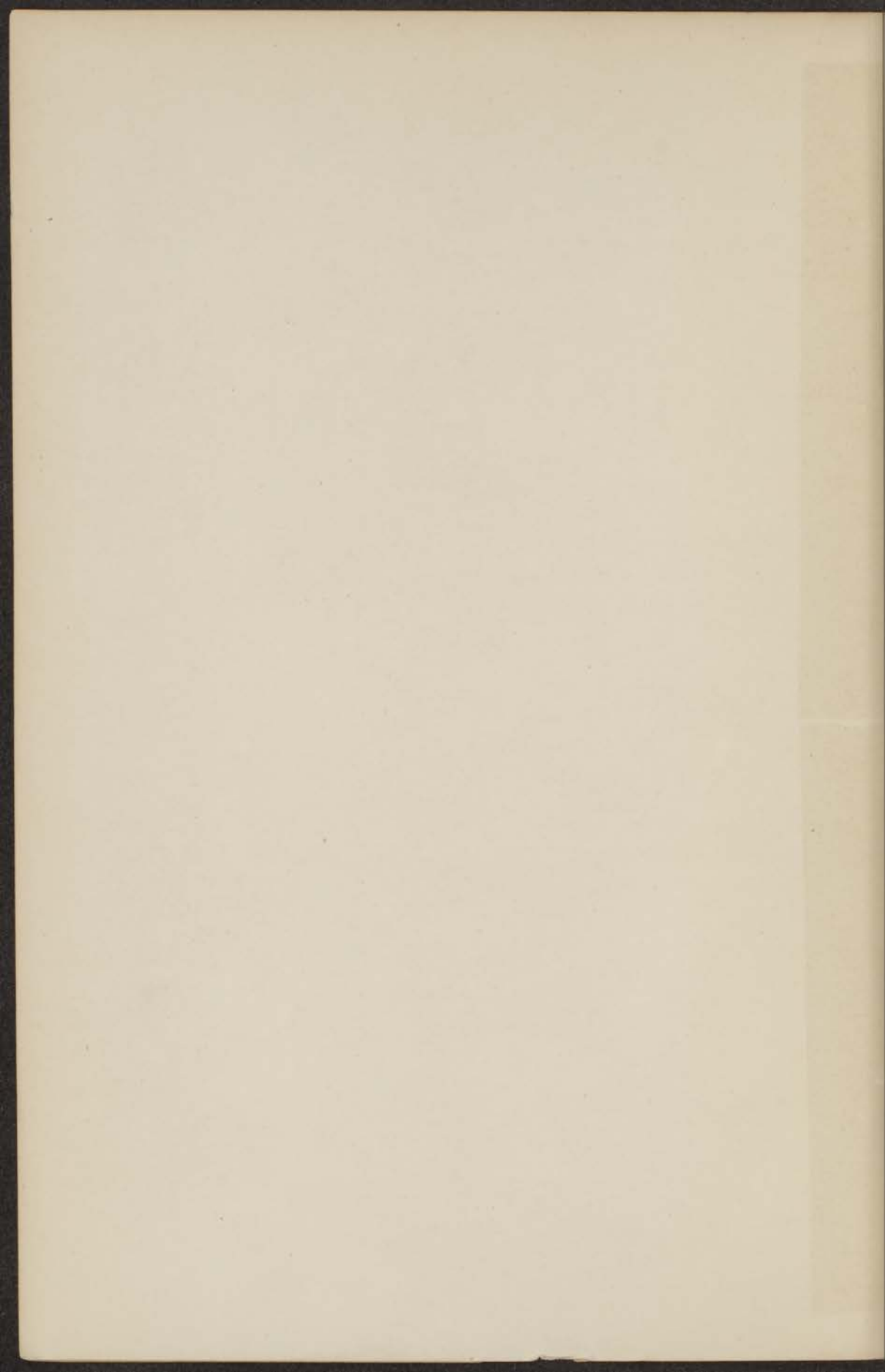
Postbus 9502  
2300 RA LEIDEN  
Tel.: 071 - 527 43 66 / 67

Universiteit Leiden



1 393 943 9





EENIGE ONDERZOEKINGEN OVER PARAMAGNETISME

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

EENIGE ONDERZOEKINGEN  
OVER  
PARAMAGNETISME

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN  
GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUUR-  
KUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEI-  
DEN, OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS  
DR. J. J. BLANKSMA, HOOGLEERAAR IN DE  
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE, VOOR  
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE  
TE VERDEDIGEN OP DINSDAG 23 FEBRUARI 1932  
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

ELIZA CORNELIS WIERSMA

GEBOREN TE NAALDWIJK



's-GRAVENHAGE  
MARTINUS NIJHOFF  
1932

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

1970

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS  
54 EAST LAKE STREET  
CHICAGO, ILLINOIS 60607  
U.S.A. AND CANADA  
LONDON, ENGLAND W1P 8DB  
DISTRIBUTED BY THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS  
54 EAST LAKE STREET  
CHICAGO, ILLINOIS 60607  
U.S.A. AND CANADA  
LONDON, ENGLAND W1P 8DB

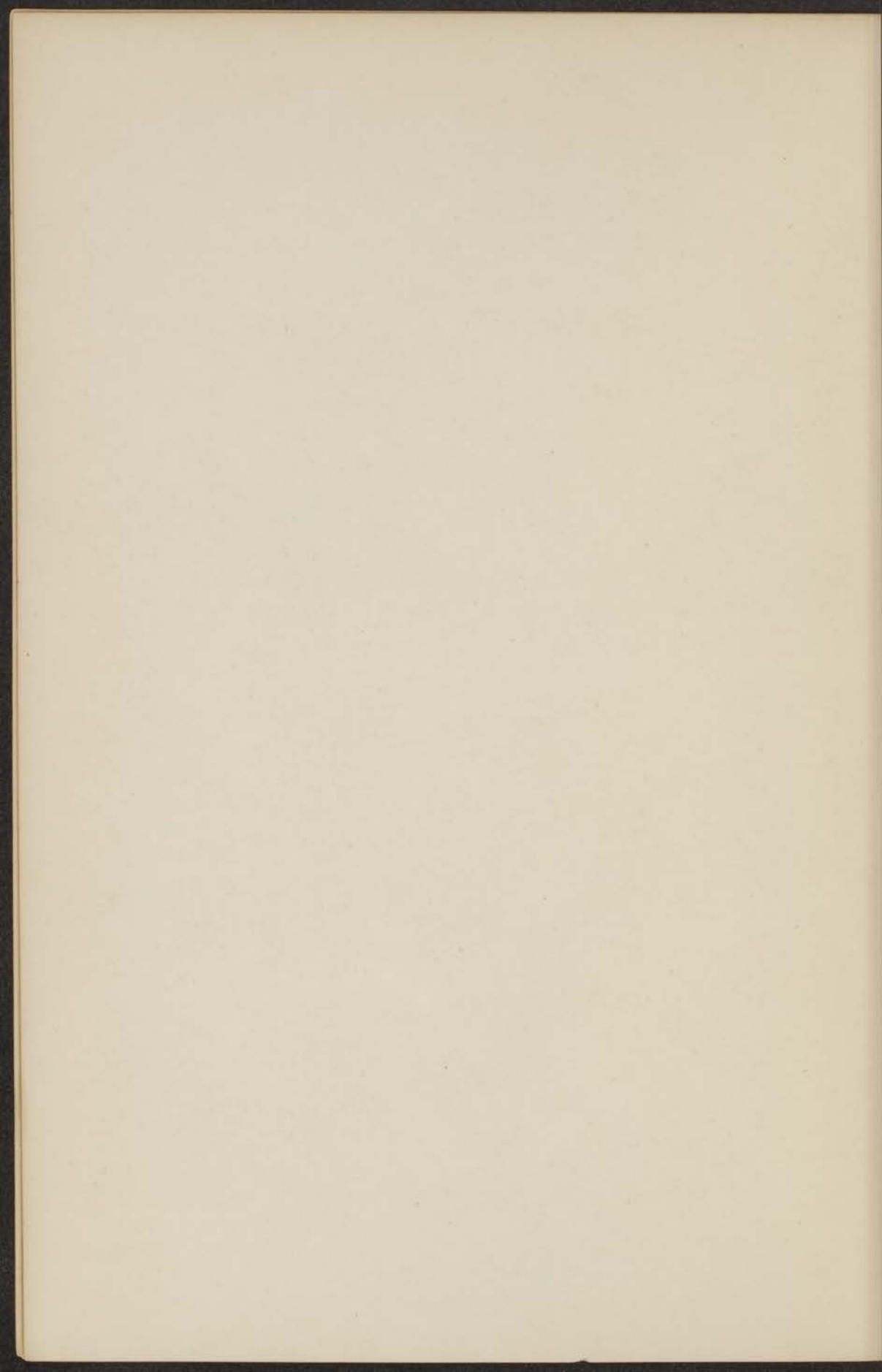
THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS



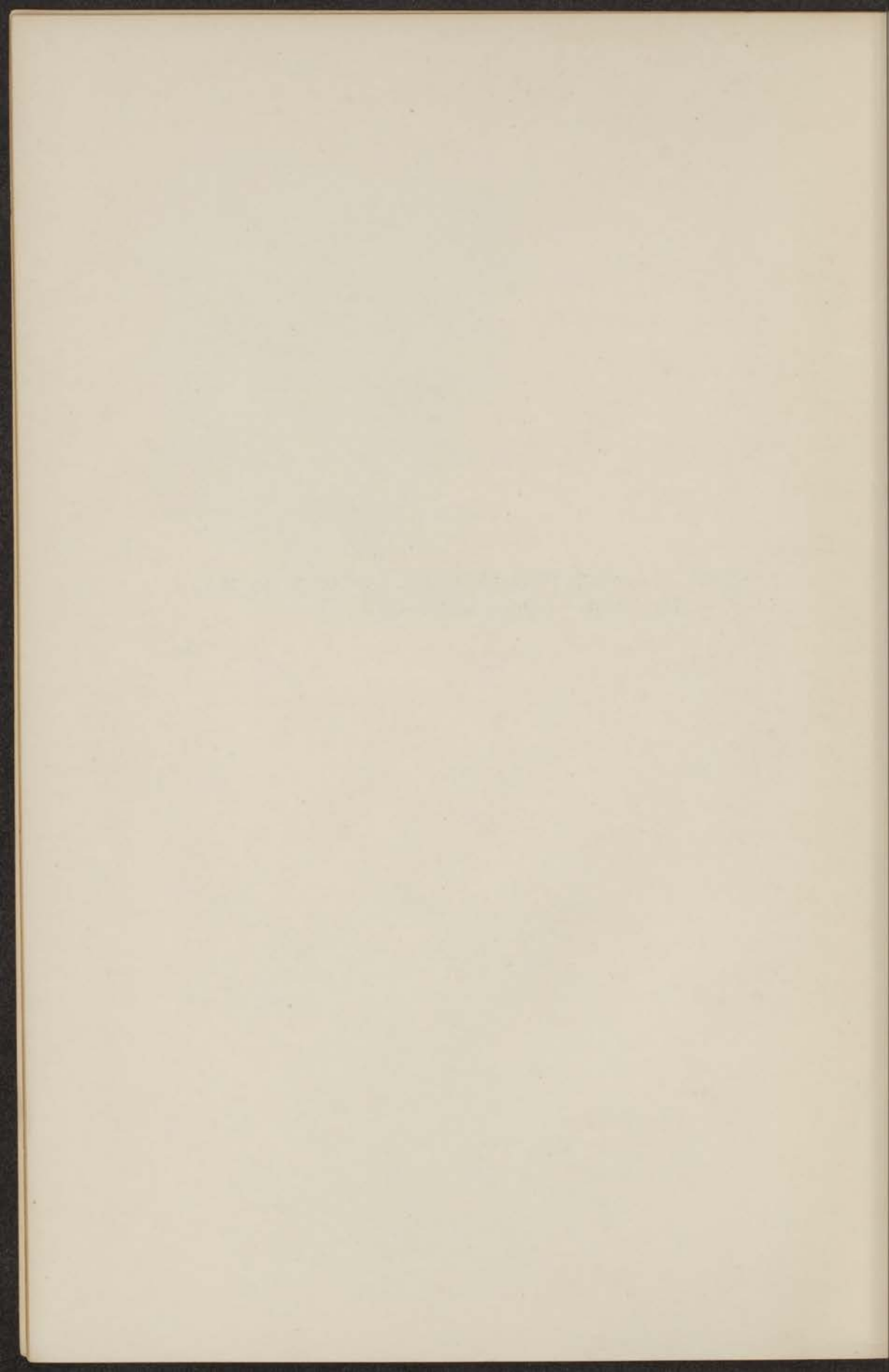
THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS



AAN MIJN OUDERS  
AAN ALIDA



Op verzoek van mijn Promotor, Professor Dr. W. J. de Haas  
blijft de gebruikelijke voorrede achterwege.



## INHOUD

	Blz.
<b>EERSTE HOOFDSTUK. THEORIE VAN HET PARAMAGNETISME</b>	
VAN GASSEN . . . . .	1
§ 1. Inleiding . . . . .	1
A. Klassieke Theorie	
§ 2. Afleiding van de formule van Langevin . . . . .	2
§ 3. Kritiek van Mej. Dr. J. van Leeuwen . . . . .	4
§ 4. Bijzondere gevallen; het vrije electronengas . . . . .	8
B. Quantentheorie	
§ 5. Inleiding; magnetisme en Zeeman-effect . . . . .	11
§ 6. Voorbeeld . . . . .	14
§ 7. Het algemeene geval: berekening van $\mu_n$ en $a_n$ in (15) . . . . .	15
§ 8. Algemeene afleiding van de wet van Curie . . . . .	19
§ 9. Paramagnetisme van atomen . . . . .	23
§ 10. Paramagnetisme van moleculen . . . . .	26
§ 11. Verzadigingsverschijnselen . . . . .	31
§ 12. Het magnetisme van het vrije electronengas . . . . .	33
 <b>TWEEDE HOOFDSTUK. THEORIE VAN HET PARAMAGNETIS-</b>	
<b>ME VAN VASTE STOFFEN . . . . .</b>	<b>37</b>
§ 1. Inleiding . . . . .	37
A. Klassieke Theorie	
§ 2. De Theorie van Weiss . . . . .	38
§ 3. Afleiding van de wet van Curie voor kristalpoeders . . . . .	40
§ 4. Opmerkingen . . . . .	42
B. Quantentheorie	
§ 5. Inleiding; Theorie van het ferromagnetisme volgens Heisenberg . . . . .	43
§ 6. Een theorema van Kramers . . . . .	46

	Blz.
§ 7. Het Stark-effect der ionenvelden . . . . .	48
§ 8. Het paramagnetisme der zeldzame aarden . . . . .	54
§ 9. Het paramagnetisme van de ijzergroep . . . . .	58
§ 10. Het paramagnetisme van de „normale” metalen . . . . .	61
 DERDE HOOFDSTUK. EXPERIMENTEELE METHODEN . . . . .	 63
§ 1. Algemeene discussie . . . . .	63
§ 2. Beschrijving van den horizontalen blaascryostaat . . . . .	65
§ 3. Beschrijving van den toestel voor lagen druk <i>NO</i> en <i>O<sub>2</sub></i> . . . . .	78
§ 4. Beschrijving van den verticalen magnetischen toestel . . . . .	85
§ 5. Verdere instrumenten . . . . .	88
 VIERDE HOOFDSTUK . . . . .	 89
§ 1. Het onderzoek van zuurstof onder hoogen druk . . . . .	89
§ 2. Het onderzoek van zuurstof onder lagen druk . . . . .	98
§ 3. Het onderzoek van <i>NO</i> . . . . .	105
§ 4. De metingen van anhydrisch ijzerchloride . . . . .	112
 LIJST DER PUBLICATIES OVER MAGNETISME UIT HET LEIDSCHÉ LABORATORIUM . . . . .	 117
SUMMARY . . . . .	121

## EERSTE HOOFDSTUK

### THEORIE VAN HET PARAMAGNETISME VAN GASSEN

#### *Inleiding*<sup>1)</sup>.

L a n g e v i n is de eerste geweest, die de algemeene ideeën van W e b e r over den oorsprong van het dia- en paramagnetisme in quantitatieven vorm gebracht heeft. Zooals bekend is, moet volgens W e b e r het diamagnetisme als een *universeele* eigenschap van de materie beschouwd worden, welke op de inductie berust, die bij het aanzetten van een magnetisch veld in de moleculen teweeggebracht wordt. Men kan zich deze inductie dan nog precieser voorstellen als de versterking of de verzwakking van de weerstandslooze moleculaire stroompjes van W e b e r, of moderner, als het in beweging zetten van de zoogenaamde L a r m o r - p r a e c e s s i e. Volgens de wet van L e n z zal deze inductiewerking een magnetisch moment veroorzaken, tegengesteld gericht aan het magnetische veld, dat de inductie teweegbracht: dat wil dus zeggen, dat de moleculen diamagnetisch zijn. Slechts in *uitzonderingsgevallen* wordt het diamagnetisme overdekt door paramagnetisme, namelijk alleen dan, wanneer het deeltje, atoom of molecuul, reeds *buiten* het magnetisch veld een magnetisch moment bezit. In deze gevallen kan gemakkelijk de *inductie-werking* van het magneetveld geheel door een nu optredende *oriënteringswerking* ervan overdekt worden. De magnetische dipolen zullen trachten evenwijdig met het veld te gaan staan; de warmtebeweging, en bij vaste stoffen ook de wederzijdsche binding der deeltjes, gaat dit tegen en men krijgt bij elke temperatuur een bepaald evenwicht. Zoo is het direct duidelijk, dat het paramagnetisme gewoonlijk van de temperatuur zal afhangen en wel zal afnemen bij toenemende temperatuur, in tegenstelling met het diamagnetisme, dat weinig of niet van de temperatuur zal afhangen.

1) Voor overzichten vergelijkte men vooral een spoedig te verschijnen boek van J. H. v a n V l e c k (Oxford University Press). Verder: E. C. S t o n e r, Magnetism and Atomic Structure (Methuen, London, 1926), E. C. S t o n e r, Magnetism (Methuen, London, 1930) en P. D e b i j e in Marx' Handbuch der Radiologie, Band VI (Leipzig, 1925).

In dit hoofdstuk zullen we hoofdzakelijk het paramagnetisme van *gassen* beschouwen. De beide meest bekende paramagnetische gassen zijn zuurstof en stikstofoxyde. Het aantal éénatomige stoffen, dat paramagnetisch is en waarvan de susceptibiliteit in gasvorm gemeten worden kan, is niet groot, doch de theorie kan vaak gebruikt worden voor de verklaring van de susceptibiliteit van oplossingen, of zelfs van vaste stoffen: het bekende voorbeeld hiervan is de groep der zeldzame aarden. (Zie hoofdstuk II § 8).

### A. Klassieke Theorie.

#### § 2. Afleiding van de formule van Langevin.

Voor een meer quantitative berekening van het paramagnetisme van gassen gaat *Langevin* uit van het zoogenaamde  $e^{-W/kT}$  theorema van *Boltzmann*<sup>1)</sup>.

Dit theorema volgt direct uit de algemeene *Maxwell-Boltzmann*-verdelingswet (bij afkorting *M.B.*). Heeft men een ideaal gas in willekeurige uitwendige velden, terwijl het bestaat uit moleculen met  $r$  vrijheidsgraden (coördinaten  $q_1 \dots q_r$ , momenten  $p_1 \dots p_r$ ) en laat de energie van een molecuul:  $E = K(q, p, a_1, a_2 \dots) + V(q, a_1, a_2 \dots)$  zijn, waarin  $K$  de kinetische en  $V$  de potentieele energie is en waarbij de  $a$ 's de parameters zijn, die de uitwendige krachtvelden meten (b.v.  $a_1$  geeft den stand van den zuiger aan en bepaalt dus het volume,  $a_2$  geeft de sterkte van het magnetische veld, enz.), dan is het aantal moleculen, waarvan de bijbehorende parameters bij een bepaalde temperatuur  $T$  in een bepaald gebied  $dq_1 \dots dp_r$  van de „coördinaten-momenten ruimte“ (of  $\mu$ -ruimte) liggen, gegeven door:

$$dn = A e^{-\frac{E}{kT}} dq_1 \dots dp_r \quad (1)$$

waarin  $k$  de constante van *Boltzmann* is, en  $A$  bepaald moet worden uit de voorwaarde, dat het totale aantal moleculen  $N$  moet zijn.

Door integratie naar alle momenten van  $-\infty$  tot  $+\infty$  kan men nu gemakkelijk aantoonen, dat de verhouding van het aantal deeltjes in twee verschillende gebiedjes der *coördinatenruimte* gegeven wordt door:

$$\left(\frac{dN_1}{dN_2}\right)_T = \left(\frac{dN_1}{dN_2}\right)_{T=\infty} e^{-\frac{V_1 - V_2}{kT}} \quad (2)$$

De verhouding  $(dN_1/dN_2)_{T=\infty}$  kan nu meestal uit eenvoudige geome-

1) Vergelijk b.v. *Boltzmann*, Vorlesungen über Gastheorie II, § 47.



trische overwegingen gevonden worden. Om dan de verhouding bij een bepaalde temperatuur te vinden, moet men de „correctie” exponent  $\left(-\frac{V_1 - V_2}{kT}\right)$  aanbrengen.

Voor een gas, bestaande uit magnetische dipolen (moment  $\mu$ ) in een uitwendig magneetveld van de sterkte  $H$ , zijn bovengenoemde coördinaten van een molecuul, behalve  $x$ ,  $y$  en  $z$ , de hoeken  $\vartheta$  en  $\varphi$ , die den stand van een dipool ten opzichte van het veld bepalen. Voor  $T = \infty$  zal de verdeeling der dipolen over alle richtingen ook in het veld gelijkmatig zijn, zoodat:

$$\left(\frac{dN_1}{dN_2}\right)_{T=\infty} = \frac{\sin \vartheta_1 d\vartheta_1 dq_1 dx_1 dy_1 dz_1}{\sin \vartheta_2 d\vartheta_2 dq_2 dx_2 dy_2 dz_2} \quad (3)$$

De potentieele energie in het veld is:  $V = -\mu H \cos \vartheta$ .

(2) geeft nu direct de verdeeling bij een willekeurige temperatuur. Stellen we ter afkorting  $\xi = \mu H/kT$ , dan volgt direct dat het gemiddelde moment per molecuul aangegeven wordt door:

$$\bar{m} = \frac{\int_0^\pi \mu \cos \vartheta e^{\xi \cos \vartheta} \sin \vartheta d\vartheta}{\int_0^\pi e^{\xi \cos \vartheta} \sin \vartheta d\vartheta} = \mu \left( \cotgh \xi - \frac{1}{\xi} \right) = \mu L(\xi) \quad (4)$$

$L(\xi)$  wordt de *Langevijn-functie* genoemd. Voor kleine waarden van  $\xi$  is  $L(\xi) \approx \frac{1}{3} \xi$  en dan is dus  $\bar{m} = \mu^2 H/3 kT$  (4a). We kunnen dan dus van een *susceptibiliteit* spreken; per molecuul vinden we:  $\chi = \mu^2/3 kT = C/T$ . De susceptibiliteit is omgekeerd evenredig met de absolute temperatuur: dit is de *wet van Curie*, door Curie experimenteel gevonden voor  $O_2$  en voor een heele groep van paramagnetische zouten. Voor  $H \rightarrow \infty$  of  $T \rightarrow 0$  wordt  $L(\xi) = 1$ ; in dit geval krijgt men *verzadiging*; het magnetisch moment  $\bar{m}$  wordt constant en maximaal ( $= \mu$ ), zooals te verwachten was.

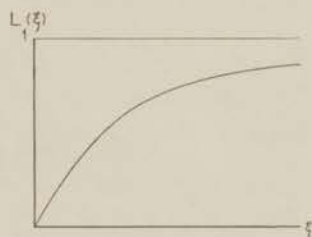


Fig. 1.

§ 3. *De kritiek van Mej. Dr. J. van Leeuwen*<sup>1)</sup>.

De bovenstaande theorie van Langevin maakt gebruik van de fictie van magnetische dipolen. Latere onderzoekers<sup>2)</sup> hebben getracht de berekening te generaliseeren voor meer gedetailleerde en meer natuurlijke molecuulmodellen (bestaande uit zich bewegende ladingen of moleculaire stroompjes), speciaal om meer quantitatief te laten zien, dat men *in het algemeen* diamagnetisme krijgt, dat slechts in uitzonderingsgevallen door paramagnetisme overdekt wordt.

Men kreeg zeer paradoxe en tegenstrijdige resultaten. Een kritiek en een analyse der theorieën werd gegeven door Mej. J. van Leeuwen in haar dissertatie (Leiden 1919). Ze kwam tot het volgende resultaat: *In het algemeen* zal een gas, bestaande uit moleculen, die opgebouwd zijn uit bewegende ladingen, positief en negatief, volgens de strikt klassieke kinetische theorie *niet magnetisch* zijn. Slechts onder zeer kunstmatige veronderstellingen omtrent den bouw der moleculen en omtrent de botsingen kan men dia- of paramagnetisme verkrijgen.

Voor het bewijs ging Mej. van Leeuwen terug op de *kinetische grondslagen* van de algemeene M.B. verdeelingswet<sup>3)</sup>.

Men verdeelt de  $2r$ -dimensionale  $\mu$ -ruimte  $q_1 \dots p_r$  in „fysisch oneindig kleine” cellen  $\omega_1, \omega_2 \dots$ . De toestand van het gas wordt dan gekarakteriseerd door de verdeling  $n_1, n_2 \dots$  van de  $N$  moleculen over deze cellen. Deze verdeling zal door de botsingen, stroomingen en uitwendige krachten met den tijd veranderen. De kinetische theorie leert, dat de noodzakelijke en voldoende voorwaarden voor den evenwichtstoestand zijn:

$$f_i f_j = f_k f_l \quad (5)$$

$$\frac{df}{dt} = \sum_{v=1}^r \frac{\partial f}{\partial q_v} \dot{q}_v + \sum_{v=1}^r \frac{\partial f}{\partial p_v} \dot{p}_v = 0 \quad (6)$$

Hierin is  $f_i = n_i/\omega_i$  een functie van  $q_1 \dots p_r$ . Door (5) wordt de  $H$ -functie van Boltzmann stationair en minimaal; tevens drukt (5) uit de stationariteit ten opzichte van de botsingen. De indices  $i, j, k, l$

1) J. van Leeuwen, Dissertatie Leiden 1919; Journ. d. Phys. 2, 361, 1921.

2) Voor de litteratuur zie de dissertatie van J. van Leeuwen.

3) De volgende beschouwingen vormen een generalisatie van Hoofdstuk II in Boltzmann's Vorlesungen über Gastheorie Bd. I.

hebben betrekking op vier cellen, zoodat twee moleculen respectievelijk in de cellen  $\omega_i$  en  $\omega_j$  gelegen voor de botsing, erna in de cellen  $\omega_k$  en  $\omega_l$  komen kunnen; overigens zijn de vier cellen willekeurig. Door (6) wordt de stationnariteit ten opzichte van de stroomingen bij uitwendige krachten uitgedrukt; van botsingen moet bij de toepassing hiervan afgezien worden.

Mej. van Leeuwen noemt nu een grootheid  $I$  een *additieve bewegings-integraal* als ze de volgende drie eigenschappen heeft:

1°. Op een constante na, is  $I = \sum_k I^{(k)}$ , waarbij  $I^{(k)}$  slechts van de

coördinaten en momenten van het  $k^{\text{de}}$  molecuul afhangt.

2°.  $I^{(k)}$  is constant als het  $k^{\text{de}}$  molecuul niet botst.

3°.  $I^{(i)} + I^{(j)} = I^{(k)} + I^{(l)}$  voor een botsing  $(i, j) \rightarrow (k, l)$ .

Voor een gas zonder uitwendige krachten zijn bijvoorbeeld de totale energie en de totale impuls zulke additieve bewegingsintegralen. Indien nu  $I_1, I_2, \dots, I_p$  alle additieve bewegingsintegralen zijn, dan is de verdelingsfunctie  $f$  gegeven door:

$$f_k = a_0 e^{a_1 I_1^{(k)} + a_2 I_2^{(k)} + \dots + a_p I_p^{(k)}} \quad (7)$$

waarbij  $a_0, a_1, \dots, a_p$  constanten zijn, die bepaald moeten worden uit het gegeven aantal moleculen en de gegeven totale waarden van  $I_1, I_2, \dots, I_p$ . Men ziet direct, dat door (7) aan (5) en (6) voldaan is, op grond van de eigenschappen der grootheden  $I$ , en men kan zich ook overtuigen, dat (7) de *eenige* oplossing is, als  $I_1, I_2, \dots, I_p$  werkelijk alle additieve bewegings-integralen zijn.

Veronderstel, dat we een molecuul hebben, opgebouwd uit  $s$  positieve en negatieve ladingen. Buiten het magneetveld zal de Hamilton-functie

$$E_0 = \sum_i \frac{1}{2m_i} p_i^2 + V$$

zijn <sup>1)</sup>, als de som gaat over alle deeltjes in het molecuul en  $V$  de potentiële energie der elektrische aantrekking is <sup>2)</sup>. De Hamilton-

1) Om verwarring met de magnetische veldsterkte te voorkomen zullen we voor de Hamilton-functie hier  $E$  schrijven in plaats van  $H$ .

2) Verwaarloosd hebben we hier den invloed van de magnetische interacties, ter vereenvoudiging. Strikt genomen moet men ze mederekenen, en, daar ze van de impulsen afhangen, worden ze door een uitwendige vectorpotentiaal gemodificeerd; ze leveren dan in (9) nog bijdragen in den term met  $H$ . Van Vleck (Phys. Rev. **31**, 587, 1928) heeft echter aangetoond, dat deze correcties van dezelfde orde van grootte zijn als de relativiteitscorrectie, en deze zullen we steeds verwaarloozen. De ongemodificeerde termen kan men in (9) dan in  $E_0$  opgenomen denken.

t o n-functie *in* een magneetveld, dat van vectorpotentiaal  $\mathfrak{A}$  af te leiden is, is dan :<sup>1)</sup>

$$E = \sum_i \frac{1}{2m_i} \left( p_i - \frac{e_i}{c} \mathfrak{A}_i \right)^2 + V$$

$$= E_0 - \sum_i \frac{e_i}{m_i c} (p_i \mathfrak{A}_i) + \sum_i \frac{e_i^2}{2m_i c^2} \mathfrak{A}_i^2 \quad (8)$$

Hierin zijn in de *i*de term de componenten van de vector-potentiaal te nemen in  $(x_i y_i z_i)$ . Voor een constant magneetveld in de *z*-richting en van de sterkte *H*, is:

$$A_x = -\frac{1}{2} H \cdot y, \quad A_y = +\frac{1}{2} H \cdot x, \quad A_z = 0$$

en men krijgt dan:

$$E = E_0 - \sum_i \frac{e_i H}{2m_i c} (x_i p_{y_i} - y_i p_{x_i}) + \sum_i \frac{e_i^2 H^2}{8m_i c^2} (x_i^2 + y_i^2) \quad (9)$$

De rechtvaardiging van (8) is natuurlijk gegeven door het feit, dat, als men de Hamilton-vergelijkingen vormt, dit de juiste bewegingsvergelijkingen zijn. Men krijgt namelijk:

$$\frac{d \mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{1}{m_i} \left( \mathbf{p}_i - \frac{e_i}{c} \mathfrak{A}_i \right) \quad (10)$$

$$\frac{d \mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_i} = -\text{grad}_i V - \frac{1}{2m_i} \text{grad}_i \left( \mathbf{p}_i - \frac{e_i}{c} \mathfrak{A}_i \right)^2 \quad (11)$$

Uit (10) ziet men, dat snelheid en impuls niet meer evenredig zijn, maar verschillen door een term, die van het magneetveld afhangt.

Werkt men in (11) de tweede term van het rechter lid uit volgens:

$$\text{grad } \mathfrak{B}^2 = 2 (\mathfrak{B} \text{ grad}) \mathfrak{B} + 2 [\mathfrak{B} \text{ curl } \mathfrak{B}]$$

terwijl men bedenkt, dat  $\text{grad}_i$  slechts op  $\mathfrak{A}_i$  werkt, dan volgt, als men ook nog volgens (10) de snelheid invoert:

$$\frac{1}{2m_i} \text{grad}_i \left( \mathbf{p}_i - \frac{e_i}{c} \mathfrak{A}_i \right)^2 = -\frac{e_i}{c} (\mathbf{v}_i^* \text{grad}_i) \mathfrak{A}_i - \frac{e_i}{c} [\mathbf{v}_i \text{ curl } \mathfrak{A}_i]$$

Anderer zijds volgt direct uit (10):

$$\frac{d \mathbf{p}_i}{dt} = m_i \frac{d \mathbf{v}_i}{dt} + \frac{e_i}{c} (\mathbf{v}_i \text{ grad}_i) \mathfrak{A}_i.$$

1) Hierin is  $e_i$  de algebraïsche lading van het deeltje, dus negatief te nemen voor een electron, positief voor een nucleus.

En dus ziet men, (waar  $\mathfrak{H} = \text{curl}\mathfrak{A}$ ) dat (11) gelijkwaardig is met:

$$m_i \frac{dv_i}{dt} = - \text{grad}_i V + \frac{e_i}{c} [\mathbf{v}_i \mathfrak{H}_i] \quad (11a)$$

Aan de rechterzijde staat de kracht, door de andere ladingen uitgeoefend, plus de L o r e n t z-kracht van het uitwendig magneetveld.

Men overtuigt zich nu gemakkelijk, dat  $E$  een additieve bewegingsintegraal is. Mej. v a n L e e u w e n toont nu aan, dat, als het de *eenige* additieve bewegingsintegraal is, het gemiddelde magnetisch moment van een molecuul *nul* wordt. Immers, in het algemeen wordt het magnetisch moment van een molecuul gegeven door:

$$\mathfrak{M} = \sum_i \frac{e_i}{2c} [\mathbf{r}_i \mathbf{v}_i] \quad (12)$$

In het speciale geval van een constant magneetveld in de  $z$ -richting krijgt men:

$$\left. \begin{aligned} m_z &= \sum_i \frac{e_i}{2c} (x_i v_{yi} - y_i v_{xi}) \\ &= \sum_i \frac{e_i}{2m_i c} (x_i p_{yi} - y_i p_{xi}) - \sum_i \frac{e_i^2 H}{4m_i c^2} (x_i^2 + y_i^2) \\ &= - \frac{\partial E}{\partial H} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

zooals volgt uit (9). In den middelsten regel ziet men duidelijk de *twee* stukken, waaruit het moment van een molecuul in een magneetveld bestaat, n.l. het *permanente* moment en het *geïnduceerde* moment, dat van  $H$  afhangt. Het gemiddelde moment krijgt men nu uit:

$$\mathfrak{M} = \frac{\int \dots \int \mathfrak{M} e^{-a_i E} dx_1 \dots dz_s dp_{x_1} \dots dp_{z_s}}{\int \dots \int e^{-a_i E} dx_1 \dots dz_s dp_{x_1} \dots dp_{z_s}} \quad (14)$$

De integraal in den teller wordt nu nul, zooals men op verschillende manieren kan zien. Mej. v a n L e e u w e n merkt op, dat  $\mathfrak{M}$  lineair van de snelheden afhangt, en dat  $v_i = \partial E / \partial p_i$ .

Beschouwt men dus b.v. de term in  $\mathfrak{M}$ , evenredig met  $v_{x_i}$ , en voert

men hierin de integratie naar  $p_{x_i}$  het eerst uit, dan wordt deze integraal:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial E}{\partial p_{x_i}} e^{-a_1 E} dp_{x_i} = \left[ -\frac{1}{a_1} e^{-a_1 E} \right]_{-\infty}^{+\infty} = 0.$$

Aldus wordt elke term nul. Men kan ook, zooals van Vleck opmerkte, in (14) inplaats van de momenten de snelheden als integratievariabelen invoeren. Volgens (10) is de functionaal-determinant gelijk één, en in  $E$  is dan  $\mathfrak{A}$ , dus het magneetveld, verdwenen. De integraal is dan dus precies zoo, als ze zou zijn, wanneer er geen magneetveld aanwezig was, en moet dus wel nul zijn, wat ook direct volgt uit het feit, dat  $\mathfrak{M}$  een lineaire en dus oneven functie van de  $v_i$  is, terwijl  $E$  een even functie van de  $v_i$  is, en over de  $v_i$  van  $-\infty$  tot  $+\infty$  geïntegreerd moet worden.

#### § 4. *Bijzondere gevallen; het vrije electronen gas.*

Behalve  $E$  zou men in het algemeen nog verwachten als additieve bewegingsintegralen de componenten van de totale impuls. Deze veranderen echter aan het bewijs niets, want zooals wel bekend is, geeft de invoering ervan in (7) slechts de beschrijving van een gas, dat in zijn geheel een constante translatie-snelheid heeft.

Om para- of diamagnetisme te verkrijgen, moet men nogal kunstmatige molecuulmodellen beschouwen en speciale onderstellingen over de botsingen maken. Mej. van Leeuwen beschouwt bijvoorbeeld het geval, dat het molecuul een gladde rotatie-ellipsoïde zou zijn, die in het aequatorvlak een weerstandslooze stroom draagt. De mechanische impuls om de rotatie-as en ook de impuls, behorende bij de stroomsterkte, blijven dan bij de botsingen onveranderd en een willekeurige functie van deze impulsen vormt een nieuwe additieve bewegingsintegraal, waardoor de oorspronkelijke verdeling van deze impulsen over de moleculen beschreven wordt. Het is duidelijk, dat men nu werkelijk diamagnetisme zal krijgen, als buiten het magnetisch veld de stroomsterkte in alle moleculen nul is. Dit diamagnetisme blijft steeds aanwezig, ook wanneer oorspronkelijk in alle moleculen dezelfde constante stroomsterkte was, maar wordt dan overdekt door het hierdoor veroorzaakte paramagnetisme, waarvoor in eerste benadering weer de wet van Curie geldt.

Een tweede voorbeeld, dat Mej. van Leeuwen beschouwt, is een gas, waarvan de moleculen negatief geladen gladde rotatie-ellipsoïden zijn met een positief geladen zwaar bolletje in het middelpunt, zoodat elk molecuul electrisch neutraal is. Omdat weer de impuls om de rotatie-as niet veranderen kan, krijgen we paramagnetisme (en eenig diamagnetisme) als oorspronkelijk alle moleculen om deze as roteerden.

Deze voorbeelden kunnen we als volgt algemeen samenvatten. Veronderstel, dat het impulsmoment van het  $i$ de deeltje in elk molecuul zoo beschut is, dat het constant is, als het molecuul niet botst, en zelfs constant blijft, als twee moleculen botsen. Zij  $I = [\mathbf{r}_i \mathbf{p}_i]$ , dan is dus  $\varphi(I)$  een additieve bewegingsintegraal en de verdelingsfunctie zal volgens (7) zijn:

$$f = A e^{-\frac{E}{kT} + a\varphi(I)} = A e^{-\frac{E}{kT}} \psi(I) \quad (a)$$

$e^{a\varphi(I)} = \psi(I)$  bepaalt de *beginverdeling* van het impulsmoment  $I$  over de moleculen van het gas. De contributie tot het gemiddelde moment is dan voor alle deeltjes, behalve voor het  $i$ de, nul, aangezien slechts voor het  $i$ de deeltje het bewijs van § 3 niet meer opgaat.

Veronderstellen we het veld weer in de  $z$ -richting, en gebruiken we (9) en (13) voor  $E$  en  $m_z$ , dan volgt, door het gedeelte van de exponentieele factor, dat van  $H$  afhangt, te ontwikkelen, en slechts de termen te behouden met de eerste macht van  $H$ :

$$\overline{m_z} = \frac{e}{mc} \overline{(xp_y - yp_x)} + \frac{H}{kT} \left( \frac{e}{2mc} \right)^2 \overline{(xp_y - yp_x)^2} - \frac{e^2 H}{4 mc^2} \overline{(x^2 + y^2)} \quad (b)$$

De index  $i$  hebben we hierbij weggelaten; de gemiddelden moeten genomen worden voor het gas buiten het magneetveld, zoodat dus bijvoorbeeld:

$$\overline{(xp_y - yp_x)^2} = \frac{\int \dots \int dx \dots dp_z (xp_y - yp_x)^2 e^{-\frac{E_0}{kT} + a\varphi(I)}}{\int \dots \int dx \dots dp_z e^{-\frac{E_0}{kT} + a\varphi(I)}} \quad (c)$$

De eerste term in (b) is het gemiddelde moment buiten het veld, en dit zullen we gelijk aan nul veronderstellen; de tweede term geeft het paramagnetische en de derde term het diamagnetische effect. Komt slechts één absolute waarde van  $I$ , bijvoorbeeld  $I_0$ , bij alle moleculen voor, dan is dus in (a)  $f = 0$  als  $|I| \neq I_0$  en men

kan bij de middelingen zooals in (c) de  $e^{a\varphi(I)}$  weglaten, als men slechts integreert over alle waarden van  $x \dots p_z$ , met de conditie  $|I| = I_0$ . Is het magnetisch moment, behoorend bij  $|I| = I_0$  gelijk  $\mu$ , dan wordt (b):

$$\overline{m_z} = \frac{H}{kT} \mu^2 \overline{\cos^2 \theta} - \frac{e^2 H}{6mc^2} \overline{r^2},$$

als  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ ; omdat  $\overline{\cos^2 \theta} = 1/3$ , krijgt men dus de Langevin-formule (4a) voor het paramagnetisme en de formule van Pauli voor het diamagnetisme. Essentieel voor de afleiding hiervan in de klassieke theorie zijn dus de volgende min of meer kunstmatige veronderstellingen:

1°. Het gas is zoo gemaakt, dat in den beginne het impuls-moment van het  $i^{\text{de}}$  deeltje in elk molecuul dezelfde waarde heeft.

2°. Het  $i^{\text{de}}$  deeltje is zoo beschut, dat dit impulsmoment constant blijft, zelfs bij botsingen. Daarom hebben de botsingen geen vat op dit impulsmoment en kan de normale M.B.-verdeeling niet *volledig* bereikt worden.

Interessant is nog het geval van het *vrije electronen gas*. Ziet men af van de rotatie der electronen en beschouwt men alleen de translatiebeweging, dan is het duidelijk, dat het bewijs van § 3 hiervoor geldt, zoodat de translatiebeweging *geen* magnetisme geeft. Dit resultaat schijnt paradox, als men niet zooals in (14) op een bepaald oogenblik het gemiddeld moment over *alle* deeltjes beschouwt, maar één electron in zijn beweging volgt en het *tijdgemiddelde* van zijn magnetisch moment tracht te berekenen. Daar het electron in het magneetveld, afgezien van de botsingen, een spiraalbaan beschrijft, schijnt het, alsof we diamagnetisme moeten krijgen. Aan den anderen kant moeten volgens de algemeene statistische principes de twee wijzen van middelen dezelfde uitkomst geven. De oplossing van deze paradox werd door Bohr en Lorentz gegeven. We moeten bij de beweging van het electron alle toestanden beschouwen, waarin het verkeer kan. Door de botsingen zal het achtereenvolgens al deze toestanden doorloopen. Een zekere tijd zal het dan ook een zoogenaamd *randelectron* zijn. Beschouw een cilindrisch vat, met zijn as in de richting van het magneetveld, en veronderstel voor de eenvoud de snelheid van het electron constant. Den meesten tijd zal het dan in spiraalbanen loopen, waarvan de projecties cirkels zijn ( $a, b, c$  en  $d$  in fig. 2) met straal  $r = \frac{mc}{eH} v$ . Soms echter komt het



in de buurt van den wand, en als we veronderstellen, dat het daar elastisch gereflecteerd wordt, doorloopt het dan een baan, die *tegengesteld* *zin* heeft als de cirkels, en dus ook tegengesteld magnetisch moment heeft. Het is nu weliswaar slechts zelden een randelectron, maar het magnetisch moment, dat het in dat geval heeft, is ook zeer veel groter dan in de cirkels *a, b, c, d* . . . Een nauwkeuriger berekening leert dan, dat in het tijdgemiddelde de bijdragen elkaar juist opheffen <sup>1)</sup>. De rotatie van de electronen zal natuurlijk paramagnetisme geven. Dit is geheel te vergelijken met het tweede voorbeeld van Mej. van Leeuwen, dat boven

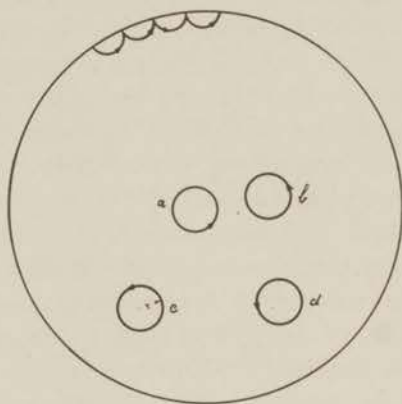


Fig. 2.

vermeld werd. Is het magnetischmoment  $\mu$  ( $= eh/4\pi mc = \text{één B o h r-magneton}$ , zie dit hoofdstuk § 6.), dan zou men dus klassiek voor het vrije electronen gas verwachten:  $\chi = \mu^2/3 kT$ . Zooals voor de hand ligt, kan men trachten, dit toe te passen voor de electronen in metalen, voor zoover men daarvan vermoeden kan, dat ze zich ongeveer als vrij gedragen zullen. (Zie Hoofdstuk II, § 7).

## B. Quantentheorie.

### § 5. Inleiding; magnetisme en Zeeman-effect.

Men mag wel zeggen, dat de volledige rechtvaardiging van de wet van Langevin-Curie voor atoom- en molecuulmodellen, bestaande uit zich bewegende kernen en electronen, eerst mogelijk geworden is in de quantentheorie. De stelling van Mej. van Leeuwen is hier namelijk niet meer van kracht, omdat de M.B.-verdeelingswet, zooals wel bekend is, nu de verdeling geeft over de *discrete energieniveaus* in plaats van over de cellen in de ruimte. Dit brengt met zich mede, dat de coördinaten en momenten niet meer onafhankelijk, ongecorrleerd zijn; men mag in (14) niet meer onaf-

1) Vergelijk de dissertatie van Mej. van Leeuwen ook voor verdere litteratuur.

hankelijk van de  $q$ 's over de  $p$ 's integreeren, en daarmee vervalt dus het bewijs.

Voor de berekening van het gemiddeld moment moet men de energieniveau's en de veranderingen, door het uitwendig veld veroorzaakt, kennen. Men ziet dus, dat er een nauw verband zal bestaan tusschen de theorie van het magnetisme en het Zeeman-effect, evenals dat er is tusschen de theorie van de diëlectrische constante en het Stark-effect. We kunnen dit in het algemeen als volgt nader preciseeren <sup>1)</sup>. Veronderstel een gas van (electrisch neutrale) moleculen of atomen. De energieniveau's van één molecuul, afgezien van de translatie-energie, zullen in het algemeen discreet en vaak zoogenaamd *ontaard* zijn, dat wil zeggen, dat we elk ervan beschouwen moeten als bestaande uit een aantal samengevallen energieniveau's. Dit aantal bepaalt den *graad* van de ontaarding. Zij  $W_n^{(0)}$  een van deze niveau's, zoodat b.v.  $W_n^{(0)}$  en  $W_{n+1}^{(0)}$  heel goeddezelfde energiewaarde kunnen voorstellen. In een uitwendig veld  $F$  <sup>2)</sup> zal dit niveau zich verplaatsen, en we mogen in het algemeen schrijven:

$$W_n^F = W_n^{(0)} - \mu_n F - \frac{\alpha_n}{2} F^2 \quad (15)$$

als we ontwikkelen naar machten van  $F$  en bij  $F^2$  afbreken.

Het moment <sup>3)</sup>, dat bij dezen toestand behoort, is nu algemeen gegeven door:

$$M_n^F = -\frac{\partial W_n^F}{\partial F} = \mu_n + \alpha_n F \quad (16)$$

Men ziet dus, dat  $\mu_n$  het moment van den toestand  $W_n^{(0)}$  is *buiten* het veld, en dat  $\alpha_n F$  het geïnduceerde moment voorstelt. Alleen als  $\mu_n \neq 0$  is, heeft men een lineair Zeeman- (respectievelijk Stark-) effect. Men kan aantonen (zie Hoofdstuk II), dat dit slechts mogelijk is, wanneer  $W_n^{(0)}$  één van de niveau's is, waaruit een ontaard energieniveau is samengesteld. *Een niet ontaard niveau van het mole-*

1) Vergelijk P. Debye, Polare Molekeln (Leipzig, Hirzel, 1929) Kap. VII, p. 148.

2) Steeds in de  $z$ -richting verondersteld.

3) Vergelijk (13). Deze relatie is heel algemeen. Hangt de energie van parameters  $a_1, a_2, \dots$  (zie § 2) af, die het karakter van *extensieve* grootheden hebben, zooals het volume, het magnetisch moment, etc., dan vindt men de bij den toestand behorende *intensieve* grootheid  $A_1, A_2, \dots$  (druk, veldsterkte, etc.) uit  $A_i = -\partial W / \partial a_i$ . Wanneer daarentegen de energie van de intensieve grootheden  $A_i$  afhangt, vindt men de extensieve grootheden uit  $a_i = -\partial W / \partial A_i$ . In het geval van een gas in een magneetveld hebben we met een gemengd geval te doen; de energie hangt af van het volumen en van de magnetische veldsterkte.

cuul vertoont nooit een lineair Zeeman-effect. In het *electric* geval is  $a_n$  gewoonlijk positief; het is de electriche polariseerbaarheid van den toestand  $n$ . In het *magnetisch* geval is  $a_n$  meestal negatief; het geeft in hoofdzaak de diamagnetische inductie, hoewel, zooals we zien zullen, het ook een positieven term bevat, die men de magnetische polariseerbaarheid zou kunnen noemen.

Het gemiddelde moment volgt dan uit:

$$\overline{M^F} = \frac{\sum_n M_n^F e^{-\frac{W_n^F}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{W_n^F}{kT}}} = kT \frac{\partial \log \sigma}{\partial F} \quad (17)$$

als:

$$\sigma = \sum_n e^{-W_n^F/kT}$$

de toestandssom voorstelt <sup>1)</sup>. Door invoering van (15) en (16) en de consequente ontwikkeling naar machten van  $F$ , vindt men:

$$\overline{M^F} = \frac{\sigma_1}{\sigma_0} + \left[ \frac{\sigma_2'}{\sigma_0} + \frac{1}{kT} \left\{ \frac{\sigma_2''}{\sigma_0} - \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_0} \right)^2 \right\} \right] F$$

waarbij:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_0 &= \sum_n e^{-W_n^{(0)}/kT} & ; & \quad \sigma_1 = \sum_n \mu_n e^{-W_n^{(0)}/kT} \\ \sigma_2' &= \sum_n a_n e^{-W_n^{(0)}/kT} & ; & \quad \sigma_2'' = \sum_n \mu_n^2 e^{-W_n^{(0)}/kT} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Het is duidelijk, dat  $\sigma_1/\sigma_0$  het gemiddeld moment voorstelt *buiten* het veld. We zullen dit nul veronderstellen, waardoor men krijgt:

$$\overline{M^F} = \frac{F}{\sigma_0} \left( \sigma_2' + \frac{\sigma_2''}{kT} \right) \quad (19)$$

Natuurlijk zijn  $\sigma_0$ ,  $\sigma_2'$  en  $\sigma_2''$  nog functies van  $T$ , zoodat men in de tweede term van (19) *niet* alreeds de wet van Langevin-Curie moet zien.

1) De thermodynamische beteekenis hiervan is:  $Z = -kT \log \sigma = U - TS - \overline{M^F} F$ , als  $U$  de gemiddelde energie en  $S$  de entropie per molecuul voorstelt. De toestandssom hangt dus *niet*, zooals gewoonlijk, direct samen met de vrije energie maar met een soort gemengde thermodynamische potentiaal. Dit staat in nauw verband met het feit, dat de energie van een toestand afhankelijk gedacht wordt van het volume en de magnetische veldsterkte. (Zie noot 3. blz. 12).

## § 6. Voorbeeld.

Als eenvoudigste voorbeeld zullen we beschouwen een gas, bestaande uit atomen, waarvan de grondtoestand het impulsmoment  $j \frac{h}{2\pi}$  heeft; alle andere energie niveau's veronderstellen we zeer veel hoger gelegen, vergeleken met  $kT$ . Het magnetisch moment is dan  $\mu_0 g j$ , als  $\mu_0 = eh/4\pi mc$  het B o h r-magneton en  $g$  de L a n d é-factor is <sup>1)</sup>. Het grondniveau is  $(2j + 1)$ -voudig ontaard; in een magneetveld zal het zich splitsen in  $2j + 1$  Z e e m a n-componenten:

$$W_m^H = W^{(0)} + mg \mu_0 H \quad (20)$$

Hierin is  $m$  de projectie van  $j$  op de veldrichting; deze kan slechts de discrete waarden  $(-j \leq m \leq +j)$  aannemen. Dit is de welbekende *ruimtequantisatie*.

De term, die quadratisch in  $H$  is, zullen we voorloepig niet beschouwen; aangezien in de sommen (18) nu  $W_n^{(0)}$  eenvoudig  $W^{(0)}$  wordt, dus onafhankelijk van  $n$  is, ziet men uit (19), dat de term met  $H^2$  een *niet van de temperatuur afhankelijke* bijdrage levert en dat ook  $\sigma_2''/\sigma_0$  *niet* van de temperatuur afhangt, zoodat de tweede term van (19) nu de wet van C u r i e geeft. Meer precies krijgt men voor deze tweede term:

$$\overline{MH} = \frac{H}{kT} \frac{g^2 \mu_0^2}{2j + 1} \sum_{-j}^{+j} m^2 = \frac{j(j + 1) g^2 \mu_0^2 H}{3 kT} \quad (21)$$

Men verkrijgt door deze berekening niet alleen de wetmatigheid volgens C u r i e, maar, als we het karakter van den grondtoestand kennen, dat wil zeggen  $j$  en  $g$ , uit spectroscopische gegevens, dan kan men ook de C u r i e-constante  $C$  (zie (4a)) voorspellen:

$$C = \frac{j(j + 1) g^2 \mu_0^2}{3 k} \quad (22)$$

Vooral door de experimenten aan zeldzame aarden vindt dit bevestiging.

Nog een enkel woord over de geschiedenis van formule (21). In de

1) Men vergelijkte voor alle spectroscopische begrippen en de theorie der lijnspectra, die we bekend veronderstellen, L. P a u l i n g and S. G o u d s m i t, *The Structure of Line Spectra* (New York, McGraw-Hill, 1930).

klassieke theorie van Langevin ziet men uit (4), als men  $e\mathcal{E} \cos \vartheta$  ontwikkelt, dat in eerste benadering voor kleine  $\xi$  geldt:

$$\overline{MH} = \frac{H}{kT} \overline{M_z^{(0)2}} = \frac{\mu^2 H}{kT} \overline{\cos^2 \vartheta} = \frac{H}{kT} \frac{1}{3} \mu^2 \quad (23)$$

en aangezien men klassiek verwachten zou  $\mu^2 = \mu_0^2 g^2 j^2$  krijgt men (21) met  $j^2$  in plaats van  $j(j+1)$ . Dit is *niet* in overeenstemming met het experiment. In de *oude quantentheorie*<sup>1)</sup> moest op grond van de ruimtequantisatie een correctie aangebracht worden; omdat  $\vartheta$  niet meer alle waarden kan aannemen, is  $\overline{\cos^2 \vartheta}$  niet meer  $1/3$ , maar:

$$\overline{\cos^2 \vartheta} = \frac{1}{2j+1} \sum_{-j}^{+j} \frac{m^2}{j^2} = \frac{j+1}{3j}$$

Neemt men voor  $\mu^2$  weer  $\mu_0^2 g^2 j^2$  dan volgt (21).

Een moeilijkheid was hier, dat men alleen sterke ruimtequantisatie verwachten kon, als het gas voldoende verdund was, zoodat de tijd tusschen twee botsingen groot was, vergeleken met de periode der Larmor-precessie, en dit was bij de experimenten meestal niet het geval. Anders moet men  $\overline{\cos^2 \vartheta} = \frac{1}{3}$  verwachten, en krijgt men weer de klassieke formule. De nieuwe quantenmechanica leert<sup>2)</sup>, dat in een toestand, gekarakteriseerd door  $j$ , de eigenwaarde van het kwadraat van het totale impulsmoment gegeven is door  $j(j+1)$ , en van het magnetisch moment door  $\mu^2 = \mu_0^2 g^2 j(j+1)$ , onafhankelijk ervan, of men sterke ruimtequantisatie heeft of niet. We kunnen dus (21) net als (23) schrijven:

$$\overline{MH} = \frac{H}{kT} \cdot \frac{1}{3} \cdot \mu^2$$

en zeggen, dat de middeling van  $M_z^{(0)2}$  over alle richtingen, evenals in de klassieke theorie,  $1/3$  oplevert.

### § 7. Het algemeene geval: berekening van $\mu_n$ en $a_n$ in (15).

Van Vleck<sup>3)</sup> is de eerste geweest, die voor een algemeen molecuulmodel, bestaande uit kernen en electronen, heeft laten zien, hoe men volgens de nieuwe quantenmechanica de coëfficiënten  $\mu_n$  en  $a_n$  in (15) kan berekenen, en verder onder welke veronderstellingen

1) W. Pauli, Phys. Zs. **21**, 615, 1920. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4e druk, p. 637.

2) J. H. van Vleck, Nature, **118**, 226, 1926.

3) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **29**, 727, 1927; **30**, 31, 1927; **31**, 587, 1928.

omtrent de ligging der energieniveau's (19) werkelijk de Curie-wet voorstelt.

We herinneren eerst even aan eenige algemeene begrippen en methoden der quantenmechanica <sup>1)</sup>.

Heeft men een mechanisch systeem, dat beschreven wordt door de Hamilton-functie  $H(p, q)$ , dan geeft de quantenmechanica ter bepaling van de mogelijke energieniveau's het volgende algemeene voorschrift: Men vorme de partieele differentiaalvergelijking (*golfgelijking*):

$$(H - W) \psi = 0 \quad (24)$$

waarbij in  $H$  de  $p$ 's vervangen moeten worden door de operatoren  $\frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial q}$ .

Men zoek nu die waarden van  $W$ , waarvoor (24) kwadraat-integreerbare oplossingen bezit. Voor een afgesloten systeem kan men bewijzen, dat slechts een discrete reeks  $W_n$  van zulke waarden van  $W$ , de zoogenaamde *eigenwaarden*, bestaan. Deze zijn nu de mogelijke energieniveau's. De bij elk ervan behorende oplossing noemt men de eigenfunctie  $\psi_n(q)$ . In het algemeen zal bij elke eigenwaarde  $W_n$  slechts één eigenfunctie behooren. Het niveau  $W_n$  is dan *niet ontaard*.

Zijn er meer, lineair-onafhankelijke oplossingen, behorende bij één eigenwaarde  $W_n$ , dan is  $W_n$  *ontwaard* en het aantal van zulke oplossingen geeft den *graad* van de ontaarding aan <sup>2)</sup>. Men kan bewijzen, dat twee eigenfuncties  $\psi_n$  en  $\psi_m$ , behorende bij verschillende eigenwaarden, orthogonaal zijn, en, aangezien het duidelijk is, dat eigenfuncties slechts bepaald zijn op een multiplicatieve constante na, normeert men ze, zoodat:

$$\int \psi_n^* \psi_m d\tau = \delta_{nm} \quad (25)$$

Er moet geïntegreerd worden over de geheele  $q$ -ruimte (volumen-element  $d\tau$ ); met de ster wordt aangeduid, dat de toegevoegd-complexe grootheid bedoeld wordt, en  $\delta_{nm}$  is het bekende K r o n e c k e r-symbool.

Elke grootheid  $F(p, q)$  wordt voorgesteld in de quantenmechanica door een matrix

$$F_{nm} \cdot e^{\frac{2\pi i}{h} (W_n - W_m) t} \quad (26)$$

waarvan de fysische beteekenis de volgende is:

1) Voor een uitvoeriger behandeling, speciaal van de storingstheorie, vergelijkte men de leerboeken, b.v. P. A. M. D i r a c, *The Principles of Quantum Mechanics*; M. B o r n und P. J o r d a n, *Elementare Quantenmechanik*.

2) Men kan aantoonen, dat, als men het systeem stoort door uitwendige krachten, het niveau zich splitst in dit aantal niveau's.

a. een diagonaalterm ( $n = m$ ), die geen exponentieele factor heeft en dus niet van den tijd afhangt, en slechts aan den  $n^{\text{den}}$  toestand toegevoegd is, geeft het tijdgemiddelde van  $F$  in dien toestand aan.

b. een niet-diagonaalterm ( $n \neq m$ ), die wel van den tijd afhangt, geeft aan de waarde van  $F$ , behoorende bij den overgang van het systeem van den toestand  $n$  naar den toestand  $m$ .<sup>1)</sup>

De waarde van  $F_{nm}$  wordt bepaald uit de eigenfuncties door:

$$F_{nm} = \int \psi_n^* F(p, q) \psi_m dt \quad (27)$$

waarbij  $p$  weer door  $\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}$  vervangen moet worden. De bij elke reële fysieke grootheid behoorende matrix heeft de eigenschap, dat ze „hermitisch” is, dat wil zeggen:

$$F_{nm}^* = F_{mn} \quad (28)$$

Voor  $F = p$  en  $F = q$  is dit gemakkelijk te verifiëren, en dan volgt het voor elke reële functie van  $p$  en  $q$ .

Veronderstel, dat het systeem, beschreven door  $H(p, q)$ , „gestoord” wordt door een uitwendige kracht met potentiaal  $\varkappa V(p, q)$ , zoodat de golfvergelijking van het gestoorde systeem is:

$$(H + \varkappa V - W^V) \psi^V = 0 \quad (29)$$

Hierin is  $\varkappa$  een klein getal, de zoogenaamde „storingsparameter”, naar de machten waarvan we alles ontwikkelen. De storingstheorie leert, dat door  $\varkappa V$  een niet ontaard energieniveau  $W_n$  en de eigenfunctie  $\psi_n$  veranderd worden volgens:

$$W_n^V = W_n^{(0)} + \varkappa V_{nn} + \varkappa^2 \sum_k' \frac{|V_{nk}|^2}{W_n^{(0)} - W_k^{(0)}} + \dots \quad (30)$$

$$\psi_n^V = \psi_n^{(0)} + \varkappa \sum_k' \frac{V_{kn}}{W_n^{(0)} - W_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} + \dots \quad (31)$$

Het accent bij de som duidt aan, dat de term  $m = n$  weggelaten moet worden. Uit (27) en (31) volgt onmiddellijk:

$$F_{nm}^V = F_{nm}^{(0)} + \varkappa \sum_k' \left( \frac{V_{nk} F_{km}^{(0)}}{W_n^{(0)} - W_k^{(0)}} + \frac{F_{nk}^{(0)} V_{km}}{W_m^{(0)} - W_k^{(0)}} \right) \dots + \quad (32)$$

1) Bijvoorbeeld: is  $F$  het elektrische moment, dan is  $F_{nm}$  het permanente moment in den toestand  $n$ , en door  $F_{nm}$  wordt de intensiteit van het uitgestraalde licht bij den overgang  $n \rightarrow m$  bepaald.

Geheel analoge formules volgen voor het geval, dat het niveau ontaard is. Inplaats van één index  $n$  gebruikt men er dan beter twee, bijvoorbeeld  $n$  en  $\alpha$ , waarbij  $\alpha$  de verschillende niveau's aanduidt, waaruit  $W_n^{(0)}$  is samengesteld en die door  $\alpha V$  gesplitst worden. De  $\psi_{n\alpha}^{(0)}$  beteekenen nu de zoogenaamde *gestabiliseerde* eigenfuncties, dat zijn bepaalde lineaire combinaties der oorspronkelijke eigenfuncties, waardoor elk der niveau's  $W_{n\alpha}^{(0)}$  gekarakteriseerd worden. Met deze gestabiliseerde eigenfuncties moeten ook de matrixelementen gevormd worden.

Voor een molecuul, bestaande uit kernen en electronen, en dat we electrisch neutraal onderstellen, in een magneetveld  $H$  in de  $z$ -richting, is de Hamilton-functie gegeven door (9). Men ziet dus, dat de storing door het magneetveld gegeven wordt door:

$$\alpha V = -H M_z^{(0)} + \frac{e^2 H^2}{8mc^2} \sum_i R_i^2 \quad (33)$$

als  $M_z^{(0)}$  de  $z$ -component van het magnetisch moment *buiten* het veld voorstelt, het ronde somteeken over alle deeltjes <sup>1)</sup> in het molecuul gaat en  $R_i^2 = x_i^2 + y_i^2$ .

Uit (30) en (32) volgt dan direct voor de veranderingen door  $H$  van een energieniveau en van een diagonaal-element van het magnetisch moment <sup>2)</sup>:

$$\left. \begin{aligned} W_n^H &= W_n^{(0)} - H M_{z,nn}^{(0)} - H^2 \sum_k' \frac{|M_{z,nk}^{(0)}|^2}{W_k^{(0)} - W_n^{(0)}} + H^2 \frac{e^2}{8mc^2} \sum_i R_{i,nn}^2 + \dots \\ M_{z,nn}^H &= M_{z,nn}^{(0)} + 2H \sum_k' \frac{|M_{z,nk}^{(0)}|^2}{W_k^{(0)} - W_n^{(0)}} - H \frac{e^2}{4mc^2} \sum_i R_{i,nn}^2 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

1) Beter electronen, aangezien de kernen wegens hun groote massa weggelaten kunnen worden. De lading van een electron is  $-e$  gesteld ( $e = +4.770 \cdot 10^{-10}$  e. s. e.)

2) Ter verduidelijking beschouwe men het analoge geval van een electrisch veld  $E$  in de  $z$ -richting. De storing zou dan zijn:

$$\alpha V = -E M_z^{(0)} \quad (33a)$$

als  $M_z^{(0)} = \sum_i e_i z_i$  het electrisch moment is buiten het veld. Men krijgt analogoog:

$$\left. \begin{aligned} W_n^E &= W_n^{(0)} - E M_{z,nn}^{(0)} - E^2 \sum_k' \frac{|M_{z,nk}^{(0)}|^2}{W_k^{(0)} - W_n^{(0)}} \dots \\ M_{z,nn}^E &= M_{z,nn}^{(0)} + 2E \sum_k' \frac{|M_{z,nk}^{(0)}|^2}{W_k^{(0)} - W_n^{(0)}} \dots \end{aligned} \right\} \quad (34a)$$



Dit kan nu direct met (15) en (16) vergeleken worden. Men ziet, dat  $\mu_n = M_{z,nn}^{(0)}$  het permanente moment in den  $n^{\text{den}}$  toestand is, en dat  $a^n$  uit twee stukken bestaat, een negatieve diamagnetische term en een positieve term, die men magnetische polarisatie zou kunnen noemen (men vergelijk de analoge term in (34a)). Hierbij zij opgemerkt, dat voor een *atoom*, indien we zooals tot nu toe het eigenmoment (de „spin”) der electronen verwaarloozen, deze term strikt nul zou zijn. Immers het magnetisch moment is dan  $e/2mc$  maal het impulsmoment en dit is een integratie-constante van de beweging, dus in den tijd constant en dus een diagonaalmatrix. We kunnen echter in  $M_z^{(0)}$  in (33) en dus in (34) de „spin” reeds opgenomen denken; deze zal namelijk slechts een bijdrage leveren tot het permanente moment, niet tot de diamagnetische term. Dan zal echter het magnetisch moment niet meer dezelfde richting hebben als het impulsmoment, vanwege het bekende feit, dat voor de spin geldt, dat het magnetisch moment gelijk  $e/mc$  maal het impulsmoment is. En dus zal het magnetisch moment niet meer een integratie-constante der beweging zijn en zullen de niet-diagonaaltermen  $M_{z,nk}^{(0)}$  niet meer nul zijn. Voor *moleculen* is dit natuurlijk zeker het geval.

#### § 8. *Algemeene afleiding van de wet van Curie.*

Veronderstel nu, dat de energieniveau's in groepen bij elkaar liggen, zóó, dat de afstand tusschen de groepen groot is, vergeleken met  $kT$ , terwijl de afstand tusschen de niveau's van een groep klein is, vergeleken met  $kT$ . Bij gewone temperaturen is dit bij de meeste atomen en moleculen het geval (vergelijk § 9 en § 10). In plaats van één index  $n$  zullen we, van Vleck volgend, er nu drie gebruiken,  $n, j, m$ ; door de  $n$  worden de verschillende groepen aangeduid, door  $j$  de niveau's in de groepen en tenslotte door  $m$  de Zeeman-niveau's, waarin elk van deze niveau's zich in een magnetisch veld splitst.

Natuurlijk kunnen  $n$  en  $j$  nog best een heele groep quantengetallen voorstellen. Alle matrixelementen  $F(njm, n'j'm')$  kunnen we dan verdeelen in laag- en hoogfrequente elementen, naarmate  $n'$  gelijk  $n$  is of niet. Voor  $M_z^{(0)}$  zullen we de laagfrequente elementen met  $\mu_z$  aanduiden, dus:

$$M_z^{(0)}(njm; nj'm') = \mu_z(jm; j'm').$$

Men kan nu de sommen van (18) vereenvoudigen na invoering van de  $\mu_n$  en  $a_n$ , die uit (34) volgen. We zullen deze vereenvoudigingen opsommen en niet in alle details opschrijven. Ze zijn:

a.  $W^{(0)}$  zal slechts afhangen van  $n$  en  $j$ ; immers  $W^{(0)}(n, j)$  is de energie buiten het veld.

b. In  $\sigma_0$  en  $\sigma_2''$  behoeft men slechts de termen voor de laagste groep, die we met  $n$  zullen aanduiden, te beschouwen.

c. Het diagonaal-element van  $R_i^2$  zal alleen afhangen van het hoofdquantengetal, aangezien dit de gemiddelde afstand van het electron bepaalt, en zal dus onafhankelijk zijn van  $j$  en  $m$ .

d. Het gedeelte van  $\sigma_2'$ , dat van het polarisatie-deel in  $a_n$  afhangt, kan gesplitst worden in de laag- en hoogfrequente termen. Door gebruik te maken van het feit, dat  $\mu_z$  hermitisch is, en dat de afstand tusschen de niveau's in de laagste groep klein is, vergeleken met  $kT$ , kan men het laag-frequente gedeelte herleiden en met  $\frac{1}{kT} \sigma_2''$  samennemen. Dit is de voornaamste benadering in de afleiding. Voor de susceptibiliteit krijgt men zoo:

$$\chi = \frac{\overline{M_z^H}}{H} = a + \frac{1}{\sigma_0 kT} \sum_{j, m} \sum_{j', m'} |\mu_z(j, m; j', m')|^2 e^{-\frac{W^{(0)}(n, j)}{kT}} \quad (35)$$

als:

$$a = -\frac{e^2}{4mc^2} \sum_i R_i^2(n, n) + \frac{2}{h\sigma_0} \sum_{n'} \sum_{j, m} \sum_{j', m'} \frac{|M_z(njm; n'j'm')|^2}{\nu(n', n)} e^{-\frac{W^{(0)}(n, j)}{kT}} \quad (36)$$

waarbij

$$\sigma_0 = \sum_{j, m} e^{-\frac{W^{(0)}(n, j)}{kT}} \text{ en voorts } h\nu(n', n) = W^{(0)}(n', j') - W^{(0)}(n, j)$$

natuurlijk praktisch onafhankelijk van  $j'$  en  $j$  is.

e. Van Vleck maakt dan gebruik van het zogenaamde *theorem der spectroscopische stabiliteit*. Dit zegt, dat, als men twee gedegenererde niveau's  $n$  en  $m$  heeft, die dus nog door uitwendige invloeden gesplitst kunnen worden in niveau's  $n, \alpha$  respectievelijk  $m, \beta$  en als dan  $f$  een willekeurige reële fysische grootte is, de som:

$$\sum_{\alpha, \beta} |f(n\alpha; m\beta)|^2$$

onafhankelijk is van de wijze, waarop de degeneratie is opgeheven, zoolang maar de splitsing zeer klein is, vergeleken met den afstand der niveau's  $n$  en  $m$ .

Het bewijs is eenvoudig. Laat  $\psi_{n\alpha}$ ,  $\psi_{m\beta}$  de gestabiliseerde eigenfuncties zijn, die behooren bij een bepaalde uitwendige storing. De gestabiliseerde eigenfuncties  $\varphi_{n\alpha}$ ,  $\varphi_{m\beta}$ , die bij een andere storing behooren, zullen lineaire combinaties hiervan zijn:

$$\varphi_{n\alpha} = \sum_{\alpha'} c_{\alpha\alpha'} \psi_{n\alpha'} \quad \varphi_{m\beta} = \sum_{\beta'} d_{\beta\beta'} \psi_{m\beta'} \quad (a)$$

Uit de orthogonaliteit en normering van zoowel de  $\psi_{n\alpha}$ ,  $\psi_{m\beta}$  als de  $\varphi_{n\alpha}$ ,  $\varphi_{m\beta}$  volgt, dat de transformatie (a) orthogonaal moet zijn, of wel:

$$\sum_{\alpha'} c_{\alpha\alpha'} c_{\alpha''\alpha'}^* = \delta_{\alpha\alpha''} \quad \sum_{\beta'} d_{\beta\beta'} d_{\beta''\beta'}^* = \delta_{\beta\beta''} \quad (b)$$

Vormt men nu de matrix-elementen van  $f$  met de  $\varphi$ , dan volgt uit (a):

$$\int \varphi_{n\alpha}^* f \varphi_{m\beta} d\tau = \sum_{\alpha'} \sum_{\beta'} c_{\alpha\alpha'}^* d_{\beta\beta'} \int \psi_{n\alpha'}^* f \psi_{m\beta'} d\tau.$$

Vermenigvuldigt men deze vergelijking met de geconjugeerde complexe vergelijking, dan volgt uit (b), als men sommeert over  $\alpha$  en  $\beta$ :

$$\sum_{\alpha, \beta} \left| \int \varphi_{n\alpha}^* f \varphi_{m\beta} d\tau \right|^2 = \sum_{\alpha, \beta} \left| \int \psi_{n\alpha}^* f \psi_{m\beta} d\tau \right|^2.$$

hetgeen te bewijzen was. Het geldt alleen, wanneer we slechts met de gestabiliseerde eigenfuncties (dat wil zeggen de eigenfuncties in nulde benadering, zie (31)) behoeven te werken, dus wanneer de splitsing zeer klein is <sup>1)</sup>.

Hieruit volgt nu, dat een uitdrukking

$$\sum_{mm'} |A_z(njm; n'j'm')|^2$$

onafhankelijk moet zijn van de richting van het magneetveld, en dus gelijk moet zijn aan:  $\frac{1}{3} \sum_{mm'} |A(njm; n'j'm')|^2$ , als  $A$  de ab-

1) Geheel analoog bewijst men dat de som:

$$\sum_{\alpha, \beta} (f g^*)_{n\alpha; m\beta}$$

nvariant is, als  $f$  en  $g$  twee reële fysieke grootheden zijn.

solute waarde is van de vectormatrix  $\mathfrak{U}$ . Dit is dus de reden, waarom in de quantenmechanica de middeling over de discrete oriëntaties toch weer de klassieke factor  $1/3$  geeft (zie § 6).

Voert men in:

$$\bar{\mu}^2 = \frac{\sum_{j,m} \mu^2(jm; jm) e^{-W^{(0)}(n,j)/kT}}{\sum_{j,m} e^{-W^{(0)}(n,j)/kT}} \quad (37)$$

dan volgt door rekening uit (35):

$$z = a + \frac{\bar{\mu}^2}{3kT} \quad (38)$$

Slechts als  $\mu^2(jm; jm)$  *onafhankelijk* is van  $j, m$ , dat wil zeggen, wanneer al de niveau's  $j$  *hetzelfde* moment hebben <sup>1)</sup>, is  $\bar{\mu}^2$  constant en stelt het tweede deel van (37) de wet van Curie voor. Anders is  $\bar{\mu}^2$  nog *zwak* van de temperatuur afhankelijk.

*f.* De uitdrukking voor  $a$  kan nog verder vereenvoudigd worden, als voor  $M$  *somregels* gelden. In het algemeen zegt men, dat voor een grootheid  $f$  bij een *bepaalde* storing een somregel geldt, als (dezelfde notatie als bij punt  $e$  gebruikend):

$$\sum_{\beta} |f(n\alpha; m\beta)|^2$$

*onafhankelijk* van  $\alpha$  is. Of zoo een somregel geldt, hangt van  $f$  en den aard van de storing af. Is  $f$  het totale elektrische moment, dan geldt de somregel zeer algemeen (Ornstein-Burger-Dorgelo). Is  $f$  het totale magnetische moment  $M$ , dan geldt hij alleen voor speciale storingen en moet voor elk geval apart bewezen worden. Is de somregel geldig, dan krijgt men:

$$a = -\frac{e^2}{6mc^2} \sum_i r_i^a(n, n) + \frac{2}{3h} \sum_{n'} \frac{|M(n, n')|^2}{r(n', n)} \quad (39)$$

1) Dit komt overeen met de oorspronkelijke veronderstelling van Langevin, dat alle moleculen hetzelfde constante moment bezitten. In het electrisch geval geldt het zeer algemeen, aangezien het dipoolmoment van de afmetingen en ladingsverdeling van het molecuul afhangt en deze door het hoofdquantengetal bepaald worden. De analoge wet van Debye geldt dus streng.

Hier is gebruik gemaakt van de vereenvoudiging in  $e$ ; voor  $r_i$  geldt

$$r_i^2 = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2$$

In dit geval is  $\alpha$  dus werkelijk van de temperatuur onafhankelijk <sup>1)</sup>.

### § 9. Paramagnetisme van atomen.

We zullen slechts die atomen beschouwen, waarvoor de zoogenaamde R u s s e l - S a u n d e r s koppeling bestaat <sup>2)</sup>.

De impulsmomenten van de eigenrotatie der electronen stellen zich dan samen tot een resultante  $S$ , en evenzoo de baanmomenten tot een resultante  $L$ . Bij gegeven electronen-configuratie, dat wil dus zeggen bij gegeven quantengetallen der individueele electronen, zijn er dan verschillende waarden van  $S$  en  $L$  mogelijk, waardoor de verschillende *multiplets* bepaald worden. De afstanden tusschen de multiplets worden bepaald door de *electrostatistische* wisselwerkingen tusschen de electronen. De niveau's in een multiplet worden gekarakteriseerd door de verschillende waarden der resultante  $J$  van  $S$  en  $L$ ; de splitsing wordt namelijk bepaald door de *magnetische* wisselwerking tusschen  $S$  en  $L$ .  $S$ ,  $L$  en  $J$  zijn natuurlijk vectoren; in de quantenmechanica worden ze vectormatrices. Correspondierend met het feit, dat de absolute waarde constant is ( $J$  heeft ook nog een vaste richting,  $S$  en  $L$  praecedereen om  $J$ ) zijn  $S^2$ ,  $L^2$  en  $J^2$  diagonaalmatrices. De quantenmechanica leert:

$$S^2(n, n) = s(s+1) \frac{\hbar^2}{4\pi^2}; \quad L^2(n, n) = l(l+1) \frac{\hbar^2}{4\pi^2}; \quad J^2(n, n) = j(j+1) \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \quad (40)$$

waarbij  $n$  op een bepaald niveau in een multiplet betrekking heeft;  $s$ ,  $l$  en  $j$  zijn quantengetallen:  $s = 0$  voor singulets,  $1/2$  voor doublets,  $1$  voor triplets, etc.;  $l = 0, 1, 2$  voor  $S$ -,  $P$ -,  $D$ -termen;  $j$  kan alle waarden aannemen tusschen  $|l - s|$  en  $l + s$ .

De magnetische momenten, afkomstig van de banen en van de spin, volgen dan uit:

$$M_L = \frac{e}{2mc} L; \quad M_S = \frac{e}{mc} S \quad (41)$$

1) In het elektrische geval is (39) algemeen geldig en is  $\alpha$  dus steeds van de temperatuur onafhankelijk.

2) Men vergelijkte steeds: L. Pauling and S. Goudsmit; The Structure of Line Spectra, speciaal Ch. VII en IX.

Door de verschillende evenredigheidsfactoren zal dus het totale magnetisch moment  $M$  niet dezelfde richting hebben als  $J$ , waarop reeds in § 7 gewezen werd.

In een niet te sterk magnetisch veld in de  $z$ -richting zal nu  $J$  zich instellen, zóó dat de projectie  $J_z$  geheel of half-talig is, naarmate  $J$  het is. Dat wil zeggen, dat  $J_z$  een diagonaalmatrix is, en  $J_z(jm, jm) = mh/2\pi$  in overeenstemming met de klassieke stelling van het behoud van het angulaire moment om de  $z$ -richting. Aangezien  $M$  om  $J$  praecedeert, zal  $M_z$  niet constant zijn, dus  $M_z$  zal niet een diagonaalmatrix zijn.

Uit de algemeene formule (30) ziet men dus, dat er een Zeeman-effect van de tweede-orde zal bestaan. De berekening van de niet-diagonaaltermen levert dan, zooals Hill en van Vleck<sup>1)</sup> hebben aangetoond (Verg. (30)):

$$W^H(j, m) = W_j^{(0)} + \mu_0 gmH + \frac{\mu_0^2 H^2}{16} \left\{ \frac{F(j, m)}{W_j^{(0)} - W_{j-1}^{(0)}} + \frac{F(j+1, m)}{W_j^{(0)} - W_{j+1}^{(0)}} \right\} \quad (42)$$

waarbij  $\mu_0$  weer het Bohr-magneton is,  $g$  de Landé-factor:

$$g = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (43)$$

en

$$F(j, m) = \frac{\{(s+l+1)^2 - j^2\} \{j^2 - (s-l)^2\} \{j^2 - m^2\}}{j^2 (j - 1/2) (j + 1/2)}$$

In een zeer sterk magnetisch veld zal het zoogenaamde Paschen-Back-effect optreden. Dat wil zeggen:  $S$  en  $L$  zullen zich onafhankelijk van elkaar instellen;  $S_z$  en  $L_z$  en dus ook  $(M_s)_z$  en  $(M_L)_z$  zullen dan dus diagonaalmatrices zijn.

Aangezien de afstanden tusschen de multiplets groot is, vergeleken met  $kT$ , behoeven we slechts het laagste multiplet te beschouwen. Gaan we terug tot (19), zonder nog gebruik te maken van de algemeene vereenvoudigingen van § 8, behalve voor de diamagnetische term, dan volgt uit (42), als we nog over  $m$  sommeeren<sup>2)</sup>:

1) E. L. Hill and J. H. van Vleck, Phys. Rev. **31**, 715, 1928.

2) Al de volgende resultaten zijn te danken aan van Vleck. Zie: J. H. van Vleck, Phys. Rev. **31**, 587, 1928 (speciaal § 3); J. H. van Vleck and A. Frank, Phys. Rev. **34**, 1494, 1929.

$$\chi = -\frac{e^2}{6mc^2} \sum_i \overline{r_i^2} + \frac{\sum_j \left\{ \frac{\mu_0^2 g^2 j(j+1)}{3kT} + \alpha(j) \right\} (2j+1) e^{-W_j^{(0)}/kT}}{\sum_j (2j+1) e^{-W_j^{(0)}/kT}} \quad (44)$$

waarbij:

$$\alpha(j) = \frac{\mu_0^2}{6(2j+1)} \left\{ \frac{f(j)}{W_{j-1}^{(0)} - W_j^{(0)}} + \frac{f(j+1)}{W_{j+1}^{(0)} - W_j^{(0)}} \right\} \quad (45)$$

$$f(j) = \frac{1}{j} \{ (s+l+1)^2 - j^2 \} \{ j^2 - (s-l)^2 \}$$

De som in (44) gaat over alle niveau's van het laagste multiplet, dus van  $|l-s|$  tot  $l+s$ . We kunnen nu verschillende gevallen onderscheiden:

a. De grondtoestand is een  $^1S$ -toestand. Dan is  $l = s = j = 0$ ; er is geen resulterend magnetisch moment, de tweede term in (44) verdwijnt en we krijgen de bekende formule van Pauli voor het diamagnetisme. Dit geval is altijd verwezenlijkt, wanneer het atoom geheel complete schalen heeft, zoals bij de edelgassen.

b. Het laagste multiplet is zeer wijd, vergeleken met  $kT$ . Dan behoeft in (44) slechts de laagste  $W_j^{(0)}$  beschouwd te worden en kan het somteken weggelaten worden. Afgezien van den term  $\alpha(j)$  en den diamagnetischen term, die beide meestal klein zijn, krijgt men de uitkomst van § 6. Hetzelfde resultaat volgt natuurlijk uit (38) en (39), als men rekening houdt met (42). De groepen niveau's van § 8 zijn nu de enkele niveau's van het grondmultiplet, die dus in § 8 met  $n$  aangeduid zouden worden.

c. Het laagste multiplet is nauw, vergeleken met  $kT$ . Men mag dan  $e^{-W_j^{(0)}/kT}$  vóór het somteken nemen; men moet nu echter oppassen voor den term met  $\alpha(j)$ , aangezien die zeer groot dreigt te worden. Een geheel analoge reductie gebruikend als in de algemeene theorie in § 8 onder *d*, vindt men met goede benadering:

$$\sum_j \alpha(j) (2j+1) e^{-W_j^{(0)}/kT} = \frac{1}{6kT} \sum_j f(j) e^{-W_j^{(0)}/kT}.$$

Voert men de sommaties uit, dan volgt:

$$\chi = \frac{\mu_0^2}{3kT} \{ 4s(s+1) + l(l+1) \} - \frac{e^2}{6mc^2} \sum_i \overline{r_i^2} \quad (46)$$

Dit volgt natuurlijk ook direct uit (38) en (39). De groepen  $n$  van § 8 zijn nu de verschillende multiplets, waarvan de niveau's evenals hier met  $j$  werden aangeduid. Aangezien de matrix-elementen van  $M$  tusschen niveau's van *verschillende* multiplets nul zijn, is in (39) de tweede term nul. Om dan in (38)  $\overline{\mu^2}$  uit te rekenen kunnen we het uitwendig veld zoo sterk denken, dat het Paschen-Back-effect optreedt. Het totale magnetische moment is dan een diagonaal-matrix; voor elk niveau is volgens (40) en (41) het diagonaal-element  $\mu_0^2 \{4s(s+1) + l(l+1)\}$  en dus geldt (46) in dit geval. Volgens het theorema der spectroscopische stabiliteit (§ 8, e) moet het dan ook gelden voor zwakke velden. Immers uit (37) volgt, als men  $e^{-W_j^0/kT}$  weglaat, dat  $\overline{\mu^2}$  evenredig wordt met:

$$\sum_{j,m} \sum_{j',m'} |\mu(j, m; j', m')|^2$$

en dit moet dezelfde waarde hebben, of men nu eerst door de ( $SL$ )-interactie het multiplet in zijn verschillende niveau's splitst en dan door een magnetisch veld elk niveau in de Zeeman-componenten, of wel omgekeerd te werk gaat. Hieruit blijkt ook, dat men hetzelfde resultaat zou krijgen, als door een magnetisch moment van de kern elk niveau nog verder gesplitst was (de zoogenaamde hyperfijnstructuur).

Men heeft deze uitkomsten gebruikt voor een discussie van het paramagnetisme der zeldzame aarden en van de ijzergroep. Aangezien de metingen voor de zouten in vasten toestand of in oplossingen gedaan werden, zullen we hier eerst in Hoofdstuk II op ingaan.

#### § 10. Paramagnetisme van moleculen.

We zullen alleen beschouwen moleculen, welke uit twee atomen bestaan<sup>1)</sup>. Zooals wel bekend is, kan de energie ervan gesplitst worden in drie deelen: de electronenenergie bij vaststaande kernen, de vibratie- en de rotatie-energie der kernen. De afstand tusschen de vibratie-niveau's (quantengetal  $n$ ) is voor practisch alle moleculen en bij gewone temperatuur zeer groot, vergeleken met  $kT$ ; de afstand

1) Zie voor al de bandenspectroscopische begrippen en theorieën R. de L. Kronig, *Bandspectra and Molecular Structure* (Cambridge Univ. Press, 1930) en voor een korte inleiding b.v. A. Ruark and H. Urey, *Atoms, Molecules and Quanta* (McGraw-Hill, 1930), Ch. XII.



tusschen de rotatie-niveau's met quantengetal  $j$  is daarentegen steeds zeer klein, vergeleken met  $kT$ . Tot de onderste groep niveau's, in § 8 met  $n$  aangeduid, behooren dus de laagste electronen-niveau's (als hun onderlinge afstand  $\ll kT$ ) met erop gesuperponeerd de rotatie-niveau's bij  $n=0$ . Over de structuur der electronen-termen is men in den laatsten tijd veel te weten gekomen. We hebben te onderscheiden tusschen de koppelingsmogelijkheden  $a$  en  $b$  van H u n d.

Wat zullen, klassiek, bij een twee-atomig molecuul de constanten van de beweging, en dus quanten-mechanisch de diagonaal-matrices zijn? Allereerst natuurlijk het totale impulsmoment  $J$ ;  $J^2$  is dus weer een diagonaal-matrix met de elementen  $j(j+1)h^2/4\pi^2$ . Verder is het duidelijk, dat niet meer het totale baan-impulsmoment der electronen constant zal zijn, maar slechts de component ervan langs de verbindingslijn der kernen. De waarden (diagonaal-elementen) hiervan zijn  $\sigma_l h/2\pi$ , waarbij  $\sigma_l = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$  <sup>1)</sup>. De energie zal *sterk* afhangen van de absolute waarde van  $\sigma_l$ ; immers de electronen bewegen zich in het zeer sterke *electrische* veld tusschen de kernen. De situatie is dus zooals bij het S t a r k-effect bij sterke velden. Naarmate  $|\sigma_l| = 0, 1, 2 \dots$  spreekt men van  $\Sigma$ -,  $\Pi$ -,  $\Delta$ -... termen van een molecuul. De afstanden van deze termen zijn dus steeds *groot*, vergeleken met  $kT$ . Tenslotte blijft constant het totale impulsmoment  $S$  van de eigenrotaties der electronen.  $S^2$  is dus weer een diagonaal-matrix met de elementen  $s(s+1)h^2/4\pi^2$ . Naarmate  $s=0, \frac{1}{2}, 1 \dots$  heeft men singulet, doublet, triplet, enz. Dat wil dus zeggen, dat evenals bij de atomen door de magnetische wisselwerking van  $S$  met de baanbewegingen weer een splitsing veroorzaakt wordt in de  $\Sigma$ -,  $\Pi$ -, ... niveau's, zoodat deze *multiplets* worden.

Voor de koppeling heeft men nu in hoofdzaak twee mogelijkheden:

*a.* De wisselwerking tusschen spin en baanbeweging is zoo sterk, dat  $S$  tegelijk met de baan aan de verbindingslijn der kernen gekoppeld wordt (Zie fig. 3). De component van  $S$  hierlangs zal dus een diagonaal-matrix zijn met de waarden  $\sigma_s h/2\pi$ , waarbij  $\sigma_s$  alle geheele of halftallige waarden kan aannemen tusschen  $-s$

1) De notaties bij de bandspectra staan nog niet zoo vast als bij de lijnspectra. We volgen de notatie van M u l l i k e n, die ook van V l e c k gebruikt heeft. Vergel. R u a r k and U r e y, l.c. p. 416.

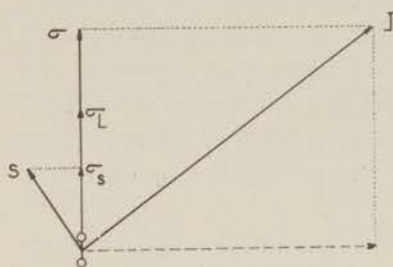


Fig. 3.

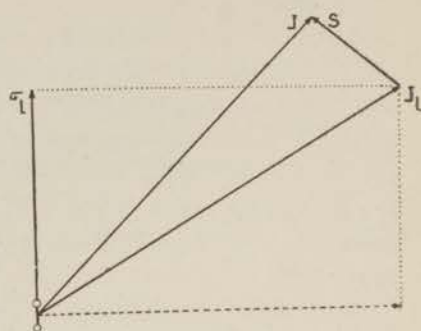


Fig. 4.

en  $+s$ .  $\sigma = \sigma_l + \sigma_s$  met het impulsmoment der kernrotatie samen genomen vormt dan  $J$ .

*b.* De wisselwerking tusschen spin en baanbeweging is zoo zwak, dat ze vergelijkbaar wordt met de wisselwerking tusschen de spin en het magnetisch veld, door de kernrotatie veroorzaakt (zie fig. 4).  $S$  zal zich dan instellen ten opzichte van de resultante  $J_l$  van  $\sigma_l$  en de kernrotatie, en, samen met  $J_l$ ,  $J$  vormen. Opgemerkt dient te worden, dat het impulsmoment der kernrotatie *niet* een constante der beweging, dus gequantiseerd, is;  $\sigma$  en  $J_l$ , ( $\sigma_l$  en  $J_l$ ) zijn zoo te zeggen onafhankelijk van elkaar gequantiseerd en de waarde der kernrotatie volgt dan uit den rechthoekigen driehoek.

In geval *b* zal de splitsing, door  $S$  veroorzaakt, steeds zeer klein zijn, vergeleken met  $kT$ ; in geval *a* daarentegen kan de splitsing soms ermede vergelijkbaar worden. Geval *b* zal steeds optreden in een  $\Sigma$ -toestand; ook, wanneer men eerst geval *a* heeft, zal dit bij hogere rotatietoestanden vaak in geval *b* overgaan. Het magnetisch moment zal natuurlijk in hoofdzaak bepaald worden door de translatie-beweging der electronen en de spin. De kernrotatie geeft een geheel te verwaarloozen bijdrage; het magnetische moment zal dezelfde waarde hebben voor de verschillende rotatie-toestanden, zoodat deze niet verder beschouwd behoeven te worden. We hebben nu verschillende gevallen te onderscheiden <sup>1)</sup>:

1°. De grondtoestand is een  $^1\Sigma$ -toestand; dan is  $\sigma_l = s = 0$  en de electronen-term is enkelvoudig met een magnetisch moment nul. De magnetisch moment-matrix zal slechts hoogfrequente elementen bezitten en we krijgen (39) voor de susceptibiliteit. Hierin is ge-

1) Men vergelijkte weer: J. H. van Vleck, Phys. Rev. **31**, 587, 1928 (§ 4).

woonlijk de eerste term grooter dan de tweede en het molecuul wordt diamagnetisch.

2°. De grondtoestand is een  $\Sigma$ -term, maar niet meer een singulet. Dit is waarschijnlijk het geval bij zuurstof, waarvan de grondtoestand waarschijnlijk een  ${}^3\Sigma$ -term ( $s = 1$ ) is. Zooals gezegd, geldt dan de koppeling  $b$ . De electronen-term is een zeer nauw multiplet. Het magnetische moment is geheel te danken aan de spin en het geval wordt geheel analoog aan  $c$  in § 9, als hierin  $l = 0$  is <sup>1)</sup>. Afgezien van de kleine term  $a$  wordt dus  $\chi$ :

$$\chi = \frac{4 \mu_0^2}{3 kT} s (s + 1) \quad (47)$$

3°. Iets gecompliceerder wordt het, als we koppeling  $b$  hebben met  $\sigma_l \neq 0$ . De electronen-term blijft een zeer nauw multiplet in vergelijking met  $kT$ . Aangezien van  $J_l$  nu echter de component  $\sigma_l$  voor het magnetisch moment van belang wordt, ziet men, dat weer, afgezien van  $a$ , in analogie met (44) <sup>2)</sup>:

$$\chi = \frac{\mu_0^2}{3 kT} \{4s (s + 1) + \sigma_l^2\} \quad (48)$$

4°. Gewoonlijk als  $\sigma_l \neq 0$ , hebben we koppeling  $a$ . Men kan dan weer twee gevallen onderscheiden:

$\alpha$ : Het multiplet is *nauw*, vergeleken met  $kT$ . Weer in analogie met (44), waarbij  $s$  en  $\sigma_l$  de rol spelen van  $s$  en  $l$ , krijgt men (48). Wanneer dus het multiplet maar nauw is, geldt (48) voor beide koppelingen, dus ook voor een koppeling, die intermediair tusschen de beide extreme gevallen  $a$  en  $b$  is, volgens het theorema der spectroscopische stabiliteit.

$\beta$ : Het multiplet is *wijd*, vergeleken met  $kT$ . Dan kan men zeggen, dat  $s$  zoo snel om  $\sigma_l$  praecedeert, dat voor het magnetisch moment slechts  $\sigma_s$  effectief is, zoodat het gegeven wordt door  $2\sigma_s + \sigma_l$  en:

$$\chi = \frac{\mu_0^2}{3 kT} (2\sigma_s + \sigma_l)^2 \quad (49)$$

1) Men kan zeggen, dat  $j_l$  de plaats van  $l$  inneemt, maar niet-effectief is, wat betreft het magnetische moment.

2) Men krijgt  $\sigma_l^2$  en *niet*  $\sigma_l(\sigma_l + 1)$ , zooals men misschien zou denken. Immers, het impulsmoment om de verbindinglijn der kernen is een diagonaal-matrix met elementen  $\sigma_l \hbar/2\pi$ ; ook het kwadraat is dus een diagonaal-matrix met elementen  $\sigma_l^2 \hbar^2/4\pi^2$ . Daarentegen zijn  $s(s + 1) \hbar^2/4\pi^2$  de diagonaal-elementen van  $S^2$ , zooals in § 9 vermeld.

Helaas gaan voor het tweede bekende paramagnetische gas,  $NO$ , geen van deze gevallen op. De grondtoestand is een  ${}^2\Pi$ -toestand; de koppeling  $a$  geldt en het doublet is zoogenaamd normaal, dat wil zeggen, het niveau met  $\sigma = \frac{1}{2}$ , ( $\sigma_s = -\frac{1}{2}$ ), ligt beneden dat met  $\sigma = \frac{3}{2}$ , ( $\sigma_s = +\frac{1}{2}$ ). Maar de doubletsplitsing is vergelijkbaar met  $kT$ , zelfs bij kamertemperatuur. We kunnen dus slechts zeggen, dat  $\chi$  liggen zal tusschen 0 (volgens (49),  $\sigma_s = -\frac{1}{2}$ ,  $\sigma_l = 1$ ) en  $4 \mu_0^2/3 kT$  (volgens (48),  $s = \frac{1}{2}$ ,  $\sigma_l = 1$ ). De experimenteele waarde ligt bij kamertemperatuur dicht bij de bovenste grens. Voor een volledige verklaring moeten we de afleiding van § 8 herzien <sup>1)</sup>.

De hogere electronen-toestanden verwaarloozend, kunnen we voor  $n$ ,  $j$ ,  $m$  van § 8 nemen  $\sigma$  (die dus slechts twee waarden, namelijk  $\frac{1}{2}$  en  $\frac{3}{2}$  kan aannemen),  $j$ , die de rotatieniveau's aanduidt, en weer het magnetisch quantengetal  $m$ .

De vereenvoudiging  $b$  van § 8 is nu echter *niet* meer geldig.

Aangezien de afstand der rotatieniveau's nog steeds klein is, vergeleken met  $kT$ , blijft  $d$  van § 8 daarentegen nog steeds geldig. Ook  $e$  kunnen we nog toepassen. Slechts mogen we nu voor  $M_z^{(0)}$  ( $\sigma j m$ ;  $\sigma' j' m'$ ) niet meer  $\mu_z(jm; j'm')$  schrijven, omdat de sommatie over  $\sigma$  blijft bestaan.

We krijgen zoo in plaats van (35) en (36), als we het diamagnetische deel eveneens verwaarloozen:

$$\chi = \frac{1}{3\sigma_0 kT} \sum_{\sigma} \sum_{j, m} \sum_{j', m'} |M(\sigma j m; \sigma' j' m')|^2 e^{-W^{(0)}(\sigma, j)/kT} + \\ + \frac{2}{3h\sigma_0} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{j, m} \sum_{j', m'} \frac{|M(\sigma j m; \sigma' j' m')|^2}{v(\sigma', \sigma)} e^{-W^{(0)}(\sigma, j)/kT}$$

als:

$$\sigma_0 = \sum_{\sigma, j, m} e^{-W^{(0)}(\sigma, j)/kT}$$

Hierin bestaat zoowel de som over  $\sigma$  als die over  $\sigma$  en  $\sigma'$  met  $\sigma \neq \sigma'$  natuurlijk slechts uit twee termen. Aangezien het magnetisch moment onafhankelijk van den rotatietoestand van het molecuul is, geldt de somregel van  $f$  (§ 8) voor  $M^2$ ). Dus zal

1) Vergelijk weer J. H. van Vleck, l.c. (§ 5).

2) Men ziet dit naar analogie van het electrisch moment in het geval van atomen. Het electrisch moment is hier namelijk zoowel onafhankelijk van de multipletsplitsing  $j$  als van de ruimte-quantisatie  $m$ . De  $\alpha$  en  $\beta$  in  $f$  (§ 8) worden nu de beide paren quantengetallen  $j, m$ , resp.  $j', m'$ .

$\sum_{j', m'} |M(\sigma j m; \sigma' j' m')|^2$  onafhankelijk van  $j$  en  $m$  zijn; het geeft het gemiddelde moment in den toestand  $\sigma$  en, aangezien  $s$  om  $\sigma_s$  praecedert, is het dus gelijk aan  $(2\sigma_s + \sigma_l)^2 \mu_0^2$ , of in ons geval 0 voor  $\sigma = 1/2$  en  $4\mu_0^2$  voor  $\sigma = 3/2$ . Eveneens is  $\sum_{j', m'} |M(\sigma j m; \sigma' j' m')|^2$  onafhankelijk van  $j$  en  $m$ ; het geeft het moment, behoorende bij den overgang van  $\sigma$  naar  $\sigma'$ . Men kan aantoonen, dat het de component van de spin is, loodrecht op de verbindingslijn der kernen<sup>1)</sup>; deze is dus gelijk aan:

$$\{s(s+1) - \sigma_s^2\} \mu_0^2 = 2\mu_0^2.$$

Stellen we  $\nu(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}) = \Delta\nu$ , dan is met goede benadering  $W_{(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})}^{(0)} = W_{(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})}^{(0)} + h\Delta\nu$  en er volgt door invullen:

$$\text{als } \left. \begin{aligned} x &= \frac{\theta^2}{3kT} \\ \theta^2 &= 4\mu_0^2 \frac{1 - e^{-x} + xe^{-x}}{x(1 + e^{-x})} \end{aligned} \right\} \quad (48)$$

$$\text{en: } x = \frac{h\Delta\nu}{kT}.$$

Voor  $x = 0$  ( $T = \infty$ ) krijgen we  $\theta^2 = 4\mu_0^2$  en voor  $x = \infty$  ( $T = 0$ ) wordt  $\theta^2 = 0$ , zooals volgens (48) en (4<sup>o</sup>) te verwachten was. Voor de vergelijking met het experiment, zie men hoofdstuk IV.

### § 11. Verzadigingsverschijnselen.

Aangezien het experimentele materiaal over de verzadigingsverschijnselen schaarsch is, zullen we slechts in het kort op de theorie ingaan. De uitbreiding van de algemeene theorie van van Vleck heeft Niessen gegeven<sup>2)</sup>. We zullen echter slechts speciale gevallen beschouwen.

1°. Veronderstel, dat we een gas hebben van atomen, waarvan de electronen geen spin hebben en waarbij het resulterend impuls-moment der banen in den grondtoestand  $L$  is. Omdat het totale

1) Immers, het energie-verschil van de twee doubletniveau's „correspondeert” met de frequentie, waarmede  $s$  om  $\sigma_s$  praecedert. Evenzoo correspondeert het magnetisch moment bij den overgang van  $\sigma_s = 1/2$  naar  $\sigma_s = -1/2$  met dat gedeelte van het magnetisch moment van de spin, dat deze frequentie heeft, en dat is de loodrechte componente.

2) K. F. Niessen, Phys. Rev. **34**, 253, 1929.

magnetische moment  $M = \frac{e}{2mc} L$  tegelijkertijd met  $L$  een diagonaal-matrix zal zijn ( $M$  en  $L = J$  hebben nu *dezelfde* richting), zal gelden:  $W_{l, m_l}^H = W_l^{(0)} + m_l \mu_0 H$ , als  $m_l$  de projectie van  $L$  op de veldrichting is en als we de diamagnetische term verwaarloozen. Er is nu *geen* Zeeman-effect van de tweede orde.

We hebben weer, zooals in § 6, slechts den grondtoestand te beschouwen en krijgen dan dus voor de toestandssom in (17):

$$\sigma = e^{-W_l^{(0)}/kT} \sum_{m_l=-l}^{+l} e^{-m_l \xi} = e^{-W_l^{(0)}/kT} \frac{e^{l\xi} - e^{-(l+1)\xi}}{1 - e^{-\xi}}$$

als weer  $\xi = \frac{\mu_0 H}{kT}$ . Uit (17) volgt dan voor het gemiddelde moment <sup>1)</sup>:

$$\overline{MH} = \mu_0 \left[ \frac{le^{l\xi} + (l+1)e^{-(l+1)\xi}}{e^{l\xi} - e^{-(l+1)\xi}} - \frac{1}{e^{\xi} - 1} \right] = \mu_0 B(l, \xi) \quad (51)$$

Voor  $\xi \rightarrow \infty$  krijgt men verzadiging ( $\overline{MH} = l\mu_0$ ). Niessen merkte op, dat men kan schrijven:

$$B(l, \xi) = (l + \frac{1}{2}) L \left\{ (l + \frac{1}{2}) \xi \right\} - \frac{1}{2} L \left( \frac{1}{2} \xi \right) \quad (52)$$

als  $L(x)$  weer de Langevin-functie is. Vergelijkt men  $\mu_0 B(l, \xi)$  met  $\mu_0 l L(l\xi)$ , hetgeen het klassieke resultaat zou zijn, dan ziet men uit (52) gemakkelijk, dat  $\mu_0 B(l, \xi)$  *sneller* de verzadigingswaarde bereikt. Verder volgt eenvoudig, als men  $l$  laat toenemen en  $\mu_0$  afnemen, zoo, dat  $\text{Lim}(\mu_0 l) = \mu$ , dat:

$$\text{Lim} \mu_0 B \left( l, \frac{\mu_0 H}{kT} \right) = \mu L \left( \frac{\mu H}{kT} \right) \quad (53)$$

2°. Geheel analoog is het geval, dat de grondtoestand een niet singulet S-toestand is, zooals bijvoorbeeld bij  $Gd^{+++}$ , waar de grondtoestand een  $^8S$  toestand is ( $s = \frac{7}{2}$ ). Omdat  $l = 0$  is, hebben nu  $M$  en  $J$  weer dezelfde richting. Men krijgt analoog aan (51):

$$\overline{MH} = 2 \mu_0 B(s, 2\xi) \quad (54)$$

3°. In het algemeene geval is het meer gecompliceerd. Voor alle temperaturen, waarbij  $kT$  groot is, vergeleken met de multiplet-splitsing, gedraagt het atoom zich, zelfs bij kleine veldsterkten, zooals bleek in § 9, geval  $c$  (formule 46), alsof het Paschen-

1) Vergelijk L. Brillouin, J. de Phys. 8, 74, 1927.

B a c k-effect bestond. Dus kan men rekenen, dat het bij *alle* veldsterkten bestaat.  $S$  en  $L$  zijn dan geheel onafhankelijk en men krijgt de superpositie van (51) en (54):

$$\overline{MH} = \mu_0 B(l, \xi) + 2\mu_0 B(s, 2\xi) \quad (55)$$

Gaat men nu echter met de temperatuur omlaag, dan zal tenslotte  $kT$  klein worden, vergeleken met de multipletsplitsing. Is dan de veldsterkte niet te groot, dan kan men het quadratisch  $Z e e m a n$ -effect (zie (42)) verwaarloozen, en krijgt men geheel analoog aan (51):

$$\overline{MH} = \mu_0 g B(j, g\xi) \quad (56)$$

Maakt men bij vaste temperatuur  $H$  groot en groot, dan zal tenslotte toch het  $P a s c h e n$ -B a c k-effect optreden en zal (56) geleidelijk in (55) overgaan. Dezelfde overgang zal plaats vinden, als we bij constante  $H$  de temperatuur laten toenemen.

## § 12. *Het magnetisme van het vrije electronengas.*

We hebben te onderscheiden tusschen het magnetisme, teweeggebracht door de baanbeweging, en het magnetisme, veroorzaakt door de spin.

1°. Beginnen we met het laatste. Volgens (21) of (44) (deze worden nu identiek, daar  $j = s = \frac{1}{2}$ ,  $g = 2$ ) krijgt men:

$$\chi_p^{klass.} = \frac{\mu_0^2}{kT}. \quad (57)$$

Hierbij is, zooals we tot nu toe nog steeds gedaan hebben, de normale  $B o l t z m a n$ -verdeling over de energie-niveau's verondersteld. We gebruikten de zoogenaamde *klassieke statistiek*. Wilen we echter deze uitkomsten toepassen op de vrije electronen in metalen, dan zal men, zooals  $P a u l i$  inzag<sup>1)</sup>, de zoogenaamde  $F e r m i$ - $D i r a c$ -statistiek moeten toepassen. Zooals bekend is, brengt deze het  $P a u l i$ -principe in rekening: geen twee electronen mogen dezelfde vier quantengetallen hebben. Beschouwen we nu het gas bij het absolute nulpunt, maar eerst buiten het magneetveld. Vanwege het  $P a u l i$ -principe is het nu onmogelijk, dat alle electronen in het laagste translatie-niveau zijn. De eenige mogelijkheid is, dat op elk successief translatie-niveau twee electronen aanwezig

1)  $W. P a u l i$ , *Zs. f. Ph.* **41**, 81, 1927.

zijn, met tegengestelde spinrichting. We zullen een groote nulpunts-energie en nulpuntsdruk hebben en geen magnetisch moment. B brengen we nu een magneetveld aan, dan is het duidelijk, dat we voor een magnetiseering een electron moeten opheffen boven het laatste niveau, dat nog dubbel bezet is. Hoewel dit nu voor een vlak hieronder gelegen niveau een niet zeer groot energieverschil uitmaakt, dat dus door de magnetische energie geleverd kan worden, is dit niet meer het geval voor een wat lager niveau. Men krijgt zoo slechts een zwakke magnetisatie, namelijk afkomstig van de weinige electronen uit de bovenste energie-niveau's, en deze zal ook vrijwel onafhankelijk van de temperatuur zijn. P a u l i vond voor de susceptibiliteit per  $\text{cm}^3$ :

$$\begin{aligned} \chi_p^{F.D.} &= \mu_0^2 \left[ \frac{12 m \left( \frac{n}{V} \right)^{1/2} \left( \frac{\pi}{3} \right)^{2/3}}{h^2} - \frac{64 \pi^4 V m^3 k^2 T^2}{n} \right] \\ &= 2.20 \times 10^{-14} \left( \frac{n}{V} \right)^{1/2} - 1.03 \times 10^7 T^2 \left( \frac{V}{n} \right) \end{aligned} \quad (58)$$

als  $n/V$  het aantal electronen per  $\text{cm}^3$  is. Door de zeer groote dichtheden ( $n/V \sim 10^{22}$ ) geldt deze uitkomst ook nog bij kamertemperatuur voor electronen in een metaal.

2°. De baanbeweging geeft klassiek geen magnetisme, zooals in § 4 vermeld werd. Zeer verrassend was het dus, toen L a n d a u <sup>1)</sup> aantoonde, dat in de quantentheorie de translatiebeweging diamagnetisme oplevert. Door D a r w i n, T e l l e r en v a n V l e e k <sup>2)</sup> werd dit resultaat bevestigd. L a n d a u vindt voor de diamagnetische susceptibiliteit  $\frac{1}{3}$  van de paramagnetische susceptibiliteit, door de spin veroorzaakt; en dit geldt zoowel voor de klassieke als voor de F e r m i - D i r a c-statistiek. De totale susceptibiliteit is dus  $\frac{2}{3}$  van de waarden (58), respectievelijk (57). We zullen de rekening van L a n d a u hier kort weergeven, doch slechts voor de klassieke statistiek.

Beschouwen we alleen de beweging in een vlak, loodrecht op het veld. Het electronengas denken we ons in een cilindrisch vat (straal  $R$ ) met de beschrijvende lijn langs het veld. Een electron zal nu cirkels beschrijven, waarvan het middelpunt  $M$  overal in het

1) L. Landau, Zs. f. Ph. **64**, 629, 1930.

2) C. G. Darwin, Proc. Cambr. Phil. Soc. **27**, 86, 1931. E. Teller, Zs. f. Ph. **67**, 311, 1931. J. H. van Vleck, Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Ch. XII.



vlak kan zijn (alleen niet te dicht bij den rand), maar waarvan de straal  $r$  slechts discrete waarden kan aannemen (zie fig. 5). Door het opschrijven van de Hamilton-functie in poolcoördinaten (oorsprong  $O$ ), ziet men, dat de energie is:

$$E_{n_1 n_2} = \mu_0 H \{2n_1 + |n_2| + n_2 + 1\} \quad (59)$$

als  $n_1$  het hoofdquantengetal is, waardoor de straal bepaald wordt, en

$n_2$  het quantengetal van het impulsmoment om  $O$ , bepaald door

$$\overline{p_\varphi} = m(\overline{xyv_y} - \overline{yv_x}) - \frac{eH}{2c} r^2 = n_2 \frac{h}{2\pi}$$

waaruit volgt:

$$n_2 = \frac{\pi e H}{hc} (r^2 - d^2) \quad (60)$$

$n_2$  kan alle waarden hebben, positief en negatief. Het energieniveau (59) is dus oneindigvoudig ontaard, overeenkomende met de willekeurige positie van het middelpunt  $M$ .

Landau schrijft nu voor de toestandssom in (17) ( $\sigma_r = \frac{\mu_0 H}{kT}$ ):

$$\sigma = \sum_{n_2 = -\frac{\pi e H R^2}{hc}}^0 \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\xi(2n_1 + |n_2| + n_2 + 1)} \quad (61)^1$$

1) Men krijgt *niet* hetzelfde resultaat, als we bij dezelfde grenzen het gemiddeld moment uitrekenen uit:

$$\overline{MH} = \frac{\sum_{n_2} \sum_{n_1} \left( -\frac{\partial E_{n_1 n_2}}{\partial H} \right) e^{-E_{n_1 n_2}/kT}}{\sum_{n_2} \sum_{n_1} e^{-E_{n_1 n_2}/kT}}$$

Bij deze wijze van middelen moet men de randelectronen medenemen, die in (61) weggelaten zijn. Vergelijk voor de discussie van deze paradox bovengenoemde artikelen van Teller en van Vleck.

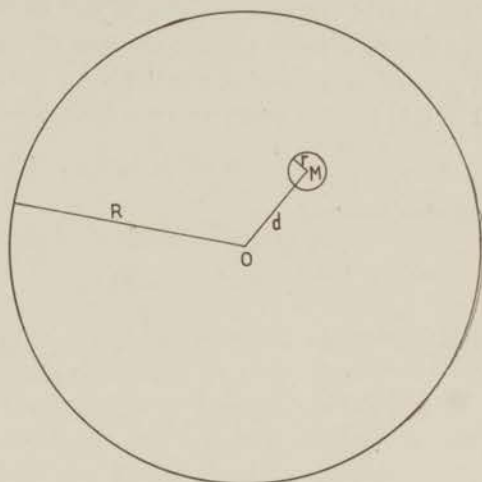


Fig. 5.

Ondersteld is namelijk, dat  $R \gg r$ ; in (60) kan dan  $r^2$  verwaarloosd worden en  $d$  moet kleiner zijn dan  $R$ . Positieve waarden van  $n_1$  zijn verwaarloosd, omdat slechts voor zeer weinige electronen  $r^2 > d^2$ . Uit (17) en (61) volgt nu voor het gemiddelde moment per electron:

$$\overline{MH} = -\mu_0 L(\xi)$$

en dus voor kleine  $\xi$ :

$$z = -\frac{\mu_0^2}{3kT}$$

## TWEEDE HOOFDSTUK

### THEORIE VAN HET PARAMAGNETISME VAN VASTE STOFFEN

#### § 1. Inleiding.

De theorie van het magnetisme van vaste stoffen bevindt zich in een veel minder bevredigenden vorm dan de theorie voor gassen, terwijl het experimenteele materiaal zeer veel uitgebreider is <sup>1)</sup>.

Wat dit experimenteele materiaal betreft, hier zij slechts vermeld, dat men de volgende groepen zou kunnen onderscheiden:

*a.* De „normale” metalen; deze zijn hetzij zwak diamagnetisch, zooals *Cu, Ag, Au*, hetzij zwak paramagnetisch, zooals *K, Na, Rb, Cs*; dit paramagnetisme is vrijwel onafhankelijk van de temperatuur.

*b.* De metalen, waarvan de atomen onafgebouwde electronenschillen bezitten; dat zijn de ijzergroep, de *Pd*- en *Pt*-groepen en de groep der zeldzame aarden, waar nog veel onderzocht moet worden.

Naar het magnetisch gedrag kan men onderscheiden:

1. de ferromagnetische metalen, *Fe, Ni* en *Co*, die natuurlijk het meest bekend zijn,

2. de zwak paramagnetische metalen, waarvan  $\chi$  bij verhooging der temperatuur hetzij wat toeneemt (*Ru, Rh, Os, Ir*), hetzij afneemt (*Pd, Pt*) <sup>2)</sup>. In het laatste geval volgt  $\chi$  de wet van Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (1)$$

*c.* De zouten der normale metalen, zooals *KCl*, etc. Deze zijn bijna steeds diamagnetisch. Uitzonderingen zijn die zouten, zooals *CuCl<sub>2</sub>*, waarvan het metaalion een onvolledige schil heeft, hoewel het metaal atoom die niet bezit. Deze zouten zijn paramagnetisch en

1) Voor overzichten vergelijke men de reeds vermelde boeken van van Vleck, Ch. XI en XII, en Stoner. Verder E. C. Wiersma, Wis- en Nat. Tijdschrift 5, 1, 1930. C. Gorter, Physica 11, 171, 1931.

2) Verg. A. N. Guthrie and L. T. Bourland, Phys. Rev. 37, 303, 1931.

volgen bij niet te lage temperatuur weer de wet van Curie-Weiss; ze zijn analoog met groep *d*.

*d*. De zouten der metalen van groep *b*, zooals  $NiSO_4$ ,  $CoCl_2$ ,  $FeCl_2$ , de zouten der zeldzame aarden, zooals het bekende gadoliniumsulfaat, etc. Deze zijn steeds paramagnetisch en bij hoogere temperatuur geldt steeds de wet van Curie-Weiss (1). De oorzaak van het paramagnetisme in deze zouten is het metaalen niet het anion. Dit blijkt uit het feit, dat de waarde van de zogenoemde Curie-constante *C* uit (1) grootendeels onafhankelijk van het anion en van de kristalstructuur is en dat ook voor oplossingen vrijwel dezelfde *C* gevonden wordt.

De  $\theta$  is echter voor al deze gevallen verschillend;  $\theta$  kan positief en negatief zijn, doch is voor de zouten vrij klein, steeds kleiner dan 100, en vaak practisch nul, zoodat dan de wet van Curie geldt. Bij lage temperatuur (temperatuur van vloeibare waterstof bijvoorbeeld) geldt (1) meestal niet meer, terwijl soms  $\chi$  van het veld afhankelijk wordt. Naar den aard dezer afwijkingen kan men dan deze zouten weer in verdere groepen verdeelen; vergelijk daarvoor ook hoofdstuk IV, § 4.

*e*. Complexe zouten. Een aantal hiervan, zooals  $KMnO_4$ ,  $K_4Fe(CN)_6$ , hebben een kleine, weinig van de temperatuur afhankende, paramagnetische susceptibiliteit. Andere, zooals  $K_3Cr(CN)_6$ , gedragen zich als groep *d*.

#### A. Klassieke Theorie.

#### § 2. De theorie van Weiss.

Weiss heeft de theorie van Langevin in twee verschillende richtingen uitgebreid om rekenschap te geven van de wisselwerking tusschen de deeltjes in een kristal. Ze zijn waardevol, omdat ze min of meer *phaenomenologisch* zijn, waardoor ze essentieel ook nog in de quanten-theorie blijven gelden.

1°. Ten eerste heeft Weiss de hypothese van het *inwendige veld* ingevoerd. In een kristal zal de richtende kracht *F*, die op een deeltje werkt, niet slechts bepaald zijn door het uitwendige veld *H*, maar door:

$$F = H + vI \quad (2)$$

als *I* de magnetisatie en *v* een constante is, die voor ferromagnetische stoffen zeer groot is (orde 10.000) en experimenteel bepaald

moet worden. Dit, gecombineerd met (3) uit hoofdstuk I:  $\bar{m}/\mu = L(\xi)$ , waarbij  $\xi = \mu F/kT$  en  $I = \rho z \bar{m}$ , als  $\rho$  de dichtheid en  $z$  het aantal magnetische deeltjes per gram voorstelt, geeft nu een meer gecompliceerde afhankelijkheid van  $I$  als functie van  $H$  en  $T$ .

Op de discussie zullen we niet ingaan <sup>1)</sup>. Vermeld zij slechts, dat men zoo verklaren kan:

I. De mogelijkheid van een spontane magnetisatie.

II. Het bestaan van een overgangstemperatuur  $\theta$ , de Curie-temperatuur; voor  $T < \theta$  zal de stof ferromagnetisch zijn (dat wil zeggen, spontane magnetisatie kunnen vertoonen), voor  $T > \theta$  zal de stof paramagnetisch zijn en voor  $\chi$  geldt dan (1), waarbij: <sup>2)</sup>

$$C = \frac{z\mu^2}{3k} \quad (3)$$

De  $\theta$  hangt samen met  $\nu$  door:

$$\theta = \nu \rho C \quad (4)$$

Van eenige essentiële trekken van het ferromagnetisme wordt dus rekenschap gegeven en bovendien wordt (1) verklaard. Hierbij zij echter opgemerkt, dat voor de ferromagnetische materialen de Curie-temperatuur zeer groot is (orde 1000), overeenkomende met de zeer groote waarde van  $\nu$ . De  $\theta$  voor de paramagnetische zouten uit groep *d* is klein en vaak negatief, wat dus volgens (4) een negatief inwendig veld zou vereischen. Bovendien gedragen deze zouten zich voor  $T < \theta$  lang niet alle ook maar eenigszins ferromagnetisch. Hoewel dit thans, nu het formeel karakter van het inwendige veld  $\nu I$  duidelijker geworden is, minder vreemd is, dan het vroeger scheen, mag men toch zeggen, dat de wet van Curie-Weiss algemeener is dan de theorie van het inwendige veld.

2°. Dit blijkt ook wel uit de tweede uitbreiding van de theorie van Langevin. Weiss <sup>3)</sup> heeft voor het eerst afgezien van de vrije draaibaarheid van de magnetische dipolen in een kristal. Weiss toonde aan, dat onder eenvoudige aannamen voor een poeder weer de wet van Curie moest gelden.

Zijn afleiding werd bestreden door Stern <sup>4)</sup>. In nauw verband

1) Verg. P. Debye, Handbuch der Radiologie Vol. VI, p. 686.

2) In tegenstelling met hoofdstuk I geven we de susceptibiliteit per gram en niet per molecuul.

3) P. Weiss, C. R. 156, 1674, 1913.

4) O. Stern, Zs. f. Ph. 1, 147, 1920.

hiermede staat een artikel van Ehrenfest<sup>1)</sup>, die onder speciale aannamen ook de wet van Curie voor een poeder afleidde. In § 3 zullen we deze rekeningen samenvatten<sup>2)</sup>.

### § 3. Afleiding van de wet van Curie voor kristalpoeders.

Beschouw eerst één kristalliet en veronderstel, dat de magnetische dipolen hierin de evenwichtstand  $r_0$  hebben, die een hoek  $\beta$  met het uitwendige magnetische veld  $H$  maakt. (Zie fig. 6). Laat  $r$  de momentane stand van de dipool zijn. De hoek tusschen  $r_0$  en  $r$  noemen we  $\alpha$ , die tusschen  $r$  en  $H$ ,  $\delta$ . De binding der dipolen aan  $r_0$  zullen we voor de eenvoud slechts afhankelijk van  $\alpha$  veronderstellen. Dit is evenwel niet noodig; men kan ook met Foëx<sup>3)</sup> drie onderling loodrechte richtingen invoeren, inplaats van alleen  $r_0$ , en dan  $r$  aan deze assen gebonden denken met een potentieele energie, die uit drie termen bestaat. Het verschil is gering. Zij de potentieele energie der binding  $f(\alpha)$ .

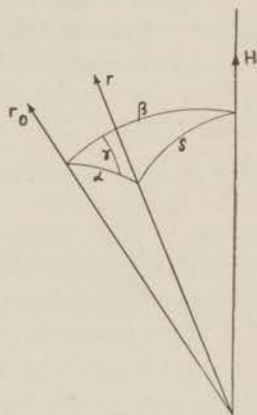


Fig. 6.

Veronderstelt men, dat het kristalliet buiten het magneetveld geen magnetisch moment bezit, dan moet  $f(\alpha)$  nog aan een voorwaarde voldoen.

$$\text{Voldoende is:} \quad f(\pi - \alpha) = f(\alpha) \quad (5)$$

Dit is a priori wel duidelijk. Men kan het bevestigen door buiten het veld het gemiddeld moment in de richting  $H$  (wat nu een willekeurige richting is) uit te rekenen. Volgens het theorema van Boltzmann krijgt men:

1) P. Ehrenfest, Leiden Comm. Suppl. 44b.

2) Ten onrechte, naar het ons schijnt, bespreekt Debye deze uitbreiding van de theorie van Langevin tegelijk met de invoering van discrete instellingen (Verg. ook V. Lenz, Phys. Zeitschr. 21, 613, 1920). Deze ruimte-quantisatie heeft niets met kristalkrachten te maken en men krijgt ze ook, als men bij een gas van de klassieke theorie naar de quantentheorie overgaat.

3) G. Foëx, Ann. de Phys. 16, 174, 1921.

$$\bar{m}_0 = \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \mu \cos \delta e^{-f(a)/kT} \sin a \, da \, d\gamma}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-f(a)/kT} \sin a \, da \, d\gamma}$$

Nu is:  $\cos \delta = \cos a \cos \beta + \sin a \sin \beta \cos \gamma$

Dit geeft: 
$$\bar{m}_0 = \mu \cos \beta \frac{I_1}{I_0} \quad (6)$$

als: 
$$\left. \begin{aligned} I_0 &= \int_0^\pi e^{-f(a)/kT} \sin a \, da \\ I_1 &= \int_0^\pi e^{-f(a)/kT} \sin a \cos a \, da \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Is nu aan (5) voldaan, dan is  $I_1 = 0$  en dus  $\bar{m}_0 = 0$ .

In een magnetisch veld zal de potentieele energie van een dipool in den stand  $r$  worden:

$$V = f(a) - \mu H \cos \vartheta \quad (8)$$

Berekenen we nu weer het gemiddelde moment in de richting van  $H$ . Aangezien we nu niet geïnteresseerd zijn voor verzadigingsverschijnselen, nemen we  $\mu H \ll kT$  en ontwikkelen de machten van  $\varepsilon$ . We behouden de termen met eerste machten van  $H$  en krijgen in het algemeen:

$$\bar{m} = \mu \cos \beta \frac{I_1}{I_0} \left[ 1 + \frac{\mu H}{kT} \left\{ \frac{I_0^2 - I_1^2}{I_1 I_0} \cos \beta + \frac{I_2}{2 I_1} \frac{1 - 3 \cos^2 \beta}{\cos \beta} \right\} \right] \quad (9)$$

als:

$$I_2 = \int_0^\pi e^{-f(a)/kT} \sin^3 a \, da \quad (10)$$

Of, als aan (5) voldaan is:

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 H}{kT} \left\{ \cos^2 \beta + \frac{I_2}{2 I_0} (1 - 3 \cos^2 \beta) \right\} \quad (9a)$$

Tot nu toe hebben we slechts één kristalliet beschouwd. Hebben we nu te doen met een kristalpoeder, waar de evenwichtstanden  $r_0$  volgens het toeval verdeeld zijn, dan hebben we te vermenigvuldigen met  $\frac{1}{2} \sin \beta \, d\beta$  en te integreren over  $\beta$  van 0 tot  $\pi$ . Uit (9) volgt dan:

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 H}{3 kT} \left( 1 - \frac{I_1^2}{I_0^2} \right) \quad (11)$$

en uit (9a):

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 H}{3 kT} \quad (11a)$$

de wet van Curie. Als dus aan voorwaarde (5) voldaan is, zal de wet van Curie gelden en zooals we gezien hebben, *beteekent* de voorwaarde (5), dat elk kristalliet *buiten* het veld *geen* magnetisch moment heeft.

#### § 4. Opmerkingen.

1°. Stern veronderstelt:  $f(a) = \frac{a}{2} a^2$ ; aan (5) is dus *niet* voldaan en dus krijgt hij ook niet de wet van Curie. Zijn resultaten krijgt men uit (11) door de integralen,  $a^2/kT$  groot onderstellend, approximatief te berekenen. Ehrenfest veronderstelt slechts de twee standen  $a = 0$  en  $a = \pi$  als mogelijk, en deze twee even waarschijnlijk buiten het magneetveld. Dat wil dus zeggen:  $f(0) = f(\pi)$  en  $f(a) = \infty$  voor  $a \neq 0, \pi$ . Aan (5) is dus voldaan en bovendien wordt  $I_2/I_0 = 0$ , dus:

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 H}{kT} \cos^2 \beta.$$

Ook Foëx komt, bij iets algemeenere veronderstellingen over de binding, zooals in § 3 vermeld, tot de wet van Curie voor poeders, waarbij hij ook de aan (5) analoge aannamen maakt. Bovendien voert hij een anisotroop inwendig veld in, waardoor hij de afwijkingen van de wet van Curie-Weiss bij lage temperaturen kwalitatief beschrijven kan.

2°. Hoewel dus bij de onderstelling (5) het resultaat voor een poeder geheel onafhankelijk wordt van de functie  $f(a)$ , speelt de exacte vorm van deze functie een groote rol, wanneer we de *verzadigingsverschijnselen* beschouwen. Men ziet dit direct, wanneer men den term met  $H^2$  uitrekent. Onder de veronderstelling (5) krijgt men voor een poeder:

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 H}{3kT} + \frac{\mu^4 H^3}{30 k^3 T^3} \left( -2 + 4 \frac{I_2}{I_0} - 3 \frac{I_2^2}{I_0^2} \right) \quad (12)$$



Voor het model van Ehrenfest wordt de tweede term eenvoudig: —  $\mu^4 H^3 / 15 k^3 T^3$ ; inderdaad ziet men in dit geval gemakkelijk in, dat voor een willekeurige veldsterkte:

$$\frac{\bar{m}}{\mu} = E(\xi) = \int_0^1 u \operatorname{tgh}(\xi u) du$$

als  $\xi = \mu H/kT$ . Voor  $E(\xi)$  vindt men de ontwikkeling:

$$E(\xi) = \frac{\xi}{3} - \frac{\xi^3}{15} + \frac{2\xi^5}{105} - \dots$$

In het algemeene geval hangt  $\bar{m}$  van  $I_2/I_0$  af en dus van de functie  $f(a)$ .

## B. Quantentheorie.

### § 5. Inleiding. Theorie van het ferromagnetisme volgens Heisenberg.

De quantentheorie van het paramagnetisme van vaste stoffen is van zeer recenten datum. Vroeger had men reeds getracht, vooral voor de zouten der zeldzame aarden (Hund)<sup>1)</sup>, om uit de spectroscopische gegevens de magnetonengetallen (of de Curieconstanten) te berekenen, hierbij veronderstellend, dat de ionen *in het kristal* zich gedragen zouden als *in den gastoestand*. Hund had, zooals bekend is, zeer veel succes bij de zeldzame aarden, maar de analoge berekeningen voor de ijzergroep (Laporte en Sommerfeld)<sup>2)</sup> gaven waarden, die sterk afweken van de experimenteel gevondene. De oorzaak hiervan is klaarblijkelijk, dat de onvolledige groep, die voor het paramagnetisme verantwoordelijk is, bij de zeldzame aarden diep in het atoom, en dus beschermt, ligt, terwijl het bij de ijzergroep de buitenste schaal is, waardoor de wisselwerkingen tusschen de ionen er veel meer vat op hebben. Eerst in den laatsten tijd heeft men deze wisselwerkingen nader in rekening trachten te brengen.

Men heeft, in analogie met de twee uitbreidingen van de theorie van Langevin door Weiss (zie § 2), voornamelijk de volgende twee wisselwerkingskrachten beschouwd.

1) F. Hund, Zs. f. Ph. **33**, 345, 1925.

2) O. Laporte und A. Sommerfeld, Zs. f. Ph. **40**, 333, 1926. O. Laporte, Zs. f. Ph. **47**, 761, 1928.

1°. *Het zoogenaamde „Austausch“-effect van Heisenberg*<sup>1)</sup>. Door de identiteit der electronen krijgt men een voor de quantenmechanica typische degeneratie, als men van de wisselwerking der electronen afziet. De electronen van een atoom, maar ook van verschillende atomen, kunnen van plaats verwisselen. Brengt men nu de *electrostatistische* krachten in rekening, dan wordt deze degeneratie opgeheven. Bedenkt men, dat de totale eigenfunctie van het systeem volgens het P a u l i-principe antisymmetrisch zijn moet in de spin- en de baancoördinaten der verschillende electronen, dan kan men inzien, dat men deze splitsing *formeel* beschrijven mag, als veroorzaakt door een zeer sterke interactie tusschen de *spin's* der verschillende electronen<sup>2)</sup>. De interactie-energie tusschen twee spin's wordt hierbij:

$$W = -a_{ij} (S_i, S_j) \quad (13)$$

en is dus evenredig met het scalaire product der spinvectoren;  $a_{ij}$  is een zeer groote constante (de zoogenaamde „Austausch“-integraal), als de spins niet ver van elkaar verwijderd zijn en wordt bepaald door de electrostatistische krachten tusschen de electronen.

Is  $a_{ij} > 0$ , dan zullen dus volgens (13) de beide spins evenwijdig trachten te staan, aangezien dit dan de toestand van de kleinste „potentiele“ energie is.

Men moet de interactie (13) niet verwarren met de werkelijk bestaande magnetische interactie der spins, die steeds te verwaarloozen is<sup>3)</sup>.

Door de interactie (13) tusschen de electronen van *één* atoom kon Heisenberg de groote afstanden tusschen de verschillende multiplets verklaren<sup>4)</sup>. Door de interactie (13) tusschen de

1) W. Heisenberg, *Zs. f. Ph.* **38**, 411, 1926. P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. A* **112**, 661, 1926.

2) Verg. P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. A* **123**, 714, 1929; *The Principles of Quantum Mechanics*, § 66, speciaal p. 216.

3) De potentiele energie tusschen twee magneetjes met moment  $\mu_1$  en  $\mu_2$  is:

$$\frac{(\mu_1, \mu_2)}{r^3} - \frac{3(\mu_1, r)(\mu_2, r)}{r^5}$$

als  $r$  de onderlinge afstand is. Slechts het eerste stuk hiervan zou dus ook met (13) kunnen overeenkomen.

4) Immers, de verschillende multiplets komen overeen met verschillende waarden van de totale resultante  $S$  der spins der electronen (zie § 9, Hfdst. 1). Of wel, in de verschillende multiplets zijn de spins der electronen verschillend ten opzichte van elkaar georiënteerd, wat volgens (13) groote energieverschillen geeft.

electronen van *verschillende* atomen (of ionen) kan nu verklaard worden het sterke inwendige veld van Weiss, dat voor het ferro-magnetisme noodig is. De theorie van Heisenberg<sup>1)</sup> voert zoo tot dezelfde vergelijkingen<sup>2)</sup> als de theorie van Weiss, behalve dat de Langevin-functie vervangen wordt door de functie  $\mu_0 B(s, \xi)$  van § 11, waarin  $s$  de totale spin der atomen is. Zij verklaart dus ook de spontane magnetisatie bij voldoende lage temperatuur. Bovendien verklaart zij ook de groote waarde van  $\nu$  (zie (2)), en is *in principe* in staat,  $\nu$  uit de eigenschappen der atomen en de kristalstructuur te berekenen.

Het volgende voorbeeld kan dit alles misschien iets duidelijker maken. Veronderstel twee electronen, eerst zonder wisselwerking, in een één-dimensionale „doos” van de lengte  $\pi$ . De golfvergelijking:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi = 0$$

heeft nu bij de energie  $E_{n_1 n_2} = \frac{h^2}{8\pi^2 m} (n_1^2 + n_2^2)$  twee oplossingen, namelijk  $\psi_1 = \frac{2}{\pi} \sin n_1 x_1 \sin n_2 x_2$  en  $\psi_2 = \frac{2}{\pi} \sin n_2 x_1 \sin n_1 x_2$ . Dit is de degeneratie, waarvan boven gesproken werd. Brengt men nu de interactie  $V_{12}$  als een storing aan, dan moet men eerst de geschikte lineaire combinaties, de zogenaamde gestabiliseerde eigenfuncties, kennen (zie § 7, Hfdst. I). Men vindt, dat deze zijn:

$$\psi^{\text{symm.}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_2); \quad \psi^{\text{antis.}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - \psi_2) \quad (14)$$

De energie zal zich nu splitsen in twee niveau's:

$$\left. \begin{aligned} E^s &= E_{n_1 n_2} + I_{12} + a_{12} \\ E^a &= E_{n_1 n_2} + I_{12} - a_{12} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

$$\text{als: } \left. \begin{aligned} I_{12} &= \iint \psi_1^2 V_{12} dx_1 dx_2 = \iint \psi_2^2 V_{12} dx_1 dx_2 \\ a_{12} &= \iint \psi_1 \psi_2 V_{12} dx_1 dx_2 \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

1) W. Heisenberg, Zs. f. Ph. 49, 619, 1928; Probleme der Modernen Physik (Sommerfeld Festschrift) p. 114.

2) Tenminste in den betrekkelijk ruwen vorm, welke de theorie door de wiskundige moeilijkheden nu nog heeft.

volgens (30), Hfdst. I. Van het teeken van  $a_{12}$  hangt het dus af, welk niveau het laagst ligt. Tot nu toe hebben we van de spin afgezien. Broughten we deze in rekening, dan moet men bedenken, dat volgens het Pauli-principe de totale eigenfunctie antisymmetrisch in de electronen moet zijn. Dat wil dus zeggen, dat  $\psi^{\text{symm.}}$  met een in de spincoördinaten der beide electronen antisymmetrische, en  $\psi^{\text{antis.}}$  met een in de spincoördinaten symmetrische functie vermenigvuldigd moet worden.

Ziet men van de wisselwerking van de spin en de baanbeweging af en denkt men een zwak magneetveld aangebracht, dan kan men dus zeggen, dat in den toestand  $E^s$  de beide spins tegengestelde richting hebben:  $E^s$  is dus *onmagnetisch* en blijft dus ongedegenereerd. In den toestand  $E^a$  daarentegen hebben de spins dezelfde richting:  $E^a$  is dus *magnetisch*, heeft de totale spin  $s = 1$  en krijgt dus het gewicht 3.

We kunnen nu ook zeggen, dat het verschil  $2a_{12}$  in (15) door een soort fictieve interactie tusschen de spins van den vorm (13) veroorzaakt wordt. Immers, als de spins parallel zijn, wordt  $W = -a_{12}$  en als ze antiparallel zijn, wordt  $W = +a_{12}$ . In de definitie van  $a_{12}$  komt echter *niet* de magnetische wisselwerking der spins voor, maar de *electrostatische* potentiaal  $V_{12}$  tusschen de beide electronen.

Bij voldoende lage temperatuur zal het systeem zich bevinden in den laagsten energietoestand. Is  $a_{12} > 0$ , dan is dit  $E^a$ ; het systeem zal dus magnetisch zijn. Het zal een spontane magnetisatie vertoonen!

2°. *Het Stark-effect der ionenvelden.* Een ion in een kristal bevindt zich in het „natuurlijke” elektrische veld, afkomstig van de nabij gelegen ionen. Dit zal een Stark-effect veroorzaken en hierdoor zal het ion ten opzichte van een uitwendig magnetisch veld zich anders gedragen dan in den gastoestand<sup>1)</sup>. De quantitative theorie hiervan is in den laatsten tijd ontwikkeld door Kramers, Bethe en van Vleck<sup>2)</sup>. In de volgende paragrafen zullen we hierop wat nader ingaan.

### § 6. Een theorema van Kramers<sup>3)</sup>.

Brengt men een systeem, bestaande uit kernen en electronen, in een uitwendig *electric* veld van willekeurige sterkte en inhom-

1) Voor de verklaring der absorptie-spectra van kristallen van zeldzame aarden is het Stark-effect der ionenvelden het eerst beschouwd door J. Becquerel (Zie b.v. Zs. f. Ph. **58**, 205, 1929).

2) H. A. Kramers, Proc. Kon. Acad. v. Wet. **32**, 1176, 1929; **33**, 959, 1930; H. A. Kramers en J. Becquerel, Proc. Kon. Acad. v. Wet. **32**, 1190, 1929. H. Bethe, Ann. d. Ph. **3**, 133, 1929; Zs. f. Ph. **60**, 218, 1930. J. H. van Vleck, Phys. Rev. **37**, 467, 1931; Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities Ch. XI.

3) H. A. Kramers, Proc. Kon. Acad. v. Wet. **33**, 959, 1930 (§ 2).

geniteit, dan zullen, als het aantal der electronen *oneven* is, de energieniveau's steeds gedegenerereerd blijven en de graad der degeneratie is *even*, dus minstens twee. Slechts als het aantal electronen *even* is, kan een electrisch veld van geschikte sterkte en inhomogeniteit de energieniveau's volledig splitsen en dus de degeneratie volledig opheffen.

K r a m e r s bewijst deze algemeene stelling als volgt: Brengt men de spin der electronen in rekening (de spins der kernen worden verwaarloosd, aangezien hun invloed op de energie heel gering is), dan moet men volgens de theorie van P a u l i den toestand van het systeem beschrijven door  $2^n$  eigenfuncties:

$$\varphi_{s_1, s_2, \dots, s_n} \quad (17)$$

waarbij  $n$  het aantal electronen,  $s_k$  de component van de spin van het  $k^{\text{de}}$  electron in een vaste richting in eenheden  $h/2\pi$  (dus  $s_k = +\frac{1}{2}$  of  $-\frac{1}{2}$ ) is en de  $\varphi$ 's functies van de coördinaten der electronen en kernen zijn. Wanneer het systeem zich nu in een uitwendig *electrisch* veld bevindt, zal de H a m i l t o n-functie reëel zijn; deze bevat namelijk slechts termen van den 0<sup>den</sup> en 2<sup>den</sup> graad in de impuls- en spin-operatoren, met reële coëfficiënten. Dit is direct duidelijk, als we van de spin afzien; de spin brengt bij invoering mede de spin-baan interactie, evenredig met  $(L, S)$ , en eventueel ook de spin-spin interacties (zie (13) en noot 3, pag. 44), en we zien, dat het ook hiervoor geldt. Slechts een *magnetisch veld* brengt termen in de H a m i l t o n-functie, die *lineair* in de impulsen zijn.

Als een uitbreiding van het eenvoudige feit, dat bij een reële S c h r ö d i n g e r-vergelijking  $\varphi$  en  $\varphi^*$  oplossingen bij dezelfde energie zijn, bewijst nu K r a m e r s, dat, als we de spin in rekening brengen<sup>1)</sup>, bij een reële H a m i l t o n-functie tegelijk met (17):

$$\varphi'_{s_1, s_2, \dots, s_n} = (-1)^k \frac{\sum s_k - \frac{n}{2}}{2} \varphi^*_{-s_1, -s_2, \dots, -s_n} \quad (18)$$

een oplossing van dezelfde energie zal zijn. Opdat nu dit energieniveau ongedegenerereerd zij, moet:

$$\varphi'_{s_1, \dots, s_n} = a \varphi_{s_1, \dots, s_n}$$

1) Hierbij gaat men dus van de scalaire S c h r ö d i n g e r-vergelijking tot de  $2^n$  simultane „Pauli” vergelijkingen over.

Vult men (18) in en gaat men tot de complex geconjugeerde waarden over, hierbij  $s_k$  door  $-s_k$  vervangend, dan volgt:

$$a^* a = (-1)^n$$

Dit is onmogelijk, als  $n$  oneven is, en dus moet het niveau ontaard zijn. Is echter  $n$  even, dan kan men  $a = 1$  nemen, en kan het niveau ongedegeneerd zijn.

Als een onmiddellijke gevolgtrekking krijgen we nu ook de stelling, dat een *ongedegeneerd niveau nooit magnetisch* kan zijn, hetgeen reeds in § 5 vermeld werd. Voor de scalaire, reële Schrödinger-vergelijking is dit direct duidelijk. Immers, dan volgt zooals boven, dat bij een niet-ontaard niveau een reële eigenfunctie behoort. Het magnetische moment is echter lineair in de impulsen en als  $q_n$  reëel is, volgt dus dat  $M_{nn} = -M_{nn}$ . Maar, omdat  $M$  hermitisch moet zijn, is  $M_{nn}^* = M_{nn}$  en dus  $M_{nn} = 0$ . Ook met de spins kan men, met behulp van (18) en als  $n$  even is, hetzelfde analoog bewijzen. Het magnetisch moment heeft dus voor een niet-ontaard niveau *geen* diagonaal-elementen. Men kan dus zeggen, dat dit niveau niet magnetisch is, of wel, dat het geen lineair Zeeman-effect vertoonen zal. (vergel. (34), Hoofdst. I).

Kramers heeft dit algemeene resultaat gebruikt bij de door hem gegeven verklaring van de experimenten van Becquerel over de paramagnetische draaiing van het polarisatievlak bij kristallen der zeldzame aarden bij lage temperaturen. Voor de magnetische susceptibiliteit volgt uit het theorema van Kramers, dat bij ionen met een *oneven* aantal electronen  $\chi$  zelfs bij lage temperatuur ongeveer omgekeerd evenredig met  $T$  zal zijn, daar het magnetische moment steeds laagfrequente elementen zal hebben. Is het aantal electronen echter *even* en zijn de kristalvelden voldoende asymmetrisch, dan zal bij voldoende lage temperatuur  $\chi$  onafhankelijk van de temperatuur kunnen worden, daar  $M$  dan slechts hoogfrequente elementen zal kunnen hebben.

### § 7. Het Stark-effect der ionenvelden.

Wil men den invloed van de kristalvelden op de susceptibiliteit nader nagaan, dan moet precies onderzocht worden, hoe het inhomogene elektrische veld der nabijgelegen ionen de energieniveau's van het beschouwde ion zal splitsen. De grootte van de splitsing

zal natuurlijk van de sterkte van het veld afhangen. De wijze van splitsing (graad van ontaarding der niveau's, relatieve ligging, etc.) zal daarentegen, behalve door de sterkte, vooral bepaald worden door de symmetrie-eigenschappen van het kristalveld. Door *Bethe* is dit voor verschillende symmetrie-klassen nauwkeurig onderzocht. Hij paste het toe ter discussie van de resultaten van de experimenten van *Becquerel*, niet echter ter berekening van de susceptibiliteit. De afleiding is tamelijk gecompliceerd en we willen er hier niet verder op ingaan. In principe is het echter mogelijk, de susceptibiliteit als functie van de temperatuur nauwkeurig te bestudeeren, als de kristalstructuur en de toestand der ionen geheel bekend zijn.

In het algemeen mogen wij echter uit de beschouwingen van *van Vleck* (§7 en §8, Hoofdst. I.) concludeeren, dat ook nu nog de formules (37), (38), (39) uit Hoofdst. I. zullen blijven gelden. Is  $\bar{\mu}^2$  niet nul, dan zal men  $\alpha$  weer mogen verwaarloozen in eerste benadering en krijgt men dus ongeveer de wet van *Curie*. Is daarentegen  $\bar{\mu}^2 = 0$ , dan zal de stof para- of diamagnetisch zijn met een gewoonlijk kleine, van de temperatuur onafhankelijke  $\chi$ . Dit alles geldt voor niet te lage temperaturen, waarbij de fundamentele onderstelling van § 8 Hoofdst. I over de ligging der energie-niveau's nog geldig blijft. Men ziet, dat dit dus in eerste benadering met de experimentele resultaten overeenkomt. Meestal is de  $\theta$  in de wet van *Curie-Weiss*, (1), vrij klein, zoodat de eerste benadering de wet van *Curie* is.

Voor een afleiding van de wet van *Curie-Weiss* voor sommige gevallen zij hier naar een ander proefschrift verwezen<sup>1)</sup>. Tracht men de afleiding te geven door middel van het „inwendige veld” van *Weiss*, dus door middel van het „Austausch”-effekt, dan is het onzeker, of daaruit een geheel afdoende verklaring te verkrijgen is, doch een negatief teeken van  $\theta$ , dus een negatief inwendig veld, is nu geen principieele moeilijkheid meer; het beteekent, dat  $a_{ij} < 0$  in (13), en dit zal meestal het geval zijn.

We komen nu tot de berekening van  $\bar{\mu}^2$ , dus van de *Curie*-constanten of van de magnetonengetallen. *Kramers* en *van Vleck* ontwikkelen daartoe de electriche potentiaal van de nabijgelegen ionen van uit de kern van het beschouwde ion

1) Dissertatie C. J. Gorter, Leiden 1932.  
WIERSMA, Onderzoekingen.

in een Taylor-reeks. Aangezien er evenwicht is, moeten de lineaire termen in  $x$ ,  $y$ ,  $z$  nul zijn; de constante termen kan men weglaten, en men krijgt in eerste approximatie:

$$V_1 = A x^2 + B y^2 + C z^2 \quad (19)$$

waarbij, van wege  $\Delta V_1 = 0$ ,  $A + B + C = 0$ . De assen zijn zoo gekozen, dat de termen met  $xy$ ,  $yz$  en  $zx$  nul worden. We zullen verder veronderstellen, dat  $V_1$  steeds zoo klein is, dat de koppeling in het ion de Russell-Saunders-koppeling blijft, zoodat we een totale resultante  $S$  van de spins en  $L$  van de baanmomenten blijven behouden.  $V_1$  kan echter wel zoo sterk zijn, dat de spinbaan interactie:

$$V_2 = a(L, S) \quad (20)$$

verbroken kan worden („electrisch Paschen-Bac-effect”). In (20) is  $a$  een constante, waardoor de grootte van de multiplet-splitsing bepaald wordt.

We kunnen nu met van Vleck verschillende gevallen onderscheiden:

I. Allereerst is nu duidelijk dat als  $V_1$  zóó klein is, dat de erdoor teweeggebrachte splitsing *klein* is, vergeleken met  $kT$ , het ion zich geheel als in den gastoestand zal gedragen. Is in (19) steeds  $A > B > C$ , dan kunnen we de voorwaarde hiervoor schrijven:

$$h_{\Delta v_s} \approx (A - C) \bar{x}^2 \ll kT \quad (21)$$

Immers, de splitsing  $h_{\Delta v_s}$  wordt bepaald door de diagonaal-elementen of de gemiddelden van (19). Men kan dus nu de formules van § 9, Hoofdst. I toepassen. Dit geval schijnt voor te komen bij de kristallen der zeldzame aarden en, aangezien de splitsing van het grondniveau van het ion in den gastoestand van de orde van  $10^3$  tot  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  is, geldt meer speciaal het grensgeval  $b$  van § 9, Hoofdst. I. Men bedenke namelijk, dat  $k = 0.7 \text{ cm}^{-1}$ , zoodat  $kT$  bij  $T = 300^\circ$  nog maar  $210 \text{ cm}^{-1}$  is. Volgens (21) moet dan voor de zeldzame aarden de splitsing ten gevolge der kristalvelden van de orde van  $10 \text{ cm}^{-1}$  zijn. Men vergelijkte verder § 8.

II. Is  $\bar{V}_1 \gg \bar{V}_2$ , dan heeft men een volledig Paschen-Bac-effect en we kunnen de spin en de baanbeweging onafhankelijk behandelen. Zijn nu  $A$ ,  $B$  en  $C$  alle ongelijk, dan kan men aantoonen, dat de  $L$ -degeneratie *volkomen* opgeheven wordt. Is dus de



splitsing door  $V_1$  groot, vergeleken met  $kT$ , dan zal de baanbeweging in het geheel niet tot het magnetisme bijdragen. De voorwaarden hiervoor zijn dus:

$$\left. \begin{array}{l} a \\ b \end{array} \right\} \begin{array}{l} A \neq B \neq C \\ h \Delta v \gg kT \end{array} \quad (22)$$

Hierbij zal  $h \Delta v_s$  van de orde zijn:  $\bar{x}^2$  vermenigvuldigd met het kleinste verschil tusschen  $A$ ,  $B$  en  $C$ . De spin zal door het elektrische veld niet direct beïnvloed worden. Dit kan slechts geschieden door tusschenkomst van de spin-baan interactie (20). Daar  $\bar{V}_1 \gg \bar{V}_2$ , kunnen we  $V_2$  als kleine storing behandelen. Daar nu  $L$  reeds volkomen gesplitst is, kan men inzien, dat (20) geen diagonaal-elementen zal hebben en dus slechts storingstermen van de tweede orde in de energie zal geven (zie (30) Hoofdst. I). Daar  $a$  van de orde van de multipletsplitsing  $h \Delta v_m$  is, is dus de voorwaarde dat de spin volkomen vrij blijft: <sup>1)</sup>

$$\frac{(h \Delta v_m)^2}{h \Delta v_s} \ll kT \quad (23)$$

Is aan de drie voorwaarden (22) en (23) voldaan, dan zal dus:

$$\chi = \frac{4 \mu_0^2}{3 kT} s (s + 1) \quad (24)$$

Deze formule schijnt vrij goed te gelden voor de ijzergroep, vooral voor het begin der groep. Het eerst is dit opgemerkt door Bose en Stoner<sup>2)</sup>. De multipletsplitsing in de ijzergroep is van de orde van  $10^2$  tot  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Voor (23) is dus bijvoorbeeld bij  $T = 150^\circ$  een splitsing nodig van de orde van  $10^3$  tot  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Men vergelijke verder § 9 en vooral de geciteerde dissertatie van Gorter. Is aan (23) niet voldaan, dan zal ook de spin steeds minder tot  $\chi$  bijdragen.

III. Natuurlijk zijn dit slechts twee extreme gevallen. Men kan wat meer precies de overgangen volgen voor een cilindrisch symmetrisch kristalveld. Dan wordt (19):

$$V_1' = A (x^2 + y^2 - 2z^2) \quad (19a)$$

1) De  $h \Delta v_s$  in den noemer komt van den „resonantie-noemer” in de storing van de tweede orde van de energie. (Zie (30), Hoofst. I).

2) D. M. Bose, Zs. f. Ph. **43**, 864, 1927; E. C. Stoner, Phil. Mag. **8**, 250, 1929. Bovenstaande rechtvaardiging door de ongelijkheden (22) en (23) is echter afkomstig van J. H. van Vleck (Phys. Rev. **37**, 467, 1931).

Dit is door K r a m e r s <sup>1)</sup> nauwkeurig onderzocht. We krijgen de volgende mogelijkheden:

1e.  $\bar{V}_2 \gg kT \gg \bar{V}_1'$ . Het atoom is dan geheel vrij en we krijgen volgens geval *b* van § 9, Hoofdst. I:

$$z = \frac{\mu_0^2 g^2 j(j+1)}{3kT}$$

waarin men de *g* en *j* van het laagste multipletniveau nemen moet. Voor de verzadigingsverschijnselen zie men § 11, Hoofdst. I.

2e.  $\bar{V}_2 \gg \bar{V}_1' \gg kT$ . Elk niveau *j* van het multiplet wordt nu gesplitst volgens:

$$\Delta W_{mj} = AC \{3m^2 - j(j+1)\} \quad (25)$$

*m* is de projectie van *j* op de symmetrie-as en bepaalt het impulsmoment om deze as; *C* is een constante, die nog van de electronenconfiguratie afhangt, maar waarschijnlijk steeds positief is, als het multiplet „normaal” is (dat wil zeggen: het niveau met de kleinste *j* ligt het laagst). Men ziet, dat de niveau's met  $-m$  en  $+m$  samenvallen: het elektrische veld heft de degeneratie niet volkomen op. We hebben nu te nemen de *j* van het onderste multipletniveau en dan van (25) weer het laagste niveau. Er zijn nu weer drie gevallen mogelijk voor dit laagste niveau:

*a.*  $m = 0$  (*j* een geheel getal,  $C > 0$ ). Het onderste niveau is dan niet meer gedegeneerd en *z* is nul, afgezien van de hoogfrequente termen.

*b.*  $|m| = j$  ( $C < 0$ ). Het onderste niveau is nu magnetisch. K r a m e r s toont aan, dat een magnetisch veld langs de symmetrie-as het in twee niveau's zal splitsen; een veld loodrecht op de as splitst het daarentegen niet. Maakt het veld een hoek  $\vartheta$  met de as, dan krijgt men voor de beide niveau's:

$$W \pm \mu_0 g j \cos \vartheta H.$$

Uit (17), Hoofdst. I, ziet men, dat men voor een kristalpoeder de functie van E h r e n f e s t krijgt (zie § 4):

$$\bar{M} = \mu_0 g j E(\xi) \quad ; \quad \xi = \frac{\mu_0 g j H}{kT}$$

dus voor kleine  $\xi$ :

$$\bar{M} = \frac{\mu_0^2 g^2 j^2}{3kT} H.$$

1) H. A. Kramers, Proc. Kon. Acad. v. Wet. 32, 1176, 1929.

c.  $|m| = \frac{1}{2}$  ( $j$  halftallig,  $C > 0$ ). K r a m e r s toont aan, dat zoowel een veld evenwijdig aan, als een veld loodrecht op de as het niveau zal splitsen. Maakt het veld een hoek  $\vartheta$ , dan krijgt men:

$$W \pm \frac{1}{2} g \mu_0 \{ \cos \vartheta + (j + \frac{1}{2}) \sin \vartheta \}$$

De verzadigingskromme is nu veel gecompliceerder. Voor kleine  $H/T$  krijgt men, weer voor een kristal-poeder:

$$\bar{M} = \frac{j(j+1) g^2 \mu_0^2}{6 kT} H.$$

3e.  $\bar{V}_1' \gg \bar{V}_2 \gg kT$ . Men heeft nu een volledig electricch P a s c h e n - B a c k-effect. De spin is volkomen vrij, zal zich dus in een magnetisch veld geheel isotroop instellen en zal dus de bijdrage (24) tot  $\chi$  geven; bij verzadiging zal dit geval de functie  $2 \mu_0 B(\xi, 2s)$  met  $\xi = \mu_0 H/kT$  leveren. Voor  $L$  krijgen we weer de splitsing (25) door het kristalveld. Is de laagste term  $m_l = 0$ , ( $C > 0$ ), dan geeft  $L$  geen bijdrage tot  $\chi$ . Is daarentegen de laagste term  $|m_l| = l$  ( $C < 0$ ), dan krijgen we weer een E h r e n f e s t-functie van  $L$  en de totale  $\chi$  zal voor een kristal-poeder worden:

$$\chi = \frac{\mu_0^2}{3 kT} \{ 4s(s+1) + l^2 \}.$$

Het geval  $|m_l| = \frac{1}{2}$  kan niet voorkomen, daar  $l$  steeds een geheel getal is. Voor het geval van doublets heeft K r a m e r s precies nagegaan, hoe de energieniveau's en de  $g$ -waarden verlopen van het geval 2e naar het geval 3e, zoodat men voor doublets, als  $\bar{V}_1'$  en  $\bar{V}_2$  beide  $\gg kT$ , ook den overgang van  $\chi$  nauwkeurig kan volgen.

4e.  $\bar{V}_1' \gg kT \gg \bar{V}_2$ . Dit geeft dezelfde resultaten als 3e.

5e.  $kT \gg \bar{V}_2 \gg \bar{V}_1'$ . Het atoom is weer als geheel vrij te beschouwen en we krijgen volgens geval c van § 9, Hoofdst. I:

$$\chi = \frac{\mu_0^2}{3 kT} \{ 4s(s+1) + l(l+1) \}$$

Bij verzadiging krijgen we (55) Hoofdst. I.

6e.  $kT \gg \bar{V}_1' \gg \bar{V}_2$ . Dit geeft hetzelfde als 5e wegens het principe der spectroscopische stabiliteit.

Zoals in II kunnen we ook schattingen maken, onder welke omstandigheden de verschillende gevallen zuiver optreden. We zien hiervan af, daar ter verklaring van het experimenteele materiaal

de resultaten van III niet gebruikt zijn. Bovendien lijden deze beschouwingen aan de onzekerheid, of (19) en (19a) wel voldoende goed het kristalveld voorstellen.

§ 8. *Het paramagnetisme der zeldzame aarden.*<sup>1)</sup>

Zoals reeds gezegd, hebben we hier het geval I van § 7, zoodat we de formules (44) en (45) van Hoofdst. I kunnen toepassen. Een moeilijkheid zij hier echter vermeld. Het is namelijk moeilijk te begrijpen, dat de kristalvelden een zóó kleine splitsing geven, als noodig is. Schattingen omtrent de sterkte der velden uit de kristalstructuur geven namelijk steeds een  $\bar{V}_1$  van de grootteorde van  $10^3$  tot  $10^4$   $\text{cm}^{-1}$ . Het is natuurlijk mogelijk, dat in de kwadratische termen het veld nog isotroop is, zoodat  $A = B = C = 0$ , maar zelfs de termen van hogere orde geven volgens *B e t h e*<sup>2)</sup> nog splitsingen van de orde van  $250$   $\text{cm}^{-1}$ .

Wil men formule (44) van Hoofdst. I toepassen, dan moet men allereerst het laagste multiplet van het ion kennen en weten, of het normaal („regelrecht”) of geïnverteerd („verkeert”) is. *H u n d* heeft hiervoor regels gegeven<sup>3)</sup>.

Ze luiden:

1e. Van de termen, die bij een bepaalde electronen-configuratie mogelijk zijn, liggen de termen met de grootste waarde van  $s$  het laagst.

2e. Van de groep termen met een gegeven waarde van  $s$  ligt de term met de grootste waarde van  $l$  het laagst.

3e. De multiplets, die gevormd worden door een electronen-configuratie, bestaande uit minder dan de helft van het aantal electronen in de volledige schil, zijn meestal normaal (de kleinste  $j$ -waarde ligt het laagst). In het andere geval zijn ze gewoonlijk geïnverteerd. (De grootste  $j$ -waarde ligt het laagst).

Kent men de electronen-configuratie, dan kan men opzoeken, welke multiplets mogelijk zijn<sup>4)</sup>, en dan bepalen deze regels den grondtoestand.

Aangezien de multipletsplitsing groot is (orde  $10^3$  tot  $10^4$   $\text{cm}^{-1}$ ), weet men nu al genoeg voor de berekening van de *C u r i e*-con-

1) Voor een nadere bespreking van de onderwerpen van § 8 en § 9 zie Dissertatie *C. J. Gorter*.

2) *H. Bethe*, Zs. f. Ph. **60**, 218, 1930.

3) Vergel. *Pauling and Goudsmit*, p. 166.

4) Vergel. bijv. de tabellen bij *Pauling and Goudsmit*, p. 156.

stante. Immers, zooals gezegd, hebben we nu geval *b* van § 9, Hoofdst. I en wordt  $\chi$  met zeer goede benadering gegeven door:

$$\chi = \frac{\mu_0^2 g^2 j(j+1)}{3 kT} \quad (26)$$

waarin, daar *s*, *l* en *j* bekend zijn en *g* uit formule (43) van Hoofdst. I volgt, alles berekend kan worden. H u n d heeft dit het eerst gedaan en de resultaten met het experiment vergeleken. Meet men  $\chi$  voor een grammolecuul en is *C* de C u r i e-constante, dan vindt

men het magnetonengetal  $\frac{\mu}{\mu_0}$  in Bohr-magnetonen uit:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{1}{\mu_0} \sqrt{\frac{3k}{N}} C = 2.84 \sqrt{c} \quad (27)$$

als *N* het getal van Avogadro is. Uit (26) volgt dus:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = g \sqrt{j(j+1)}$$

V a n V l e c k en F r a n k<sup>1)</sup> hebben de berekeningen van H u n d nog verbeterd door de multipletsplitsing in rekening te brengen. Ze gebruikten de volledige formules (44) en (45) van Hoofdst. I. Voor de *totale* multipletwijdte gebruikten ze een formule van G o u d s m i t<sup>2)</sup>:

$$\frac{\Delta \nu_m}{R} = \frac{2L+1}{2l+1} \frac{a^2 (Z-\sigma)^4}{n^3 l(l+1)}$$

waarin *R* de R y d b e r g-constante en *a* de fijnstructuurconstante is; *n* en *l* zijn de quantengetallen der aequivalente electronen, waardoor het multiplet is gevormd (bij de zeldzame aarden 4*f*-electronen, dus *n* = 4, *l* = 3). *L* is de resultante der *l*'s (tot nu toe *l* g e n o e m d!), *Z* de kernlading en  $\sigma$  de afschermingsconstante (bij de zeldzame aarden door v a n V l e c k en F r a n k gelijk aan 34 genomen). Voor de relatieve ligging der multiplets kan men dan de interval-regel van L a n d é gebruiken<sup>3)</sup>. Voor de temperatuur werd  $T = 300^0$  genomen. Natuurlijk zal bij gebruik van (44) het magnetonengetal  $\frac{\mu}{\mu_0}$  niet strikt van de temperatuur onafhankelijk zijn. Behalve voor  $Eu^{+3}$  en  $Sm^{+3}$  is de variatie met *T* echter te verwaarlozen.

1) J. H. van Vleck and A. Frank, Phys. Rev. **34**, 1495, 1625, 1929.

2) S. Goudsmit, Phys. Rev. **31**, 946, 1928. Vergel. ook O. Laporte, Handbuch der Astrophysik, Vol. III, Kap. 6, § 17.

3) Vergel. Pauling and Goudsmit, pag. 125.

TABEL I

Ion	Aantal 4f- elec- tronen: $n = 4,$ $l = 3$	Grond- toe- stand	$s$	$L$	Laag- ste $j$	$g$	$\frac{\mu}{\mu_0}$ volgens Hund $= g\sqrt{j(j+1)}$	$\frac{\mu}{\mu_0}$ bij $T = 300^\circ$ volgens V. Vleck en Frank	Experimenteel: $2,84 \sqrt{C}$	
									Ca- brera	St. Meyer
$La^{+3}$	0	$1S$	0	0	0	$0/0$	0.00	0.00	diamagn.	
$Ce^{+3}Pr^{+4}$	1	$2F$	$1/2$	3	$5/2$	$6/7$	2.54	2.56	2.39	2.77
$Pr^{+3}$	2	$3H$	1	5	4	$4/5$	3.58	3.62	3.60	3.47
$Nd^{+3}$	3	$4J$	$3/2$	6	$9/2$	$8/11$	3.62	3.68	3.62	3.51
$Nl^{+3}$	4	$5J$	2	6	4	$3/5$	2.68	2.83		
$Sm^{+3}$	5	$6H$	$5/2$	5	$5/2$	$2/7$	0.84	1.66	1.54	1.32
$Eu^{+3}$	6	$7F$	3	3	0	$0/0$	0.00	3.53	3.61	3.12
$Gd^{+3}$	7	$8S$	$7/2$	0	$7/2$	2	7.9	7.9	8.2	8.1
$Tb^{+3}$	8	$7F$	3	3	6	$3/2$	9.7	9.7	9.6	9.0
$Dy^{+3}$	9	$6H$	$5/2$	5	$15/2$	$4/3$	10.6	10.6	10.5	10.6
$Ho^{+3}$	10	$5J$	2	6	8	$5/4$	10.6	10.6	10.6	10.4
$Er^{+3}$	11	$4J$	$3/2$	6	$15/2$	$6/5$	9.6	9.6	9.5	9.4
$Tu^{+3}$	12	$3H$	1	5	6	$7/6$	7.6	7.6	7.2	7.5
$Yb^{+3}$	13	$2F$	$1/2$	3	$7/2$	$8/7$	4.5	4.5	4.4	4.6
$Lu^{+3}$	14	$1S$	0	0	0	$0/0$	0.00	0.00	diamagn.	

Door Mej. A. Frank<sup>1)</sup> is voor deze ionen uit (45) de afhankelijkheid van de temperatuur voor  $\chi$  berekend. Zij vond voor  $\frac{1}{\chi} \frac{d\chi}{dT}$  bij  $T = 300^\circ$  de waarde  $-0.00187$  voor  $Eu^{+3}$  en  $-0.00032$  voor  $Sm^{+3}$ ; als de Curie-wet gold, zou men moeten vinden  $-1/T = -1/300 = -0.00333$ . De experimentele waarden voor de temperatuur-coëfficiënten zijn respectievelijk  $-0.002$  en  $-0.0006$ .

Men ziet hieruit en uit tabel I en fig. (7), dat met deze verfijningen de experimentele resultaten goed verklaard worden<sup>2)</sup>.

1) Miss A. Frank, Phys. Rev. 37, 467, 1931.

2) Voor het gedrag van  $Sm$  bij lagere temperaturen zie men echter S. Freed, Journ. Am. Chem. Soc. 52, 2702, 1930.

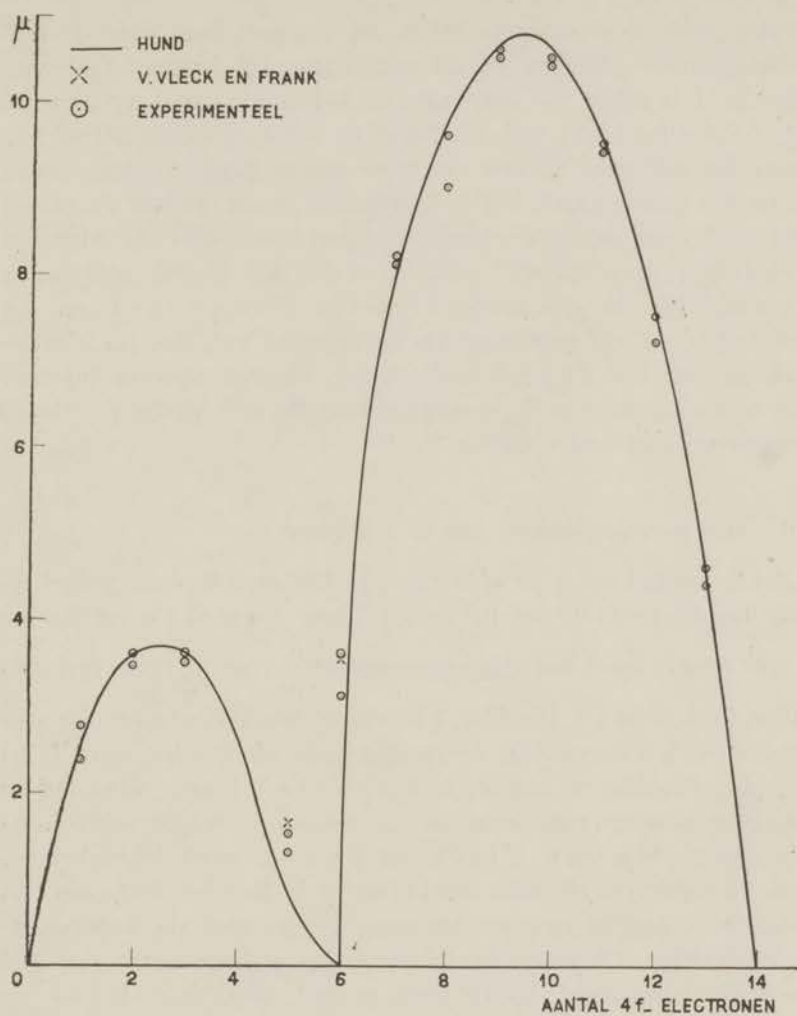


Fig. 7.

De gemeten waarden van  $\frac{\mu}{\mu_0}$ , hier genoemd, zijn steeds uit waarnemingen bij één temperatuur afgeleid; voor andere metingen, ook bij lage temperaturen, zij hier naar de dissertatie van C. J. Gorter verwezen. Verondersteld werd, dat de Curie-wet gold, en zoo werden Curie-constanten bepaald. Dat dit voor de zeldzame aarden in het algemeen wel gaat, blijkt uit metingen aan gado-

linium-, erbium- en cerium-zouten. Bij het gadolium werd de verzadigingscurve gemeten en de aansluiting bij formule (52) van Hoofdst. I is zeker zoo goed als aan de formule van Langevin.

Uit dit alles blijkt wel, dat, wat de susceptibiliteit betreft, de ionen der zeldzame aarden zich met groote benadering gedragen als in den gastoestand. Dit is begrijpelijk, want, zooals we gezien hebben, is  $\chi$  ongevoelig voor kristalvelden, als de splitsing, hierdoor veroorzaakt, maar klein is, vergeleken met  $kT$ . Dat de splitsing er zeker is, blijkt uit de experimenten van Becquerel en de Haas<sup>1)</sup> over de paramagnetische draaiing van het polarisatievlak en over het Zeeman-effect der absorptiespectra bij zeer lage temperatuur. Op de moeilijkheden, die zich hierbij voordoen, kunnen we niet nader ingaan.

### § 9. *Het paramagnetisme van de ijzergroep.*

Bij de ijzergroep is de splitsing van het grondniveau vergelijkbaar met  $kT$  (orde  $10^2$  tot  $10^3$  cm<sup>-1</sup>). Door Laporte en Sommerfeld<sup>2)</sup> werd het magnetonengetal  $\frac{\mu}{\mu_0}$  voor de beide grensvallen  $b$  en  $c$  van § 9, Hoofdst. I berekend, waarbij ze echter de van het Zeeman-effect van de tweede orde afkomstige term ( $a(j)$  van (44), Hoofdst. I) weglieten. Laporte<sup>3)</sup> bracht later ook de multipletsplitsing nauwkeuriger in rekening, steeds echter  $a(j)$  weglatend. Door van Vleck en Frank werd dit verbeterd. Voor de resultaten zie men tabel II en fig. 8. Men ziet, dat geen van deze berekeningen overeenstemming geven met de experimentele waarden. De ionen in de ijzergroep gedragen zich dus *niet als in den gastoestand*. Zooals reeds gezegd, werd door Bose en Stoner<sup>4)</sup> opgemerkt, dat men veel betere overeenstemming verkreeg, als men veronderstelde, dat het magnetisme slechts door den spin  $S$  bepaald werd. Men krijgt dan dus voor  $\chi$  formule (24) van § 7. Daar nu de ionenvelden gemakkelijk een splitsing van de orde van  $10^3$  tot  $10^4$  cm<sup>-1</sup> kunnen geven, laat deze hypothese

1) Vergel. J. Becquerel, Zs. f. Ph. **58**, 205, 1929, ook voor de verdere litteratuur.

2) O. Laporte und A. Sommerfeld, Zs. f. Ph. **40**, 333, 1926.

3) O. Laporte, Zs. f. Ph. **47**, 761, 1928.

4) D. M. Bose, Zs. f. Ph. **43**, 864, 1927. E. C. Stoner, Phil. Mag. **8**, 250, 1929. Vergel. ook R. Brunetti, Rend. Acad. Lincei **9**, 754, 1929.



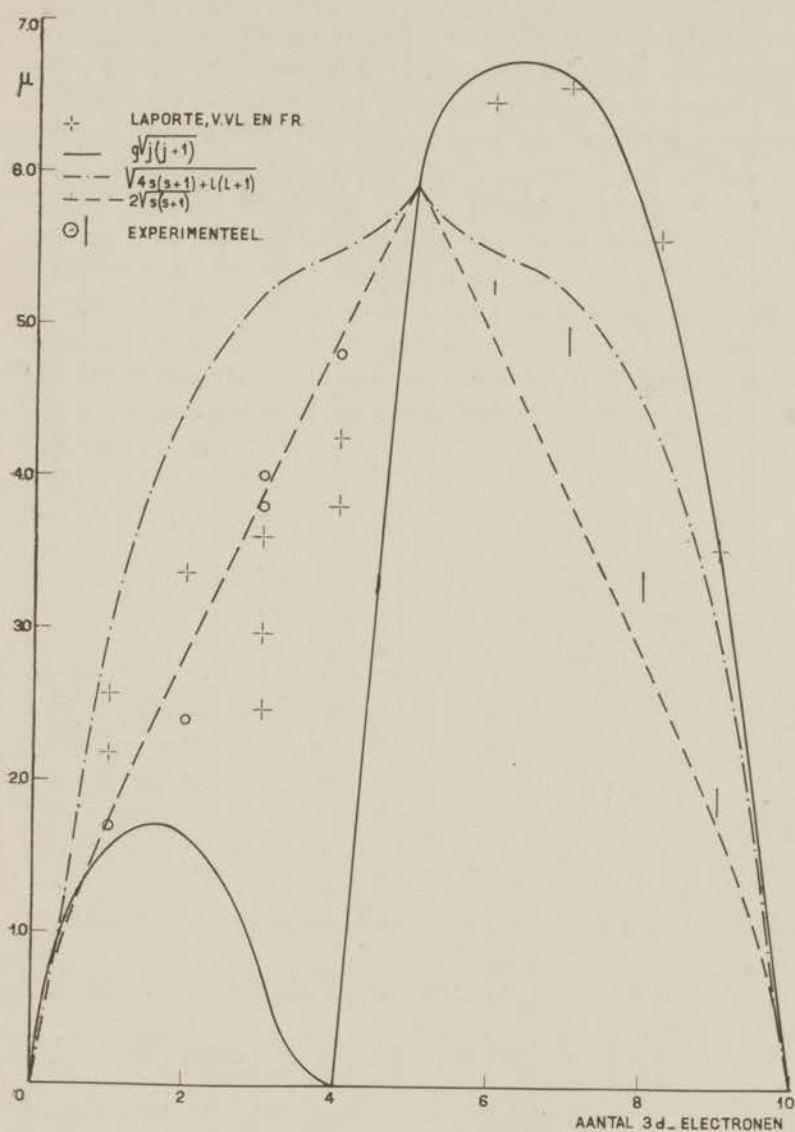


Fig. 8.

zich rechtvaardigen, zooals we in § 7 gezien hebben. Stoner heeft nog verscheidene argumenten gegeven om deze opvatting te steunen, onder andere, dat men nu ook begrijpen kan, waarom bij het Einstein-de Haas- en het Barnett-effect steeds

TABEL II

Ion	Aantal 3-d electr.	Grond- toe- stand	Laag- ste $j$	$g$	$\sqrt{j(j+1)}$	$\sqrt{4s(s+1) + l(l+1)}$	$\frac{\mu}{\mu_0}$ volgens Laporte, van Vleck en Frank	$2\sqrt{s(s+1)}$	Experimenteel $\frac{\mu}{\mu_0} = 2.84\sqrt{C}$
$K^+, Ca^{++}, Sc^{+3}, Ti^{+4}$	0	$^1S$	0	$0/0$	0.00	0.00	0.00	0.00	diamagn.
$Sc^{++}, V^{+4}, Ti^{+3}$	1	$^2D$	$3/2$	$4/5$	1.55	3.0	2.57 ( $Sc^{++}$ ); 2.18 ( $Ti^{+3}$ )	1.73	1.7
$Ti^{++}, V^{+3}$	2	$^3F$	2	$2/3$	1.63	4.47	3.36 ( $Ti^{++}$ )	2.83	2.4
$V^{++}, Cr^{+3}, Mn^{+4}$	3	$^4F$	$3/2$	$2/5$	0.78	5.20	3.60 ( $V^{++}$ ); 2.97 ( $Cr^{+3}$ ); 2.47 ( $Mn^{+4}$ )	3.87	3.8 ; 4.0
$Cr^{++}, Mn^{+3}$	4	$^5D$	0	$0/0$	0.00	5.48	4.25 ( $Cr^{++}$ ); 3.80 ( $Mn^{+3}$ )	4.90	4.8
$Mn^{++}, Fe^{+3}$	5	$^6S$	$5/2$	2	5.92	5.92	5.92	5.92	5.8—5.9
$Fe^{++}$	6	$^5D$	4	$3/2$	6.71	5.48	6.46	4.90	5.2—5.3
$Co^{++}$	7	$^4F$	$9/2$	$4/3$	6.63	5.20	6.56	3.87	4.8—5.0
$Ni^{++}$	8	$^3F$	4	$5/4$	5.59	4.47	5.56	2.83	3.2—3.4
$Cu^{++}$	9	$^2D$	$5/2$	$6/5$	3.55	3.0	3.53	1.73	1.8—2.0
$Cu^+, Zn^{++}$	10	$^1S$	0	$0/0$	0.00	0.00	0.00	0.00	diamagn.

$g = 2$  gevonden wordt. Immers,  $L$  heeft geen invloed op het magnetisch moment meer, zoodat men de  $g$  van de spin meet. De experimenteele waarden liggen steeds tusschen de waarden in van de twee voorafgaande kolommen, zooals te verwachten is. Verder kan men, als men slechts de spin beschouwt, rekenschap geven van de magnetonengetallen bij de complexe zouten.

Toch is de theorie van het paramagnetisme van de ijzergroep lang nog niet zoo bevredigend als bij de zeldzame aarden. Voor de betrekkelijk goed opgaande Curie-wet komt een, vaak nog gecompliceerde Curie-Weiss wet in de plaats, met dikwijls een groote  $\theta$ . Voor  $T < \theta$  krijgt men allerlei anomalieën, waarvoor nog geen verklaring gevonden is. Verder vergelijke men Hoofdst. IV, § 4.

§ 10. *Het paramagnetisme van de „normale” metalen.*

$\chi$  is hier, zooals reeds in § 1 vermeld werd, klein en van de temperatuur onafhankelijk. Pauli heeft dit voor het eerst verklaard door de geleidingselectronen als een gas te behandelen, waarvoor echter vanwege de groote dichtheid de Fermi-Dirac-statistiek gebruikt moet worden. We kunnen voor de theorie naar § 12, Hoofdst. I verwijzen.

De vergelijking met het experiment is moeilijk exact te maken om de volgende redenen:

1e. Het is vaak onzeker, wat men voor het aantal vrije electronen per atoom moet nemen.

2e. Het is moeilijk, de diamagnetische bijdrage van de atoomrest te bepalen. Men kan hiervoor de formule van Pauli gebruiken:

$$\chi_{diam.} = -\frac{e^2}{6mc^2} \sum_i \bar{r}_i^2$$

maar hierin kan men dan  $\sum \bar{r}_i^2$  slechts schatten<sup>1)</sup>. Men zou ook met Joos<sup>2)</sup> gebruik kunnen maken van de experimenteele diamagnetische susceptibiliteit van zouten, zooals  $KCl$ . Ten slotte heeft Rosenfeld<sup>3)</sup>, op grond van een theorie van Bethe, de formule:

$$\chi_{diam.} = -\frac{e V_0}{4 \pi m c^2}$$

1) Vergel. L. Pauling, Proc. Roy. Soc. **A 114**, 181, 1927.

2) G. Joos, Zs. f. Ph. **32**, 835, 1925.

3) L. Rosenfeld, Naturw. **17**, 49, 1929.

gegeven, waarin  $V_0$  de inwendige potentiaal is van het metaal, die dan door experimenten over electronenrefractie wellicht bepaald kan worden.

3e. Het is nog niet onderzocht, wat de invloed van het periodieke potentiaalveld (Bloch) in het metaal op de  $\chi_{param.}$  van de spin en de  $\chi_{diam.}$  der baanbeweging is.

4e. Tenslotte wijken de experimenteel gevonden waarden onderling vrij sterk af.

Het beste, wat men op het oogenblik kan doen, is volgens Landau (Zie § 12, Hoofdst. I)  $\frac{2}{3}$  van de waarde van  $\chi_{param.}$  van de spin te nemen en op een of andere manier een correctie voor het diamagnetisme van de atoomrest aan te brengen. Men vindt zoo voor de susceptibiliteit per g voor Na:  $6.2 \times 10^{-6}$ , terwijl de experimentele waarden tusschen  $12$  en  $15 \times 10^{-6}$  liggen. Men krijgt dus slechts overeenstemming, wat betreft de orde van grootte.

## DERDE HOOFDSTUK

### EXPERIMENTEELE METHODEN

#### § 1. *Algemeene discussie*

De gebruikte methoden berusten alle op het feit, dat een paramagnetische stof, in het niet homogene veld van een magneet gebracht, een kracht ondervindt, gericht naar het meest intense deel van het veld. Is de dichtheid van de stof  $\rho$ , de doorsnede loodrecht op het equipotentiaalvlak  $O$ , dan ondervindt de hoeveelheid stof  $\rho O ds$  tusschen twee equipotentiaalvlakken de kracht  $M(H) \rho O ds dH/ds$ , wanneer  $M(H)$  het moment van een gram van de stof in het veld  $H$  is. Heeft men het geval van een paramagnetische stof, die voor alle in aanmerking komende velden een magnetisatie vertoont, die evenredig met de veldsterkte is, dan gaat deze formule over in  $\chi H \rho O ds dH/ds$ , waarin  $\chi$  de susceptibiliteit van een gram der stof (de massasusceptibiliteit) genoemd wordt.

Er zijn nu twee verschillende methoden gebruikt, die beide op het bepalen van de zoo juist genoemde kracht berusten.

Ten eerste wordt een *kleine* hoeveelheid van de stof aangebracht op de plaats, waar  $HdH/ds$  maximaal is. Dan wordt  $\rho O ds$  gelijk aan de totale massa  $m$  van de stof, en als  $F$  de kracht in grammen aanduidt, dan is  $Fg = m\chi H dH/ds$ , voor het geval van evenredigheid van het moment der stof met de veldsterkte; of  $Fg = M(H) m dH/ds$  voor het geval, dat ook afhankelijkheid van het moment van de veldsterkte kan optreden. Hier bevindt zich de geheele stof dus, door zijn kleine uitgebreidheid, practisch in één veldsterkte  $H$ . Het is dan dus mogelijk  $M(H)$  als functie van  $H$  te bepalen door bij verschillende veldsterkten te meten. De krachten, die optreden, zijn echter klein, doordat de stof slechts een geringe ruimte mag innemen, en  $m$  dus een kleine waarde wordt. Alleen met magneten, waar  $H$  en  $dH/ds$  een groote waarde aannemen, is deze methode bruikbaar. Dit is de reden, waarom bij de bepaling van het magnetisch gedrag van anhydrisch ijzerchloride de verderop te be-

schrijven methode gebruikt werd, inplaats van de bovenvermelde, hoewel van te voren met vrij groote zekerheid het optreden van veldafhankelijkheid bij lage temperatuur vermoed worden kon. Voor deze meting was slechts een klein magneet ter beschikking; daarom werd de andere methode gekozen, die grootere krachten oplevert.

Ten tweede neemt men een veel grootere hoeveelheid stof, die zóó in het magneetveld wordt aangebracht, dat  $dH/ds$  over de geheele lengte van de stof dezelfde richting heeft. De stof wordt in een rechte buis gebracht, waarvan het eene einde in het midden van het homogene deel van het magneetveld wordt gebracht.

De inrichting van den toestel is zoo, dat alleen verplaatsing in de richting van de buis, de richting van  $dH/ds$ , mogelijk is.

De grootte van de kracht is in dit geval, zoo er geen veldafhankelijkheid van de susceptibiliteit bestaat:

$$Fg = \int_0^l \chi H_0 O ds \frac{dH}{ds} = \frac{m\chi}{2l} (H_0^2 - H_l^2),$$

waarin  $H_0$  de veldsterkte in het homogene deel van het veld voorstelt,  $H_l$  de veldsterkte aan het andere einde van de stof, waar  $s = l$ .

Voor het geval, dat er wel veldafhankelijkheid optreedt, geldt:

$$Fg = \rho O \int_0^l M(H) ds \frac{dH}{ds} = \frac{m}{l} \int_{H_0}^{H_l} M(H) dH$$

Hieruit is dus niet eenvoudig  $M(H)$  als functie van  $H$  af te leiden.

Deelt men toch  $Fg$  door  $(H_0^2 - H_l^2) \frac{m}{2l}$ , dan is de uitkomst een soort gemiddelde waarde van de susceptibiliteit, doch door het ingewikkeld verloop van  $H$  met den afstand tot het midden van het veld is er geen eenvoudig verband met de waarden bij een bepaalde veldsterkte.

Tot nu toe werd steeds verondersteld, dat de stof zich te midden van een niet magnetische middenstof bevindt. Is dit echter niet het geval, dan is de op onze stof werkende kracht gelijk aan het verschil van die, die er op zou werken, zoo de middenstof niet magnetisch was, en van de kracht, die de middenstof zou ondervinden op het gelijke volume en ter zelfder plaatse aangebracht als de te meten stof. Daar er niet gewerkt wordt met een middenstof, die veldafhankelijk is, wordt de uitkomst steeds zoo, dat de zoo juist be-

rekende resultaten bereikt worden door de berekende waarden te verminderen met de susceptibiliteit van de middenstof.

Voor de kracht, die de drager alleen ondervindt, moet natuurlijk een correctie aangebracht worden.

## § 2. *Beschrijving van den horizontalen blaascryostaat*<sup>1)</sup>

Ter bepaling van het magnetisch gedrag van zuurstof onder hoogen druk werd een toestel gebouwd, waarbij de verplaatsing in horizontale richting geschiedde, en de gebruikte buis, daar van de tweede der bovengenoemde methoden gebruik gemaakt werd, dus ook horizontaal in het magneetveld aangebracht werd.

In den tot dien tijd toe gebruikten toestel<sup>2)</sup>, die verderop beschreven zal worden, werd steeds gebruik gemaakt van een systeem, dat dreef door middel van bolletjes onder kwik. Er traden daarbij voortdurend onaangenaamheden op door de noodzakelijkheid van het aanbrengen van veeren, om de verticale richting te waarborgen, die de gevoeligheid ernstig benadeelden. Verder stoorde de verontreiniging van het kwik, wat een herhaald schoonmaken tusschen de series noodzakelijk maakte, terwijl eindelijk de nauwkeurigheid der metingen beperkt werd door het feit, dat tijdens de meting de stand van de stof, als er geen magneetveld op werkt, de nulstand zoogenaamd, veranderde. Dit geschiedde, doordat de vloeistof, die voor het verkrijgen der lage temperatuur in het vacuumglas gebracht werd, tijdens de meting verdampte en daardoor de opwaartsche druk, die de te meten stof ervan ondervond, verminderde. Bovendien was het door het koelen van den cryostaat met een vloeistof slechts mogelijk op één dag te werken in het gebied der temperaturen, door het laten koken van die vloeistof onder verminderden druk verkrijgbaar. Deze bezwaren waren het, die we getracht hebben te vermijden voor deze metingen door de constructie van dezen horizontalen cryostaat. Daartoe werden dus achtereenvolgens: ten eerste de nulstand alleen bepaald door de zwaartekracht, ten tweede de koeling niet door middel van een vloeistof, doch door middel van een afgekoeld gas bereikt. De gebruikte methode is, voor zoover de ophanging betreft, zeer analoog aan die, welke door *W e i s s* en zijn medewerkers gebruikt is. Deze

1) Deze werd geconstrueerd in samenwerking met Prof. Dr. H. R. Woltjer, Leiden Comm. 201c.

2) A. Perrier en H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. 139a.  
E. Oosterhuis, Leiden Comm. 139b.

WIERSMA, Onderzoekingen.

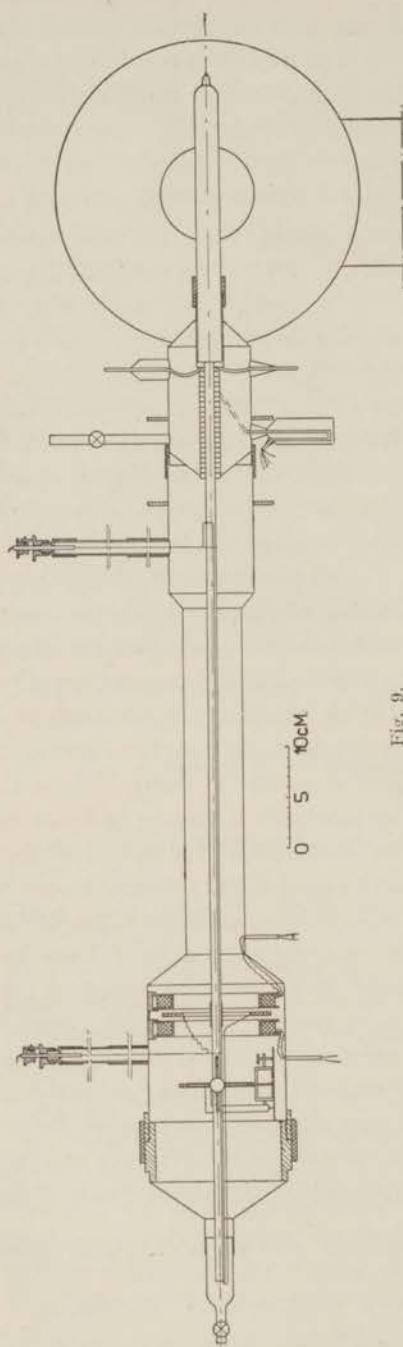


Fig. 9.

moest echter aan het cryogene bedrijf aangepast worden. Door de gaskoeling werd tevens nog verkregen, dat er geen gebieden van temperatuur zijn, waar niet gemeten kan worden, zooals dat wel het geval is, indien vloeistof voor koeling gebruikt wordt. De laagst bereikbare punten van chloormethyl en het kookpunt van aethyleen, de beide vloeistoffen, die in het voor het zuurstof-onderzoek interessante gebied op het Leidsche laboratorium als koelvloeistof gebruikt worden, liggen nog tamelijk ver uit elkaar, daar de allerlaagste temperaturen, met chloormethyl bereikbaar, voor magnetische metingen niet goed bruikbaar zijn, doordat de vloeistof daar zeer sterk met stooten kookt en dus een krachtmeting door het voortdurend slingeren van de te meten stof niet mogelijk is.

Fig. 9 geeft een overzicht van den geheelen toestel. Het is een buis, die horizontaal opgehangen is aan twee paar draden. Ieder der paren vormt een V in het vlak loodrecht op de buis en ze zijn bij het punt, waar ze samenkomen, aan de buis bevestigd. De eenig mogelijke beweging onder kleine krachten is voor de buis een beweging in de richting van haar lengte. Hiertegen verzet zich alleen de kleine component van de zwaartekracht, die niet door de spanning in de vier draden



gecompenseerd wordt. Tegen een andere beweging verzet zich een groot koppel, door het gewicht van de buis en de reactie der ophangdraden veroorzaakt. Er zijn hier dus geen verdere speciale middelen noodig om de juiste bewegingsrichting te garandeeren. De kracht, voor een verplaatsing in de lengterichting noodig, is klein gemaakt door de ophangdraden lang te kiezen: de tangens van den uitwijkingshoek, waarmede de teruggedrijvende component van de zwaartekracht evenredig is, wordt daardoor klein. Om de uitwijkingen te meten werd gebruik gemaakt van een spiegel, die op speciale methode aan de staaf bevestigd was.

De buis droeg aan haar eene uiteinde de dikwandige koperen buis, die met zuurstof gevuld werd. Aan haar andere uiteinde was een solenoïde bevestigd. Deze solenoïde was zeer plat en had een groot oppervlak bij een klein gewicht. Deze werd aangebracht tusschen twee solenoïden, die onbeweeglijk in de omhullende buis opgesteld waren. Een elektrische stroom kan door de drie solenoïden gestuurd worden; de schakeling is zoo, dat de eene vaste solenoïde door de beweeglijke aange-trokken wordt, terwijl de andere wordt afgestooten. Met een kleine stroomsterkte zijn zoodoende vrij groote krachten te verkrijgen (een stroom van 1 mA geeft een kracht van  $6.75 \times 10^{-3}$  mg in ons geval). Het was daardoor mogelijk, den stroomtoevoer te doen plaatsvinden door de vier ophangdraden, twee aan twee parallel geschakeld. Deze draden werden bij de gebruikte stroomsterkten niet warm, hoewelze van phosphorbrons vervaardigd waren. Een kracht, door het aanzetten van een magneetveld veroorzaakt, kon dus gecompenseerd worden door een stroom te zenden door de solenoïden. Deze stroom werd dan zoo geregeld, dat de spiegel aantoonde, dat er geen verplaatsing ten opzichte van den nulstand meer over was; dan werd die stroom afgelezen.

Door de groote gevoeligheid van dit systeem, die voor de metingen in ons geval vereischt werd, was het noodzakelijk het spiegelsysteem zeer licht te bouwen. Daardoor was het niet zeer tegen stooten bestand en het was dus gewenscht, bij het aanzetten van een veld zeer voorzichtig te werk te gaan. Men diende al te groote uitslagen te vermijden, daar deze een verandering van de nul-instelling ten gevolge hadden.

Om dit te bereiken werd als volgt te werk gegaan:

Voor de compensatie werd dezelfde spanningsbron gebruikt als voor den stroom door de klossen van de magneet (Fig. 10). Zooals de figuur toont, wordt de stroom door de klossen van de magneet geheel met den weerstand  $W_1$  geregeld.  $W_1$  werd nu zoo ingesteld, dat slechts een zwakke stroom door de magneetspoelen ging, en dus slechts een kleine kracht op het met zuurstof gevulde buisje werkte. Daarna werd  $W_2$  zoo ingesteld, dat de kleine verplaatsing, die tengevolge van deze kleine kracht optrad, gecompenseerd werd. Eindelijk werd de stroom door middel van  $W_1$

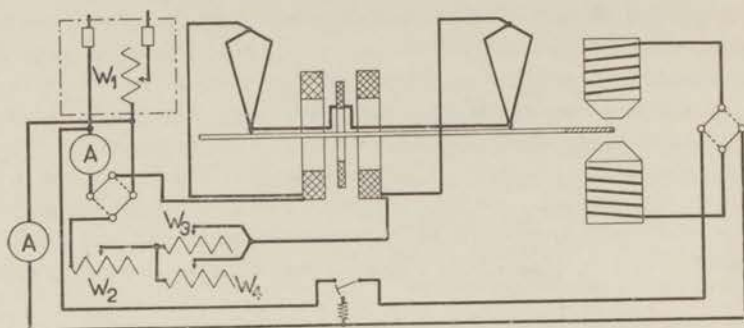


Fig. 10.

opgevoerd, en tengevolge van de instelling van  $W_2$  traden ook nu slechts kleine afwijkingen uit den evenwichtsstand op. Dit is echter slechts zoolang het geval, als het magneetveld nog ongeveer lineair met de stroomsterkte door de magneetspoelen aangroeit: in dat geval groeit de kracht op het buisje ongeveer met  $H_0^2$ , dus met het kwadraat van de hoofdstroomsterkte. De compenseerende kring staat als shunt op de magneetspoelen geschakeld. Daar de weerstand van de magneet niet verandert, groeit de spanning tusschen de einden van den compenseerenden stroomkring dus evenredig met de stroomsterkte in den hoofdkring en daar de weerstand in dezen kring niet veranderd wordt, neemt daar de stroomsterkte evenredig met die in den hoofdkring toe. Daar nu de kracht, die de beweeglijke solenoïde ondervindt, evenredig is met het kwadraat der stroomsterkte door de solenoiden, nemen dus *beide* krachten evenredig toe, en daar ze eerst gelijk waren, blijven ze dat ongeveer. Met  $W_3$  en  $W_4$  werd de compensatie dan volledig gemaakt, zoodra de gewenschte stroomsterkte door de magneetspoelen bereikt was. Natuurlijk ware een grootere nauwkeurigheid der metingen te verkrijgen geweest, indien men had kunnen meten in het gebied van verzaadiging van de magneet. De gebruikte magneet bezat echter onvoldoende koeling om meten bij de daartoe noodige hoge stroomsterkten gedurende voldoende langen tijd mogelijk te doen zijn. Daardoor was het dus noodzakelijk om het veld niet zoo hoog mogelijk te nemen; als voordeel kwam daardoor echter de bijna automatische compensatie te voorschijn. Bij een volgende temperatuur behoefde de stand der weerstanden dan niet zeer gewijzigd te worden, daar de temperaturen dicht bij elkaar liggen. De metingen verliepen op deze wijze vlot, ondanks de groote gevoeligheid.

Wat nu het instellen van den toestel betreft, dit geschiedde zoo, dat het cryostaatgedeelte eraf genomen werd (zie fig. 9). De bewegende buis werd in het omhulsel gebracht, de ophangdraden werden doorgetrokken en bevestigd aan staafjes, die door pakkingbusjes door de afsluitdeksels

vande glazen buizen naar buiten gingen. De staafjes droegenschroefdraad aan de buiteneinden en met moeren kon de lengte der ophangdraden dus zoo ingesteld worden, dat de staaf met de aangebrachte buis, die de zuurstof bevatte, zich vrij in den toestel bewoog. Daarbij werd dan, om te zorgen, dat ook na het aanbrengen van het cryostaat-deel dit nog het geval zou zijn, op den ring, waarop het cryostaat-deel aansloot, een ring geplaatst, die een langen beugel droeg; deze beugel bracht een koperen ring juist op de plaats, waar later de zuurstofbuis in de cryostaat zou komen. De buis werd in dezen ring gecentreerd en daar de ring nauwer was dan de opening van de cryostaat, kon dan de cryostaat zonder bezwaar aangebracht worden.

Het eigenlijke probleem bij dit toestel was echter de koeling. Weliswaar zijn reeds gedurende langen tijd op het laboratorium cryostataten in gebruik, waar de afkoeling door middel van een afgekoeld gas verkregen wordt, doch deze hebben altijd een vrij groote doorsnede, waardoor gemakkelijk een goede circulatie van het gas verkregen kan worden. Hier was echter de afstand der poolstukken van de magneet slechts 26.5 mm. Het vacuumglas mocht dus uitwendig niet wijder dan 26 mm zijn, terwijl de vrije ruimte binnen de cryostaat, waarin zich de met zuurstof gevulde buis beweegt, toch ten minste 10 mm zijn moest: de zuurstofbuis mocht dus niet dikker dan 8 mm zijn, en daar de wanddikte groot moet zijn, om de hooge drukken te weerstaan, die de zuurstof van groote dichtheden bij kamertemperatuur heeft, was reeds nu slechts een zeer klein volumen voor de zuurstof beschikbaar. In het geheel was er dus 16 mm beschikbaar voor vacuumglas plus koellichaam. Fig. 11 stelt dit cryostaat-deel voor.

Het aan de rest van den toestel aansluitende deel, in de teekeningen steeds aan de linkerzijde voorgesteld, bestaat uit een wijde buis, waarin door middel van twee conussen een nauwe nieuwzilveren buis gecentreerd wordt. Deze laatste buis bestaat uit drie stukken.

Ten eerste het deel, links in de teekening, waarin een groot aantal fiberringen aangebracht zijn, loodrecht op de doorsnede van de buis. Ten tweede een stuk, dat aan deze buis bevestigd wordt en waarvan de vorm te zien is in de fotografie van de onderdeelen (Fig. 12) en wel als het bovenste der onderdeelen in de figuur. Dit is een schijf, waarop drie ringen zijn gesoldeerd met drie verschillende diameters; de ringen werden zoo geforceerd, dat elk van de verder erop aan te sluiten buizen zeer zwaar passend op haar eigen ring schoof. Tusschen de eerste twee ringen mondde de aanvoerbuus van het koude gas uit, tusschen de twee andere

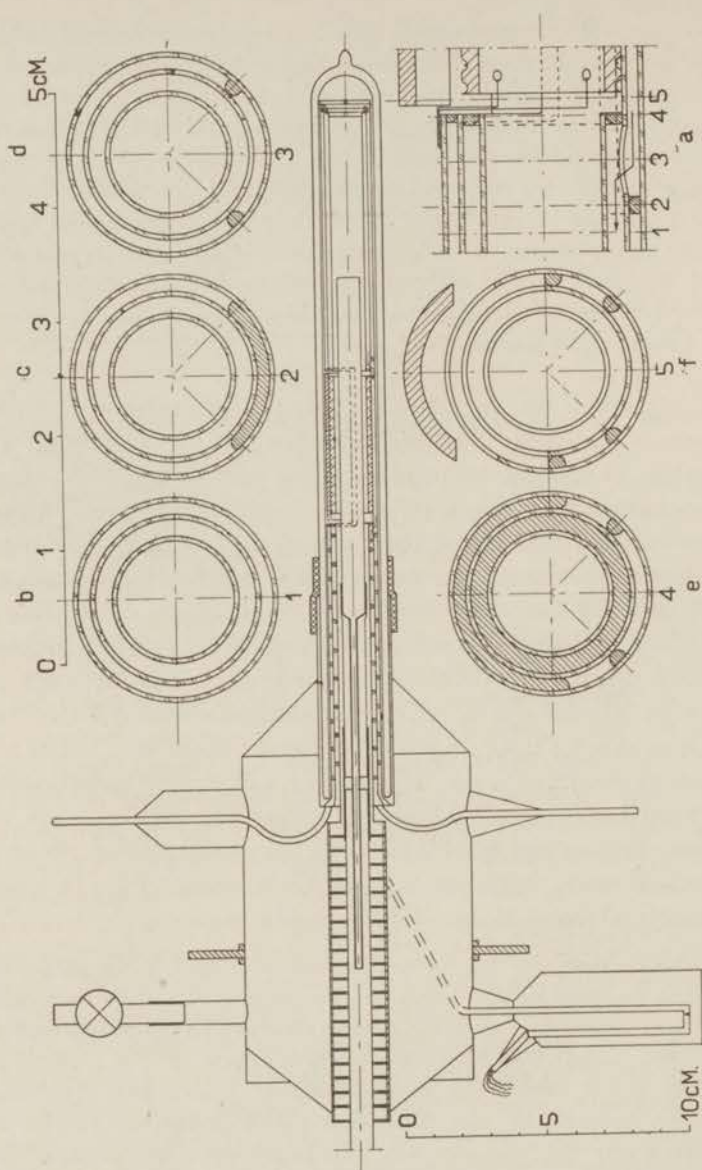


Fig. 10.

de afvoerbuis. Aan de buitenzijde van de koperen schijf was het derde deel van de centrale buis gesoldeerd: een nieuwzilveren buis, die aan de eindconus van de wijde buitenbuis gesoldeerd was en diende om het vacuüm-glas te vatten en te centreren. De te korte lengte van deze buis is de ernstigste fout van den toestel, daar hiervan door warmtegeleiding het

verlies van temperatuurverschil, dus groot gebruik van koelgas het gevolg was. Door deze laatste buis een golfprofiel te geven zou ongetwijfeld een beter nuttig effect verkregen worden, en wat het voornaamste is, de cryostaat zou daardoor voor werk bij lagere temperaturen geschikt worden. Om dien warmtetoevoer naar het koellichaam zoo gering mogelijk te maken werd de ruimte tusschen de centrale buis en de buitenste wijde buis goed geëvacueerd. De draden voor de meting van den weerstand van den platina-thermometer, die zich in de koelruimte bevond, werden door deze geëvacueerde ruimte gebracht naar een klein busje, dat onderaan de wijde buitenbuis bevestigd was, en dat met vloeibare lucht gekoeld kon worden. Daardoor werd een ernstige warmtetoevoer door de koperdraden, die bij lage temperaturen zou kunnen optreden, voorkomen.

Op de drie ringen, die op het middendeel der centrale buis aangebracht zijn, werden nu de drie concentrische nieuwzilveren buizen geschoven, die het eigenlijke koellichaam vormen. Zooals reeds gezegd werd, pasten ze zeer stijf op die ringen, zoodat er door die bevestigingen geen gas ontsnapte. De wijdste der drie buizen was een eenvoudige gladde buis, waaruit alleen in het midden een stuk weggenomen was, juist tot de helft. (zie fig. 12).

De tweede buis was even lang als de eerste. Hierop was aan de buitenzijde een messingdraad gesoldeerd in een spiraal, met een spoed van ongeveer een centimeter. Deze spiraal liep door tot bijna het midden van de buis; ze is in de figuur zichtbaar. Ook in deze buis was in het midden een uitsparing over den halven diameter aangebracht. Onder die uitsparing was een koperdraad in een ellipsvorm op de buitenzijde gesoldeerd, en binnen die ellips, aan de beide einden van de groote as ervan, was de buis doorboord. Ook langs den omtrek van de uitsparing was draad gesoldeerd. Eindelijk waren nog aan het andere eind van de buis drie kleine stukjes draad opgesoldeerd. Het geheel werd nu op de draaibank gezet en afgedraaid, totdat de buitendiameter van den draad precies gelijk was aan den binnendiameter van de buitenste buis en daar zwaar passend inschoof. De binnenste buis eindelijk bestaat uit twee gescheiden stukken: de uitsparing, die bij de beide andere buizen slechts over den halven diameter aangebracht was, was hier over den geheelen diameter aanwezig. Het eerste stuk was ook weer van een spiraal voorzien, en verder, aan het eind bij de binnenzijde, van een ring. Het tweede deel draagt alleen een ring bij het einde, dat in het midden van de cryostaat komt, en drie kleine stukjes aan het andere einde. Dit alles werd weer afgedraaid, tot het juist in de tweede buis paste. Het gas komt nu binnen bij het begin van de spiraal tusschen eerste en tweede buis en doorloopt de spiraal; aan het einde van deze gaat het buiten om de ellipsvormige ruimte heen en wordt aan het eind der buizen door twee dek-

seltjes, een op de binnenste en een op de buitenste buis, gedwongen om tusschen tweede en binnenste buis door terug te keeren, tot het bij de onderbreking van de binnenste buis komt. Daar stroomt het door de doorboring van de tweede buis naar de afgesloten ellipsvormige ruimte tusschen tweede en buitenste buis. Aan het einde daarvan stroomt het door de tweede doorboring naar het tweede deel der ruimte tusschen tweede en binnenste buis, en dan door de spiraal naar de afvoerbuis en zoo uit den toestel. De bedoeling was om door de spiraalvormige beweging van het gas voor een goed temperatuur-evenwicht door het geheele systeem te zorgen. Voor de warmte-isolatie naar buiten is het natuurlijk noodzakelijk, dat het begin der buizen uit een vrij slechte warmtegeleider vervaardigd is, doch voor het overige deel zou uit het oogpunt van temperatuur-evenwicht beter koper gebruikt kunnen worden. Toch werden de buizen geheel van nieuwzilver gemaakt, ten eerste, omdat het uit verschillende materiaal samenstellen van de buizen de reeds groote constructiemoeilijkheden te ver opgevoerd zou hebben, en ten tweede, omdat van nieuwzilver heel nauwkeurige buizen ter beschikking waren. De vraag, welk materiaal beter zijn warmte aan het koude gas afstaat, zou van veel belang zijn, daar het uitstroomende gas gewoonlijk nog zeer koud was. Gegevens daaromtrent waren echter niet te vinden.

De bedoeling van de uitsparing in de buizen was de volgende: het was gewenscht de temperatuur te meten op de plaats zelf, waar het preparaat zich bevond. In de uitsparing werd nu een platina-weerstandsthermometer, op porselein gewikkeld, gelegd. De binnendiameter van het porselein was gelijk aan dien van de binnenste buis en de buitendiameter was gelijk aan den binnendiameter van de tweede buis. Werd de thermometer dus in de uitsparing gelegd, dan werd de vrije cilindervormige ruimte van de binnenbuis daar niet door gestoord: de stof kon dus binnen den thermometer vrij bewegen. Er bleef boven den thermometer een halve cylindermantel ter dikte van den afstand van binnendiameter tweede buis tot buitendiameter buitenbuis vrij. Voor beter temperatuur-evenwicht werd dit met een halven cylindermantel van die dikte, uit rood koper vervaardigd, opgevuld. Voor de afdichting van de cryostaatruimte werden alle plaatsen, waar deze tegen de binnenruimte van den toestel stond, met *De k h o t i n s k y*-cement afdicht. Fig. 11 stelt de cryostaat voor. In de teekening is ook de buis, waarin de zuurstof opgesloten was, aangegeven. De detailteekeningen geven het besprokene over den weg van den gasstroom bij het midden van den cryostaat weer. Hierbij is fig. *a* een lengtedoorsnede op grootere schaal dan de hoofdteekening, doch alleen vlak bij het begin van de uitsparing voor den thermometer. In deze figuur komen de cijfers van 1 tot en met 5 voor; de figuren *b* tot en met *f* geven nu de dwarsdoorsneden achtereenvolgens op de plaatsen, in fig. *a* met 1 tot 5 aangegeven. Ter verdere verduidelijking dient nog fig. 12, waarop

photografieën afgedrukt zijn van de samenstellende deelen van den cryostaat.

Door afgekoeld gas langs den beschreven weg te doen stroomen is het nu dus mogelijk, de ruimte binnen de binnenbuis af te koelen. Ten gevolge daarvan wordt het gas, dat zich in deze ruimte bevindt, zwaarder en krijgt dus de neiging, uit dit deel van den toestel naar lager gelegen deelen te stroomen. Hier doet zich dus wel een grootere moeilijkheid voor dan bij den gewonen verticalen cryostaat: daar ontwikkelt zich de koudste en dus zwaarste damp vlak aan het vloeistofniveau; ze wordt alleen door de zich nieuw vormende damp verdrongen, krijgt wat warmtetoevoer en wordt daardoor langzamerhand warmer en lichter. Zoo liggen daar dus regelmatig warmer en lichter wordende lagen boven elkaar, die zelfals bescherming tegen warmtetoevoer van den eigenlijken cryostaatdienst doen. Hier treedt zulk een evenwicht evenwel niet op; integendeel, er bestaat de neiging om door gasstrooming het koude gas door warm te vervangen. Het was dus noodig, deze gasstroomingen zooveel doenlijk tegen te gaan. Dit geschiedde volgens het principe, dat een wervelbeweging den gasstroom zeer vertraagt. Reeds bij de beschrijving van den cryostaat werd vermeld, dat in de eerste wijde, centrale buis een groot aantal platte fiberringen aangebracht zijn. De stroom van het koude en het vervangende warme gas moest dus geschieden tusschen de draagbuis van 8 mm diameter en de ringen met 10 mm opening door; telkens na zoo een vernauwing volgde een verwijding van de stroomingsruimte tot 20 mm diameter. Het gas werd dus in sterk wervelende beweging gebracht en het bleek, dat inderdaad deze maatregel afdoende tegen gasstroomingen hielp, daar de wanden van den toestel nooit neiging tot koud worden vertoonden.

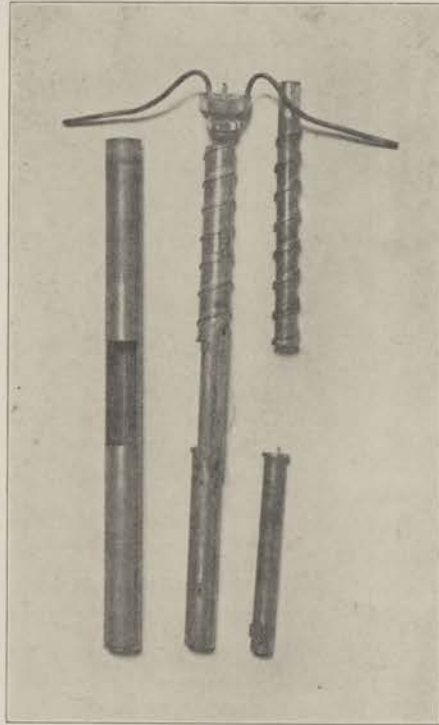


Fig. 12.

Er werd getracht, een goed nuttig effect voor het koelen te verkrijgen door de afgewerkte lucht weer als voorkoeling voor de aankomende lucht te gebruiken. Fig. 13 geeft het schema van afkoeling en gebruik der koude lucht aan. Ze wordt in een spiraalkoeler voorgekoeld, wordt vervolgens

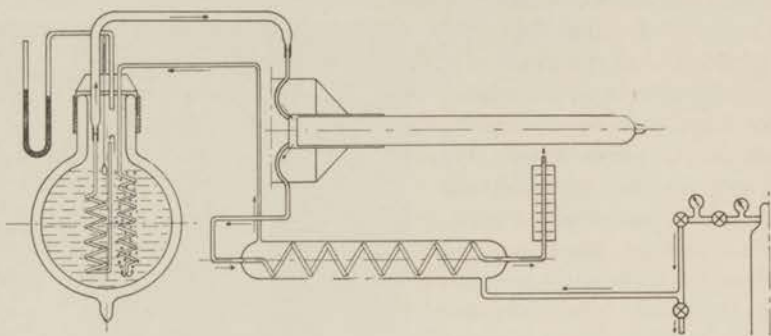


Fig. 13.

door een spiraal, in vloeibare lucht gedompeld, geleid, stroomt er aan de onderzijde uit, borrelt door de lucht, stroomt vervolgens door een tweede spiraal, in de lucht gedompeld, naar een dubbelwandige buis, tusschen beide wanden geëvacueerd, die ze in de eigenlijke blaascryostaat brengt. Uit deze cryostaat wordt ze dan naar de spiraal van de spiraalkoeler gebracht en stroomt door een stroomsnelheidsmeter naar de buitenlucht. Om een constante temperatuur te verkrijgen is het noodzakelijk den gasstroom te regelen. De snelheidsmeter bleek voor dit doel al heel weinig geschikt te zijn, daar de gevoeligheid niet groot genoeg was. De regeling gebeurde daarom door middel van een oliemanometer, die den overdruk aangaf, waarmede het gas door den toestel geperst werd. Dit bleek een zeer practische wijze van regelen te zijn. Het bleek, dat door het voorcoelen inderdaad de lucht niet meer zeer koud was, als ze naar buiten afstroomde: alleen, wanneer zeer hoge stroomsnelheden, noodig voor de laagste temperaturen, gebruikt werden, werd de stroomsnelheidsmeter zoo koud, dat er vocht op condenseerde.

In den beginne trad vaak de moeilijkheid op, dat de cryostaat met zijn nauwe gaswegen verstopte: de cryostaat was koud geweest en het vocht uit de lucht kon er dus makkelijk in condenseeren. Later werd steeds het reservoir voor de vloeibare lucht, dat vijf liter inhoud had, gevuld gehouden, waardoor de cryostaat droog bleef en verstoppingen niet meer is voorgekomen.

De temperatuur, die bereikt wordt, hangt van de snelheid van den gasstroom af; tabel III geeft de bij elkaar behoorende waarden van temperatuur en stroomsnelheid aan. Dat de hoogere snelheden zooveel minder



afkoeling veroorzaken, ligt zowel daaraan, dat het temperatuurverschil tusschen gas en omgeving kleiner wordt, als dat de tijd, gedurende welke het gas in de cryostaat is, niet meer voldoende is om volledig warmteafgifte tot stand te brengen.

Door het regelen van de stroomsnelheid is dus temperatuurregeling mogelijk. Figuren 14 en 15 geven een paar willekeurige voorbeelden van het

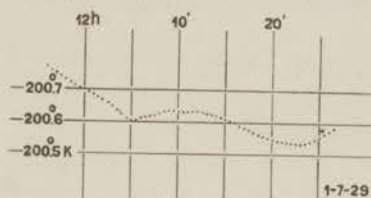


Fig. 14.

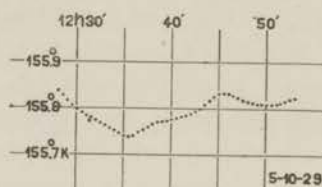


Fig. 15.

TABEL III.

$V$	$T$
100 l/uur	254° K.
200	216
300	179
400	150
500	139
600	134

resultaat van dit regelen, telkens over een tijdvak van ruim twintig minuten; abcis is de tijd, ordinaat de absolute temperatuur. In fig. 14 werd om 12h 5' de instelling goed genoeg voor de meting gevonden. Het temperatuurverloop gaat langzaam en toont geen plotselinge schokken. Met behulp van susceptibiliteitsmetingen werd nagegaan, of de stof de temperatuur aanwijzing van den thermometer behoorlijk volgde, en dit bleek zeer nauwkeurig het geval te zijn.

Wat betreft het nuttig effect van deze wijze van afkoelen, kunnen de volgende gegevens dienen: Een stroomsnelheid van 160 l/uur van gas van normale temperatuur en druk, dat met vloeibare lucht gekoeld wordt, tot een temperatuur, die dus niet lager dan 83°K. kan zijn, geeft een afkoeling van 60 graden. Aannemende, dat alle lucht den toestel weer op kamertemperatuur verliet, werd dus, wanneer we aannemen, dat de verwarming bij constanten druk geschiedde ( $C_p^* = 0.25$ ), verbruikt:  $160 \times 1.3 \times 0.25 \times (291 - 83) = 1.08 \times 10^4$  cal. per uur. Daar het ongeveer 100 cal. kost om 1 g vloeibare lucht te verdampen en tot kamertemperatuur te brengen, is, in vloeistofverlies uitgedrukt, dus voor het onderhouden van 60° temperatuurverschil gedurende een uur 108 gram

vloeibare lucht, of  $135 \text{ cm}^3$  noodig. Daar de aankomende lucht niet geheel zoover afgekoeld wordt en de uitstroomende niet zoo warm is, is het warmtelek in werkelijkheid dus nog kleiner, en mag men wel constateeren, dat ondanks de reeds aangegeven onvolkomenheden in de constructie, de cryostaat toch niet al te onvoordeelig werkt.

Wat betreft de gevoeligheid en de nauwkeurigheid van dit toestel kan het volgende gezegd worden:

Natuurlijk hangt de grootte van de kracht, noodig om den spiegel zoover te draaien, dat een verplaatsing van een schaaldeel waargenomen wordt, van de zwaarte van de opgehangen buis met solenoïdeen zuurstofbuisje af, doch daar deze steeds ongeveer even groot bleef bij deze serie waarnemingen, kan er toch een waarde voor opgegeven worden. Deze bedroeg ongeveer  $0.2 \text{ mg}$  voor een afgelezen uitslag van  $1 \text{ mm}$ , overeenkomende met een verplaatsing van de ophangbuis zelf van  $0.002 \text{ mm}$ ;  $1 \text{ mm}$  op de schaal kon gemakkelijk afgelezen en gecompenseerd worden. Daar de krachten van de orde van grootte van  $1 \text{ gram}$  waren, bedroeg de gevoeligheid dus tenminste  $2 \text{ op } 10000$ . Er werd echter niet met deze nauwkeurigheid gemeten, daar een geheel andere foutenbron, die niet gemakkelijk te vermijden was, die nauwkeurigheid sterk verminderde.

Voor de aflezing van den stroom door de klossen van de magneet en door de vaste en bewegelijke solenoiden, werden draaispoel-instrumenten gebruikt, die een schaalverdeeling in  $150$  deelen bezaten.

Nu lukt het daarmee, ondanks nauwkeurige calibraties der schaalwaarden en temperatuur-coëfficiënten dezer instrumenten met hunne bijbehorende shunts, zeker niet om de waarden der beide stroomsterkten beter dan  $1.5 \text{ op } 1000$  te bepalen. De kracht door de solenoides uitgeoefend, is evenredig met het kwadraat der stroomsterkte, terwijl ook de kracht, door de magneet op de stof uitgeoefend, zooals reeds eerder bij de compensatie besproken werd, ongeveer met het kwadraat der stroomsterkte door de magneetspoelen toeneemt, daar in het niet verzadigde gebied van deze magneet gewerkt moest worden. Beide fouten in de aflezing komen dus kwadratisch in het resultaat voor en de mogelijke fout, alleen door aflezingsnauwkeurigheden van de beide meters, bedraagt dus  $6 \text{ } \frac{0}{100}$  in het resultaat. Daarbij is dan nog aangenomen, dat de correctie voor den ledigen drager (dat is dezelfde apparatuur, doch het busje niet met zuurstof gevuld) zoo klein is, dat dezelfde fout,

die natuurlijk ook bij de bepaling van deze correctie optreedt, geen invloed meer op het resultaat heeft.

Om nu te controleren, of deze nauwkeurigheid ook werkelijk bereikt werd, werden met dezen toestel de metingen herhaald van een buisje, gevuld met gadoliniumsulfaat ( $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ), waarvan vroeger nauwkeurig het magnetisch gedrag bestudeerd was en waarvan men wist, dat de wet van Curie-Weiss uitstekend gevolgd werd met zeer kleine  $\theta$ . De metingen werden bij ongeveer dezelfde temperaturen op verschillende dagen herhaald en zooals tabel IV aangeeft, kloppen de resultaten over het geheel genomen zeer goed

TABEL IV.

Datum	$T$	$10^{-2}i^2$	$10^{-4}i^2T$	$i^2T$ ber.-waarg. in ‰
27 Juni 1929	287.9° K.	1457	4195	+ 2
	233.2	1781	4153	- 8
29 Juni 1929	288.7	1456	4203	+ 4
1 Juli 1929	227.3	1840	4182	- 1
	200.6	2075	4162	- 6
	170.7	2466	4209	+ 4
2 Juli 1929	289.0	1452	4196	+ 2
	160.3	2604	4174	- 3
5 Juli 1929	170.2	2474	4211	+ 6
6 Juli 1929	289.4	1446	4183	+ 1

met de aangegeven waarden. Slechts in één geval komt de afwijking boven het aangegeven bedrag uit, dat als minimum te verwachten was. Van afwijkingen door het niet bestaan van temperatuur-evenwicht tusschen thermometer en stof is dus niets te bespeuren. Het buisje, gevuld met  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ , was van glas, terwijl de buis voor de zuurstof van dikwandig koper gemaakt was; bij de zuurstof mag dus, wegens de veel betere warmtegeleiding van het koper, zeker verwacht worden, dat er temperatuur-evenwicht bestond.

Het is dus wel duidelijk, dat alleen door tot gecompliceerdere wijzen van stroommeting over te gaan, de nauwkeurigheid van deze methode opgevoerd zou kunnen worden.

§ 3. *Beschrijving van den toestel voor lagen druk NO en O<sub>2</sub>*

Deze toestel <sup>1)</sup> behoort tot die, werkende volgens de in § 1 onder ten eerste genoemde methode, dat wil dus zeggen, dat hier een klein lichaam aangebracht wordt in het maximum van  $HdH/dx$ . Het is wel merkwaardig, dat voor dit speciale geval een zeer nauwkeurige methode gevonden kan worden, hoewel juist hier de krachten per eenheid van volumen zeer klein zijn en men dus eigenlijk geneigd zou zijn, met een toestel te werken, waar volgens de tweede methode gemeten wordt en dus de krachten grooter worden. Het zal echter blijken, dat de hier toegepaste methode als eigenaardigheid heeft, dat er een vrijwel constante verhouding tusschen de optredende kracht en de kleinste nog meetbare kracht bestaat. Hierop zullen we na de beschrijving van den toestel nog even terug komen.

In principe is de methode zeer eenvoudig: een lichaam van zoo groot mogelijk volumen bij zoo klein mogelijk gewicht, vervaardigd uit een stof met geringe susceptibiliteit, wordt aan een dunne draad van te verwaarloozen gewicht opgehangen in het maximum van  $dH^2/dx$ ; ditmaal echter niet in het maximum verticaal boven de poolschoenen, doch in het horizontale symmetrievlak daarvan. Hangt dit lichaam dus in een indifferent medium, zoo zal het vrijwel geen kracht ondervinden. Anders wordt het, wanneer het zich in een paramagnetisch medium bevindt: dan wordt het schijnbaar diamagnetisch en wordt met een kracht, gelijk aan het volumen vermenigvuldigd met het verschil van de volumensusceptibiliteit van het medium en de gemiddelde volumensusceptibiliteit van het lichaam, in horizontalen zin afgestooten. Het verplaatst zich dus en wanneer men nu het ophangpunt van den dunnen draad zoover naar de verticale centrale lijn van het magneetveld toe verplaatst, dat het lichaam weer op zijn oude plaats terug is gekomen, maakt de nu opgetreden horizontale component van de reactie in den draad evenwicht met de genoemde afstootingskracht.

Daar men de verticale component van die reactie, namelijk het gewicht van het lichaam in het gas, en ook de lengte van den ophangdraad kent, is nu door het meten van de gegeven verplaatsing de door de magneet uitgeoefende kracht te bepalen. Om dan de volumensusceptibiliteit van het gas alleen te meten moet een correctie aangebracht worden voor de gemiddelde volumensusceptibili-

<sup>1)</sup> Deze toestel werd geconstrueerd in samenwerking met Prof. Dr. W. J. de Haas en W. H. Capel, Leiden. Comm. 212b.

teit van het lichaam. Dit wordt daardoor verkregen, dat de meting herhaald wordt in een diamagnetisch gas van bekende massasusceptibiliteit, die niet van de temperatuur afhangt.

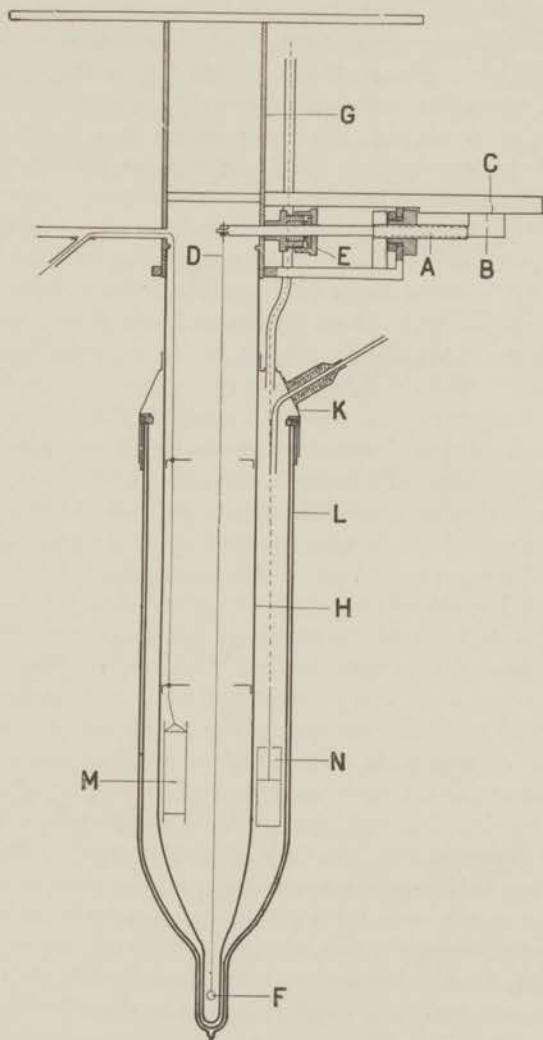


Fig. 16.

Volgens deze methode werd nu een toestel gebouwd. Fig. 16 geeft er de doorsnede van. De geheele toestel hangt aan een stevige messingplaat. Hieraan is een messingbuis (G) vastgesoldeerd. Op deze buis, die verti-

caal opgesteld wordt, is de pakkingbus (*E*) aangebracht, waardoor de staaf (*A*), waarvan het einde binnen de messingbuis als ophangpunt voor den dunnen draad (*D*) dient, glijden kan, zonder dat er uitwisseling van gas plaats kan hebben tusschen de ruimte binnen en die buiten de messingbuis. De teekening maakt duidelijk, hoe nu deze staaf verplaatst kan worden. Aan de messingbuis is een plaat vastgemaakt, die op zijn beurt twee verticale platen draagt. De plaat, het dichtst bij de buis, heeft een vierkant gat; de staaf is over zijn rechterhelft vierkant gefraisd en draagt schroefdraad op de hoeken. De moer, waarin deze schroefdraad loopt, wordt door de tweede verticale plaat op zijn plaats gehouden door middel van een contra-moer. Draait men dus aan de moer, dan moet de staaf zich afhankelijk van de draairichting naar binnen of naar buiten verplaatsen. Op de staaf *A* is een merkstreep (*B*) aangebracht op een verbreed stuk, dat passend langs een vaste staaf loopt, waarop een merkstreep (*C*) aangebracht is. Door den afstand van *B* en *C* te meten is dus telkens te meten, hoever de staaf verplaatst werd. De dunne draad *D* draagt een glazen bolletje (*F*) van zeer geringe wanddikte, dat luchtledig gepompt en dichtgesmolten werd. In het einde van de messingbuis werd een glazen buis (*H*) gekit. Deze droeg excentrisch een nauw glazen buisje aan het benedeneinde. In dit nauwe buisje werd het bolletje gecentreerd opgehangen en er werd gezorgd, dat het dan juist in het maximum van  $dH^2/dx$  hing. De punt van de wijde glazen buis werd excentrisch gezet, omdat de verplaatsingen naar binnen, dus tengevolge van het aanwezig zijn van een paramagnetisch gas, grooter waren dan de verplaatsingen naar buiten, ten gevolge van de aanwezigheid van het diamagnetisch gas plus het bij lage temperaturen optredende paramagnetisme van het glazen bolletje. Door voorproeven was voor het bolletje de minst magnetische glas-soort uitgezocht. Op deze wijze was dus een geheel van de buitenlucht afgesloten ruimte verkregen. In de messingbuis werd nu nog een buis gesoldeerd, waardoor deze ruimte geëvacueerd en met het gewenschte gas gevuld kon worden. In de glazen buis werd een platina-weerstandsthermometer (*M*) aangebracht; de toeleidingsdraden voor de weerstandsmeting werden door een zijbuisje van de zoojuist genoemde gastoevoerbuis naar buiten gevoerd. In de glazen buis bevonden zich verder twee nieuwzilveren schermpjes, van een spleet voorzien om de draad vrij te laten bewegen, die dienden om eventueele gasstromingen zooveel mogelijk tegen te gaan en dus te zorgen voor een goed temperatuurevenwicht van het gas. Bovendien beschermden ze de meetruimte tegen instraling vanaf de messingplaat, de eenige richting, waarin de straling niet door een koude vloeistof hoeft te gaan.

Op de glazen buis was de kap (*K*) van de cryostaat met Dekh o t i n s k y cement vastgekit. De kap moest natuurlijk ook excentrisch zijn om te zorgen, dat het door hem gedragen vacuumglas (*L*) met ver-

nauwd einde centrisch om het nauwe gedeelte van de binnenbuis sloot. De ruimte tusschen de binnenwand van het vacuümglas en de binnenbuis was niet overal even groot; in het breedste stuk ervan bevond zich een pompje (*N*), dat als roerder dienst deed. Door middel van dezen roerder werd de temperatuur homogeen gemaakt door de geheele vloeistofmassa.

Het bolletje woog 10.17 mg, terwijl het volumen ervan 62 mm<sup>3</sup> bedroeg. Het had een punt op de plaats, waar het afgesmolten was. Het bolletje werd zoo aan den draad vastgemaakt (met een weinig collodion), dat het niet draaide, wanneer een magneetveld aangezet werd. Het is nu ook wel duidelijk, dat bij deze methode het gebruik maken van een grooter lichaam geen voordeel met zich mede gebracht zou hebben. De uitslag wordt immers bepaald door de verhouding van het gewicht van het bolletje en de door het magneetveld uitgeoefende kracht, die evenredig met het volumen toeneemt. Nu zou men dus wel een grootere kracht in het magneetveld krijgen, indien een grooter bolletje gebruikt was, doch het gewicht ervan zou ongeveer evenredig grooter geworden zijn, daar voor het evacueeren toch weer een grootere wanddikte noodig geweest ware. Bovendien heeft men bij dit kleine bolletje het voordeel, dat men in een vacuümglas kan werken, dat aan het einde, waar het half

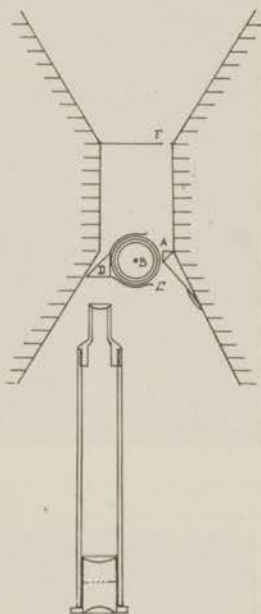


Fig. 17.

tusschen de poolstukken van de magneet aangebracht moet worden, slechts een betrekkelijk geringen diameter heeft. Daardoor kunnen dus de veldsterkten, en dus ook  $dH^2/dx$ , verder opgevoerd worden. Ondanks de kleinheid der krachten, waarmede gewerkt wordt (deze bleven steeds beneden 0.6 mg) is er dus aan het grooter maken van het volumen geen voordeel verbonden. Om te zorgen, dat er steeds voldoende licht was om de plaats van het bolletje te bepalen, werd een klein totaal reflecteerend prisma (*A* in fig. 19) aan een der poolschoenen van de magneet bevestigd met wat kleefwas. Men ziet in de bedoelde figuur, hoe het licht dan door het onverzilverde deel (*C*) van de cryostaat heen op het ophangpunt van het bolletje valt. Dan treedt het weer uit de cryostaat en wordt door middel van een tweede totaal reflecteerend prisma (*D*), dat in een nieuwzilveren houdertje aan het vernauwde deel van de cryostaat bevestigd is, in een microscoop (*E*), dat een oculair-micrometer heeft, geworpen. De microscoop werd scherp gesteld op het ophangpunt en met behulp van den

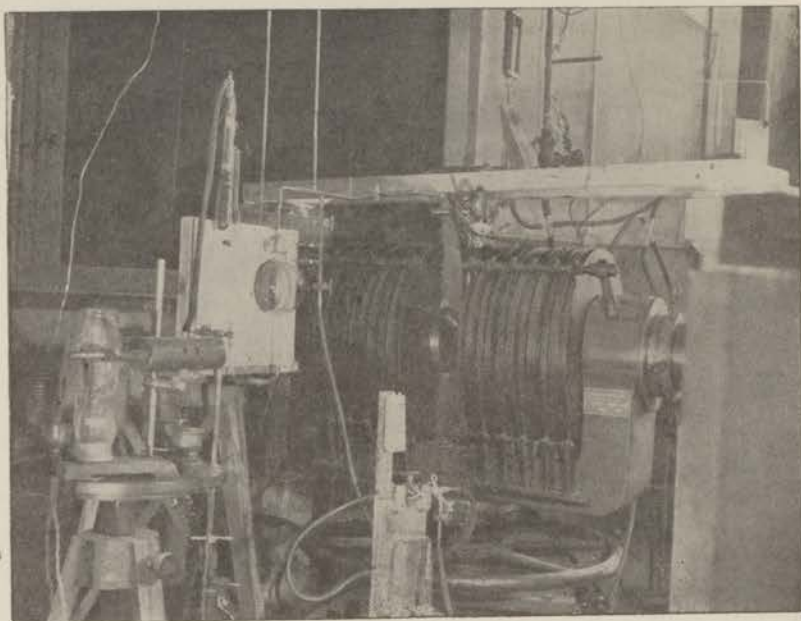


Fig. 18.

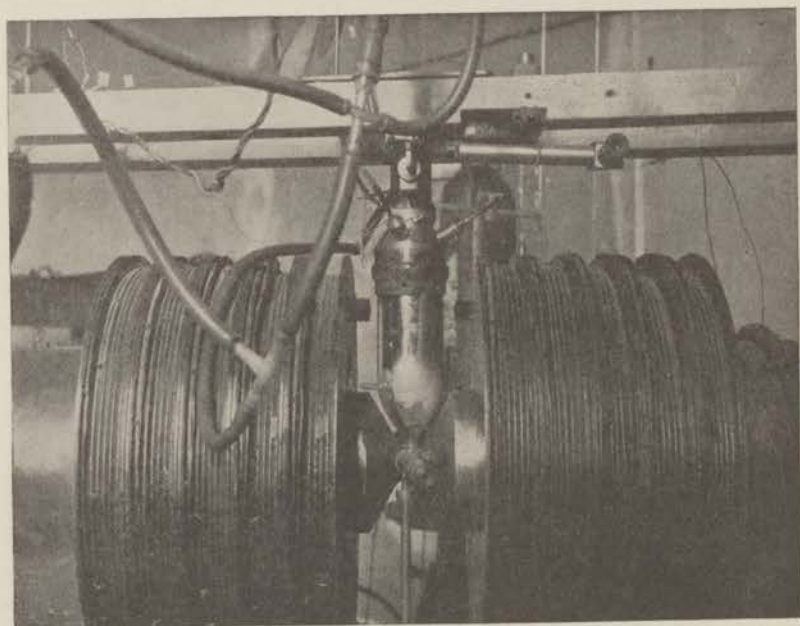


Fig. 19.



oculairmicrometer waren zeer kleine verplaatsingen waar te nemen. Een schaaldeel van den oculairmicrometer correspondeerde met 0.03 mm. Daar de rand van den draad waargenomen werd, konden nog tienden van schaaldeelen geschat worden. Daar de verplaatsing van het ophangpunt steeds eenige millimeters bedroeg, was de compensatie voldoende nauwkeurig uit te voeren.

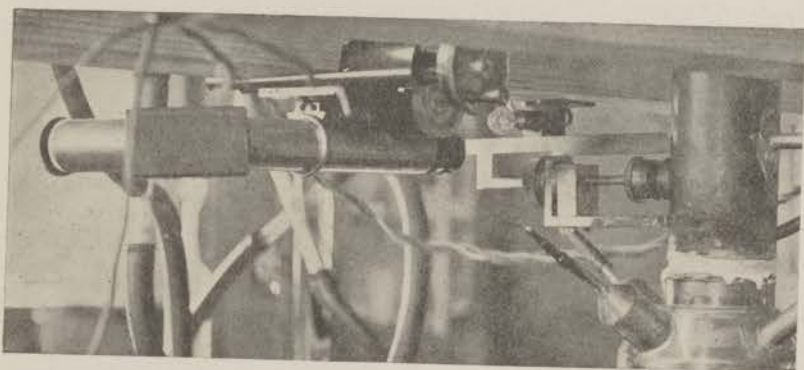


Fig. 20.

De meting van de verplaatsingen geschiedde met een meetmicroscop van de firma Zeiss, dat van zijn statief genomen was en aan de balken bevestigd werd, die den geheelen toestel droegen. Om geheel van doode gang en dergelijke af te zijn, werd ter bepaling van iedere instelling van de meetschroef telkens met deze meetmicroscop de afstand gemeten van de vaste streep (*C* in fig. 16) tot de bewegelijke streep (*B*). Het verschil der beide afstanden, gemeten, wanneer er wel een magneetveld aanstond en wanneer er geen veld was, gaf dus direct de verplaatsing van het ophangpunt van den draad voor die bepaalde veldsterkte. De lengte van den ophangdraad bedroeg bij onze metingen 365 mm.

Fig. 18 geeft een overzichtfoto van de opstelling; fig. 19 geeft de cryostaat, terwijl fig. 20 de afleesinrichting weergeeft.

De metingen met dezen toestel verliepen als volgt:

De geheele binnenruimte werd goed geëvacueerd, dan werd er gespoeld met het gas, waarvan de susceptibiliteit gemeten worden moest, weer werd geëvacueerd en dan werd de ruimte gevuld met het gas. Met behulp van een kwikmanometer, eerst een open, later een gesloten, werd de druk van het gas bepaald: deze was noodig om uit de bepaalde volumens susceptibiliteit de te meten massasusceptibiliteit te berekenen. In den tusschentijd was het vacuumglas met een der vloeistoffen gevuld, die in het laboratorium voor het

verkrijgen der lage temperatuur gebruikt worden, en de druk, waaronder men deze vloeistof wilde laten koken, was ingesteld. Nu werd zonder veld de afstand van vaste en bewegelijke streep gemeten.

Vervolgens werd de stroom door de klossen van de magneet ingeschakeld en langzaam omhoog gevoerd. Het tempo werd hierbij zoo gekozen, dat het ophangpunt met behulp van de schroef zoodanig verplaatst werd, dat de punt van het bolletje bijna in zijn nulpunt bleef. Dit werd gedaan om stooten tegen den wand en een eventueel vastplakken te voorkomen. Door de geringe wanddikte moest er natuurlijk steeds zeer voorzichtig met het bolletje omgegaan worden. Had de stroom door de klossen van de magneet de gewenschte waarde bereikt, dan werd deze constant gehouden, de compensatie van den uitslag werd voltooid en, terwijl deze afstand gemeten werd, werd door den anderen waarnemer de druk van het gas op dit oogenblik gemeten. Het was noodzakelijk om steeds deze drukmeting uit te voeren, daar door de verdamping van de meetvloeistof de gemiddelde temperatuur van de gasruimte voortdurend veranderde, wat dus drukverandering tengevolge had. Om deze drukveranderingen zoo gering mogelijk te maken, werd de gasruimte verbonden met een vrij grooten glazen bol, die in zijn geheel op kamertemperatuur bleef en als buffer dienst deed. De drukveranderingen werden op deze wijze zoover gereduceerd, dat het verloop tusschen twee punten slechts eenige eenheden per tienduizend bedroeg, en dus voor een naloopen van de manometers geen vrees behoefde te bestaan. Was de meting voor deze veldsterkte gereed, dan werd, steeds dezelfde voorzichtigheid in acht nemende, de stroom verder opgevoerd, de meting bij het hoogere veld herhaald, enzoovoort. Dan werd de stroom afgezet, en opnieuw de afstand van vasten en beweeglijken index bepaald zonder veld. Het goed constant blijven van dezen afstand toonde aan, dat er geen onraad was. Er werd bijvoorbeeld direct verandering van dezen afstand waargenomen, toen bij ongeluk vóór de definitieve metingen een geringe  $CO_2$ -verontreiniging in de stikstof aanwezig was: deze gaf bij zeer lage temperaturen aanleiding tot een haast doorzichtig neerslag op het bolletje en den draad. Voordat dit neerslag waar te nemen was, wees reeds de verandering van het nulpunt op een onjuistheid; bij langer wachten kwam het neerslag te voorschijn. Om dit in den vervolge buiten te sluiten werden de gassen eerst door een koperen spiraal onder vloeibare lucht geleid, voordat ze in den toestel

kwamen, en daarna heeft zich dat verschijnsel niet meer voorgedaan. Ook, wanneer er geen zuivere vloeistof in het cryostaatglas aanwezig was, uitte zich dit in het nulpunt: dit verschoof, soms zelfs zoover, dat de bol tegen den wand geduwd werd, en de bol hing zonder magneetveld niet stil. Dit verschijnsel deed zich eenige malen voor; de metingen werden dan niet uitgevoerd. Alle keeren, dat het zich heeft voorgedaan, bleek later, dat de meetvloeistof verontreinigd was; deze verschuivingen moeten dus geweten worden aan gasstroomingen, veroorzaakt, doordat in de verontreinigde vloeistof geen behoorlijk temperatuur-evenwicht bestaat. Was de meetvloeistof goed zuiver, dan hing het bolletje geheel stil en bleef de afstand der beide strepen binnen de instelfout constant.

Was zoo voor het eene gas bij een bepaalde temperatuur de geheele serie gemeten, dan werd de gasruimte geëvacueerd, gespoeld met het andere gas, weer geëvacueerd en dan gevuld, waarna de meting gedaan kon worden. Er werd met meten zoolang gewacht, totdat de temperatuur van het gas weer op de oude waarde gekomen was, zoodat de meting van het gas, waarvan de susceptibiliteit bepaald moest worden, en die van de stikstof, die voor de correctie diende, bij dezelfde temperatuur geschiedde. Daardoor viel dus de gemiddelde volumens susceptibiliteit van het glazen bolletje er geheel uit, wanneer men het verschil der beide metingen in eenzelfde veld opmaakte. Dit verschil werd dan alleen door de volumens susceptibiliteiten van te meten gas en stikstof bepaald.

#### § 4. *Beschrijving van den verticalen magnetischen toestel*

Met de beschrijving van dezen toestel kunnen we zeer kort zijn, daar deze toestel in verschillende vormen reeds sedert het begin der magnetische onderzoekingen in het Leidsche laboratorium in gebruik is, en herhaaldelijk beschreven werd. Ze werd door *Kamerlingh Onnes en Perrier*<sup>1)</sup> ontworpen, gewijzigd door *Oosterhuis*, daarna in verschillende vormen door *Woltjer* gebruikt, terwijl tenslotte gedurende de laatste jaren door *De Haas* in medewerking met *Capel, Gorter*, en mijzelf er verscheidene metingen mede verricht zijn.

In principe bestaat het uit een verticale messingbuis, die bovenaan verwijd is en onderaan een cryostaatkap draagt. In het verwijde ge-

1) *H. Kamerlingh Onnes en A. Perrier* l.c.  
*E. Oosterhuis* l.c.

deelte wordt een reservoir met kwik aangebracht. In dit kwik worden een of meer glazen bollen aan dunnen steel ondergedompeld. Aan den steel wordt een dunne nieuwzilveren buis bevestigd, die door het vernauwde deel en de cryostaatkap loopt en aan zijn benedeneinde de buis met de te meten stof draagt. Het gewicht wordt zoo geregeld, dat alles op het kwik drijft, terwijl het dunne deel van den steel van den glazen bol door het kwikoppervlak komt. Een kleine kracht op de stof wordt dan alleen tegengewerkt door de vermeerdering van den opwaartschen druk door het verder onderdompelen van den dunnen steel. Deze verplaatsingen worden waargenomen met een microscoop, gericht op een schaalpje, aan de nieuwzilveren buis bevestigd. Dan wordt deze verplaatsing gecompenseerd.

Voor die compensatie zijn verschillende methoden in gebruik geweest. De meest gebruikte is die, dat de nieuwzilveren buis ook nog een solenoïde draagt, terwijl om de buitenbuis een tweede solenoïde is aangebracht, waar de binnenste solenoïde voor de helft uitsteekt. Door een stroom door beide solenoïden te voeren kan men nu een kracht op de nieuwzilveren buis uitoefenen, waarvan de grootte evenredig is met het kwadraat der stroomsterkte door de beide solenoïden (in serie geschakeld) en die dienen kan ter compensatie van de door de magneet uitgeoefende kracht. Een andere wijze van compenseeren werd voor groote krachten gebruikt. Dan werd de binnensolenoïde door een stuk weekijzer vervangen. In dit geval is een ijking bij vele stroomsterkten door de buitenspoel noodzakelijk, terwijl de reproduceerbaarheid betrekkelijk gering is. Ijking voor en na de meting is dus gewenscht. Een derde manier van compenseeren is deze, dat op een schaalpje, aan de nieuwzilveren buis bevestigd, een gewicht bijgeplaatst wordt en dan het magneetveld zoo geregeld wordt, dat de uitslag geheel gecompenseerd is. Voor het gebruik van deze methode is het dus noodzakelijk, de magnetisatie-kromme van de magneet in alle punten zeer nauwkeurig te kennen, daar nu niet een bepaald veld telkens gereproduceerd wordt, doch uit de stroomsterkte door de magneet het veld afgeleid moet worden. Vooral voor het bepalen van de correctie van den ledigen drager schijnt mij deze methode bezwaren op te leveren.

De reden, waarom niet voortdurend met dezen toestel gewerkt werd, hoewel hij zeer eenvoudig in de behandeling is, is, dat er verscheidene bezwaren aan verbonden zijn. De gevoeligheid ervan is niet zeer ver op te voeren om de volgende reden: Men moet bij

het meten zorgen, dat de verplaatsingen van de stof alleen in verticalen zin geschieden kunnen. Om dit te bereiken worden twee zeer platte en dunne nieuwzilveren veeren, uit een plaat gesneden in spiraalvorm, aangebracht. Het midden der veeren wordt aan de nieuwzilveren buis bevestigd, terwijl de buitenkant vastgemaakt wordt aan het vaste deel van den toestel. Nu is weliswaar de weerstand van een dergelijke veer tegen horizontale verplaatsingen zeer veel grooter dan tegen verticale, doch zelfs bij de dunste nog bruikbare veeren is toch de vermindering der gevoeligheid, wanneer er twee aangebracht worden, ongeveer een factor tien tegenover den opwaartschen druk van de stelen der glazen bollen, zelfs in het geval, dat er drie van die bollen gebruikt worden. Men ziet dus, dat bijvoorbeeld het gebruik van een minder zware vloeistof dan kwik toch de gevoeligheid niet noemenswaard verhoogen zou. Een tweede nadeel bij vele der gebruikte uitvoeringen was, dat, doordat de de buis, waarin zich de te meten stof bevond, in de vloeistof, die de lage temperatuur teweeg bracht, ondergedompeld was, het verkoken van deze vloeistof een verandering van den opwaartschen druk tengevolge had, waardoor de stand van de schaal zonder magneetveld voortdurend veranderde, zoodat men niet wist, wat als juiste evenwichtsstand, waarop gecompenseerd diende te worden, beschouwd moest worden. Hiertegen is wel iets te doen. Men kan namelijk om de buis, die de stof bevat, een koperen buis aanbrenge, die gedragen wordt door een nieuwzilveren buis voor warmte-isolatie. Deze nieuwzilveren buis wordt dan vacuumdicht aan de verticale draagbuis van den toestel bevestigd. De buis met de te meten stof bevindt zich dan in een gasruimte, zoodat de invloed van den opwaartschen druk veel geringer wordt. Doordat de scheiding van de koude vloeistof alleen door een koperen buis plaats vindt, wordt ervoor gezorgd, dat de stof dezelfde temperatuur heeft als de koude vloeistof.

Bij de hier besproken onderzoekingen werd deze toestel gebruikt in den vorm met twee solenoiden en drie glazen bollen, welke ondergedompeld waren in drie, van elkaar geïsoleerd gescheiden, afdelingen van een ringvormigen porseleinen kwikbak. De stroomtoevoer naar de beweeglijke solenoïde vond plaats door twee der drie bollen heen: de spanning werd op het kwik der twee betreffende afdelingen van den kwikbak gebracht en doorgesmolten platina-draden, die aan den bodem van de bollen in het kwik staken,

vormden de verbinding met de einden der vaste solenoïde. Op deze wijze werd voorkomen, dat bij groote uitslagen van het drijvend geheel de stroom onderbroken werd en er vonken optraden, wat bij vroegere constructies wel het geval was en wat bij metingen met vloeibare waterstof, in geval van een klein lek bij gereduceerden druk, tot zeer ernstige gevolgen aanleiding zou kunnen geven. Deze toestel werd gebruikt voor het eerste deel der onderzoeken over zuurstof onder hoogen druk en voor de onderzoeken van anhydriisch  $FeCl_2$ .

### § 5. *Verdere instrumenten*

De bij onze onderzoeken gebruikte magneten waren alle van het Weiss-type.

Voor de kleine magneet vond de koeling alleen plaats door midde van koperen bussen, die de flanken der spoelen vormden. De grootere typen werden gekoeld door water, dat door de buis, waarmede de spoelen inplaats van met draad gewonden waren, geperst werd.

Voor de stroommeting werd van draaispoel-instrumenten gebruik gemaakt. Voor den magneetstroom werden gewoonlijk *Siemens* en *Halske* 10 Ohm instrumenten gebruikt, terwijl voor den stroom door de compensatie-solenoiden eerst *Weston*-instrumenten, later de zeer veel reden tot tevredenheid gevende *W*-instrumenten van *Hartmann* en *Braun* gebruikt werden. Steeds werd ervoor gezorgd, doordat een voldoende opeenvolging van uitwendige shunts voorradig was, dat de aflezingen ongeveer één op duizend konden geschieden. Door herhaalde ijking der betrokken meters werd getracht, ook deze nauwkeurigheid voor de werkelijke waarde van den stroom te kunnen garandeeren. Hier is dan dus correctie voor de temperatuur-afhankelijkheid van den meter met shunt noodzakelijk. Niet bij alle typen valt het gemakkelijk, aan dezen eisch te voldoen, soms wegens te sterke temperatuur-afhankelijkheid, soms wegens te geringe reproduceerbaarheid der meters over eenigen tijdsduur. Dit lijkt mij een van de voornaamste bezwaren voor het opvoeren der nauwkeurigheid van magnetische metingen, daar mijns inziens anders de velden der magneten bij zeer zorgvuldige behandeling in het verzadigingsgebied veel beter reproduceerbaar zijn. Echter moet ook de plaatsbepaling van de stof in het veld uiterst nauwkeurig (met mechanische hulpmiddelen) plaatsvinden.

## VIERDE HOOFDSTUK

### RESULTATEN DER METINGEN

#### § 1. *Het onderzoek van zuurstof onder hoogen druk*<sup>1)</sup>

Reeds geruimen tijd geleden werd in het Leidsche laboratorium het magnetisch gedrag van zuurstof bestudeerd. Ongeveer tegelijkertijd werd door Kamerlingh Onnes en Oosterhuis<sup>2)</sup> zuurstofgas van vrij hooge dichtheid onderzocht, terwijl Kamerlingh Onnes en Perrier<sup>3)</sup> eerst vloeibare zuurstof en daarna mengsels van vloeibare zuurstof en stikstof onderzochten, die zoo waren samengesteld, dat bij dezelfde dichtheid van zuurstof bij drie verschillende temperaturen de susceptibiliteit gemeten werd. Het resultaat van de zuivere vloeibare zuurstof was een kromme, wat begrijpelijk werd na de metingen bij constante dichtheid: de dichtheid immers van de zuurstof verandert bij het afkoelen en daar het bleek, dat het magnetisch gedrag van de dichtheid afhing, was dit resultaat te begrijpen. Voor de zuurstof-stikstofmengsels nam men aan, dat de stikstof slechts als verdunningsmiddel dienst deed, dat diende om te bereiken, dat bij verschillende temperaturen de vloeibare zuurstof toch bij dezelfde dichtheid gemeten kon worden.

Het resultaat dezer metingen was, dat voor een mengsel van constante dichtheid de susceptibiliteit de wet volgde, dat  $\chi(T-a) = C$ , waarin  $C$  voor alle mengsels dezelfde waarde had, wat in fig. 21 aangegeven wordt door het evenwijdig loopen der verschillende lijnen, terwijl gevonden werd, dat de constante  $a$  gelijkgesteld kon worden aan  $-b\rho$ , waarin  $\rho$  de dichtheid van de zuurstof in het betreffende mengsel voorstelt. Deze resultaten waren zeer fraai, en tot nu toe is er geen reden, om hieraan te twijfelen. Doch, zooals gezegd, dit waren metingen aan vloeistofmengsels. Voorzooover we weten, bestaat er geen essentieel verschil tusschen een zuurstof-

1) Dit onderzoek werd verricht in samenwerking met Prof. Dr. H. R. Woltjer en C. W. Coppoolse, Leiden. Comm. 201d.

2) H. Kamerlingh Onnes and E. Oosterhuis, Leiden. Comm. 134d.

3) A. Perrier and H. Kamerlingh Onnes, Leiden. Comm. 139d.

molecuul in gasvorm en een in vloeistofvorm, zoodat men bij gelijke dichtheid, dus bij gelijken invloed der naburige moleculen, een anaaloog gedrag voor de zuurstof in gasphase zou vermoeden.

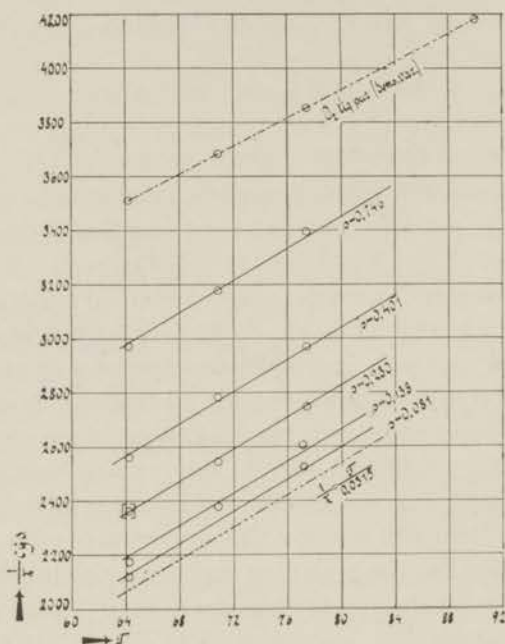


Fig. 21.

Men trachtte dan ook dadelijk de resultaten van O o s t e r h u i s voor gasvormige zuurstof, die in de meetbuis bij kamertemperatuur een druk van ongeveer honderd atmosfeer had, met behulp van dezelfde constanten voor te stellen. Eerst meende O o s t e r h u i s, dat zijn zuurstof de wet van C u r i e:  $\chi T = C$ , volgde, doch nader bleek, dat de aansluiting bij de volgens de vloeistofmetingen te verwachten formule nog beter was. Een zekere beslissing hieromtrent was echter niet te verkrijgen, daar alles veel te veel afhing van de waarde, die men aan het laagste punt van de meetserie toekende. Wij besloten daarom, de metingen voort te zetten en, ten einde een grootere nauwkeurigheid te verkrijgen, met hogere dichtheden te gaan werken. Immers, daar worden zoowel de krachten en dus de nauwkeurigheid der metingen, als de afwijkingen, die volgens de aan de vloeistofmetingen aansluitende formule van de



gewone Curie-wet zouden moeten optreden, grooter. Ons eerste werk was dus, met den verticalen toestel <sup>1)</sup>, denzelfden waarmede Oosterhuis gemeten had, doch waarvan we de nauwkeurigheid door dunne veeren te nemen zoo ver mogelijk hadden opgevoerd, met een grootere magneet, bij een druk van ongeveer vierhonderd atmosfeer bij kamertemperatuur, de metingen te herhalen. De zuurstof voor deze metingen werd speciaal ontwikkeld uit kaliumpermanganaat, dan verder gezuiverd door destilleeren, gedroogd met  $P_2O_5$  en dan in de buis gebracht, door deze af te koelen. Terwijl de buis nog koud was, werd de nieuwzilveren capillair dichtgeknepen en nadat men zich overtuigd had, dat de afsluiting behoorlijk was, afgeknepen en met een kleinen droppel tin dichtgesoldeerd. Met een beschermingsbuisje van nieuwzilver werd de proefbuis, nadat door weging de zuurstofinhoud was vastgesteld (de juiste vaststelling ervan vond eerst na afloop der metingen plaats, doch reeds nu werd gewogen, om zeker te zijn, dat er geen zuurstof door lekken verloren was gegaan), aan den drager in den toestel bevestigd. De metingen vonden daarna bij een groot aantal temperaturen boven de critische temperatuur van zuurstof plaats. Na afloop dezer metingen werd weer gewogen, dan werd de capillair even doorgeprikt en opnieuw het gewicht bepaald. Zoo was de zuurstofinhoud vast te stellen, daar er nu geen tin bijkwam of afging. De buis werd daarna in den toestand, waarin ze zich nu bevond, opnieuw in den toestel gebracht en men bepaalde bij verscheidene temperaturen, hoe groot de kracht op deze ledige buis was. Deze wijze van correctie bepalen werd ook bij de metingen met den horizontalen toestel steeds gevolgd, zoodat fouten, die hun oorzaak in krachten op de ledige buis zouden hebben, uitgesloten zijn.

Wat nu het resultaat dezer metingen betreft, werd weer opgemerkt, dat de laagste punten wel afwijking van de gewone Curie-wet vertoonden, doch dat het in dit geval moeilijk was, ze met de formule, volgens Onnes en Perrier te verwachten, in overeenstemming te brengen. Daar we echter niet voldoende zeker waren, dat het geheel buiten de foutengrenzen lag, besloten we, om ten einde deze vraag eens en vooral op te lossen, een veel gevoeliger toestel te bouwen, waarmede metingen, niet alleen bij deze hoogste dichtheden, doch ook reeds bij lagere, voldoende nauwkeurig zouden kunnen plaats vinden om te zien, welke wet gevolgd werd.

1) Zie § 4, Hoofdst. III.

Deze toestel is in § 2 van hoofdstuk III uitvoerig beschreven. Voor de metingen werd gebruik gemaakt van een kleine Weiss-magneet, die indertijd op ons laboratorium gebouwd is, daar de grotere magneten voor andere onderzoekingen in gebruik waren. Herhaaldelijk werd gecontroleerd, dat er geen veldafhankelijkheid te bemerken was, en, toen dit eenmaal goed vaststond, werden de definitieve metingen in één bepaalde, telkens goed te reproduceeren, veldsterkte uitgevoerd. Hoewel de absolute waarde voor de susceptibiliteiten berekend kan worden, daar een ijking van den dynamometer met behulp van de goed bekende susceptibiliteit van een buisje met  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  plaats vond, willen we toch niet den nadruk op de absolute waarden leggen. Voor we tot de bespreking van de resultaten overgaan, moet eerst nog medegedeeld worden, dat, om er zeker van te zijn, dat niet een onzuiverheid in de zuurstof onze resultaten teweeg bracht, ook gemeten werd met zuurstof, die verkregen werd door technisch zuivere zuurstof herhaaldelijk onder sterk gereduceerden druk te laten koken, ongeveer een derde deel op deze wijze weg te reduceeren en dan het volgende derde deel op te vangen, door het weer te condenseeren. Op deze wijze werd zeker zeer zuivere zuurstof verkregen. Er was geen verschil te bemerken tusschen de metingen der zuurstof, die op deze wijze verkregen was, en die van de zuurstof, uit  $KMnO_4$  gestookt. Zoo werden dus voor deze metingen gevarieerd: de toestel, de magneet en de bereidingswijze van de gebruikte zuurstof. Geen dezer variaties had echter

TABEL V.

1 <sup>ste</sup> Serie $\rho = 0.428$			
$T$	$10\chi^6_T$	$\chi_{291} : \chi_T$	$\frac{\chi_{291}}{\chi_T} - \frac{T}{291}$
285.°97 K.	100.1	0.976	+ 0.003
250.46	113.4	0.861	+ 0.001
236.66	120.9	0.809	— 0.004
224.67	126.5	0.773	+ 0.001
213.00	133.8	0.731	— 0.001
197.99	144.7	0.676	— 0.005
170.38	165.2	0.592	+ 0.007
158.91	175.1	0.559	+ 0.013

TABEL VI.

2 <sup>de</sup> en 3 <sup>de</sup> Serie $\rho = 0.443$			4 <sup>de</sup> Serie $\rho = 0.320$		
$T$	$Z_{291} : Z_T$	$\frac{Z_{291}}{Z_T} - \frac{T}{291}$	$T$	$Z_{291} : Z_T$	$\frac{Z_{291}}{Z_T} - \frac{T}{291}$
288. <sup>o</sup> 5 K.	0.992	0.000	292. <sup>o</sup> 3 K.	1.006	+ 0.001
288.2	0.986	- 0.004	289.9	0.903	- 0.003
286.6	0.985	0.000	255.5	0.877	- 0.001
285.9	0.983	0.000	231.6	0.788	+ 0.002
285.5	0.980	- 0.001	212.1	0.726	- 0.003
283.9	0.969	- 0.006	210.9	0.721	- 0.003
260.9	0.895	- 0.002	191.7	0.657	- 0.001
257.5	0.880	- 0.005	166.3	0.573	+ 0.002
233.8	0.800	- 0.003	157.3	0.548	+ 0.008
231.5	0.792	- 0.004			
228.9	0.786	- 0.001	5 <sup>de</sup> Serie $\rho = 0.152$		
215.8	0.739	- 0.003			
211.2	0.725	- 0.001	289.7	0.997	0.000
207.2	0.710	- 0.002	286.8	0.988	+ 0.002
199.8	0.688	+ 0.002	285.9	0.988	+ 0.005
180.9	0.623	+ 0.002	247.0	0.845	- 0.004
171.8	0.592	+ 0.002	226.2	0.780	+ 0.002
158.4	0.553	+ 0.009	206.0	0.708	+ 0.001
156.9	0.548	+ 0.009	185.4	0.639	+ 0.002
			177.2	0.613	+ 0.004
			155.3	0.542	+ 0.008

invloed op de betreffende uitkomsten, hoewel natuurlijk met den horizontalen toestel de spreiding der punten geringer is dan met den verticalen.

We vermelden hier de resultaten van vijf series van metingen; de eerste serie is die, met den verticalen toestel gemeten. De dichtheden varieeren van 0.443 g/cm<sup>3</sup> tot 0.1518 g/cm<sup>3</sup>; er werd dus gemeten in hetzelfde gebied der dichtheden als door Perrier en Onnes, hoewel bij hen de dichtheidsvariaties nog grooter waren, namelijk van 1.204 g/cm<sup>3</sup> tot 0.080 g/cm<sup>3</sup>. De metingen van Onnes en Perrier waren absolute metingen en gaven bij extrapolatie naar zeer kleine dichtheid en 20° C. precies de waarde,

die later door Bauer, Weiss en Piccard voor gasvormige zuurstof bij deze temperatuur gevonden werd. Het bleek ons echter, dat de gasvormige zuurstof *niet* een specifieke susceptibiliteit, onafhankelijk van de dichtheid, bezit en ook *niet* de formule van Onnes en Perrier volgt, terwijl ook bij één bepaalde dichtheid *niet* de gewone Curie-wet gevolgd wordt. De resultaten dezer metingen worden in bijgaande tabellen V en VI medegedeeld. Zooals men ziet, is alleen voor de serie, met den ouden toestel gemeten, de absolute waarde van de susceptibiliteit opgegeven. Voor de waarden van de susceptibiliteit bij  $291^{\circ}K$ . vinden we, wanneer we deze uitdrukken met behulp van een evenredigheidsfactor  $k$ , die alleen door de evenredigheidsconstante tusschen het kwadraat van de stroomsterkte en de door de spoelen uitgeoefende kracht bij den horizontalen toestel afhangt, voor de dichtheid van  $0.443 \text{ g/cm}^3$ :  $1207k$ , voor  $0.320 \text{ g/cm}^3$ :  $4237k$  en voor  $0.152 \text{ g/cm}^3$ :  $1288k$ . Deze waarden laten een zeer bevredigende lineaire extrapolatie naar de dichtheid nul toe, zoodat we, bij deze dichtheid de waarde van Bauer, Weiss en Piccard als juist aannemende, ook de waarde van de specifieke susceptibiliteit bij deze temperatuur voor de verschillende dichtheden kunnen opgeven. Deze waarden worden voor  $\chi \cdot 10^6$  voor de dichtheid  $0.443 \text{ g/cm}^3$ : 98.2, voor  $0.320 \text{ g/cm}^3$ : 100.7 en voor  $0.152 \text{ g/cm}^3$ : 104.7, terwijl de absolute waarde, wanneer men die zoo goed mogelijk uit de serie met den verticalen toestel bepaalt, 98.4 zou opleveren, en interpolatie tusschen de vorige dichtheden 98.6 als waarde zou geven. Deze overeenstemming is dus binnen de grenzen der nauwkeurigheid en wijst erop, dat de aangegeven waarden voor de susceptibiliteit juist zijn. Dit is dus het eerste zeer verrassende resultaat dezer metingen.

Om nu te zien, in hoeverre een der wetten gevolgd werd, moest dus een voorstelling gekozen worden, die niet de specifieke susceptibiliteit zelf voorstelt, daar dan onmiddellijk weder de reeds genoemde verschillen bij een bepaalde temperatuur de hoofdafwijking in de figuur zouden vormen. We besloten daarom uit te zetten de waarden van  $\chi_{291}/\chi - T/291$  tegen  $T$ . (Fig. 22). Hierbij werden tevens alleen de *afwijkingen* van de door een bepaalde wet geëischte waarden en niet het geheele verloop der waarden zelf voorgesteld. Dit dient te geschieden om het verschil tusschen de mogelijke gedragingen eenigszins duidelijk te doen uitkomen.

Het lijkt mij gewenscht, nog even nader op deze voorstelling in

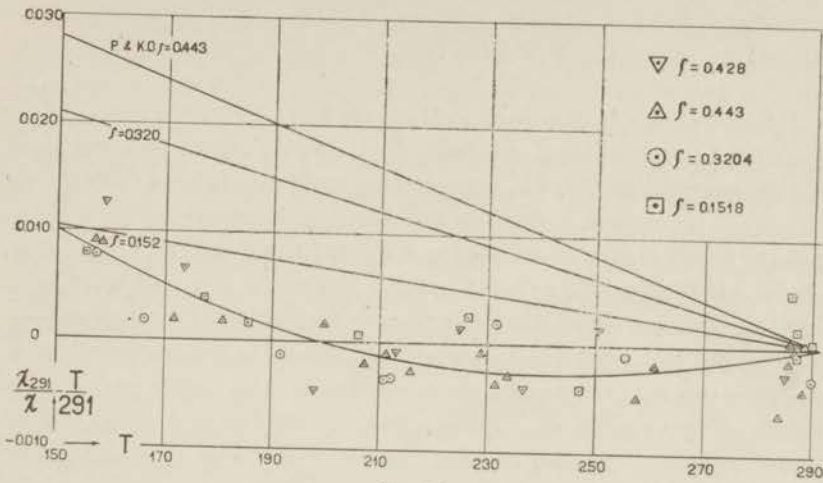


Fig. 22.

te gaan en te zien, hoe de verschillende wetten in deze figuur voorgesteld worden.

Ten eerste dan de wet van Curie, dus  $zT = C$ ; hieruit volgt natuurlijk direct:

$$zT = z_{291} 291, \text{ of } \frac{z_{291}}{z} = \frac{T}{291}, \text{ of } \frac{z_{291}}{z} - \frac{T}{291} = 0.$$

Dat wil dus zeggen, dat voor alle dichtheden en alle temperaturen in dit geval de punten in de grafiek op de nullijn moeten liggen, of er met de meetfout omheen slingeren.

Het resultaat van de metingen van Perrier en Onnes was, dat de vloeibare mengsels van zuurstof en stikstof, waarin de zuurstof telkens een constante dichtheid behield, zich het best lieten voorstellen door de wet  $z(T + \Delta) = C$ , terwijl ze als beste benadering voor de  $\Delta$  aannamen, dat deze evenredig was met de dichtheid.

De wet kan dan dus in den vorm  $z(T + A_\rho) = C$  geschreven worden, waarin  $\rho$  de dichtheid van de zuurstof in het betreffende mengsel voorstelt. Ook dit laat zich weer anders schrijven, namelijk  $z(T + A_\rho) = z_{291} (291 + A_\rho)$ . Indien we ons nu tot termen beperken, die  $\Delta$  of  $A_\rho$  tot den eersten graad bevatten, een benadering, die wegens de in de vaststelling der wet aanwezige onzekerheid zeker geoorloofd is, dan gaat dit over in:

$$\frac{z_{291}}{z} - \frac{(T + A_0)}{(291 + A_0)} = 0 \text{ of } \frac{z_{291}}{z} - \frac{T}{291} = \frac{A_0}{291^2} (291 - T)$$

Hieruit zien we, dat in de grafiek bij  $T = 291$  voor geen enkele dichtheid een afwijking optreedt, doch dat bij lagere temperaturen afwijkingen optreden, die voor een bepaalde dichtheid lineair met  $291 - T$  toenemen, terwijl de grootte van de afwijking bij een bepaalde temperatuur evenredig met de dichtheid van de zuurstof is. Door rechte lijnen, die bij  $T = 291$  door nul gaan en de uit de metingen van *Perrier* en *Onnes* bepaalde helling (immers  $A$  kan uit die metingen afgeleid worden) hebben, kunnen we de ligging der meetpunten voorstellen, die te verwachten is, indien gasvormige zuurstof de voor de vloeistofmengsels gevonden wet volgt. In de figuur zijn nu drie dier rechten, namelijk die voor de dichtheden, waarbij met den horizontalen toestel gemeten werd, getrokken. Op de bovenste rechte zouden dus de met driehoeken, op de middelste de met cirkels en op de laagste de met vierkanten aangegeven punten moeten liggen. Men ziet, dat er geen sprake van is, dat de punten der verschillende series ieder om hun eigen rechte heen spreiden. Integendeel, er is van een systematisch verschil tusschen de verschillende series geen sprake. Bij de hoogere temperaturen spreiden alle metingen om de nullijn, terwijl bij alle lage temperaturen wel een afwijking van die lijn optreedt, doch deze ver binnen de meetfouten voor alle series even groot is. Dat de spreiding bij lagere temperaturen minder wordt dan bij de hoogere, is door het grooter worden van de kracht te begrijpen. Het resultaat is dus, dat voor alledichtheden dezelfde wet gevolgd wordt, die echter noch met de eenvoudige Curie-wet, noch met de uit de vloeistofmengsels te verwachten wet samenvalt.

We kunnen dit nog iets nader bezien en ons afvragen, of dan misschien iets aan de interpretatie van de metingen aan de mengsels te veranderen is, om den samenhang duidelijker te maken. Immers, iedere serie bestaat daar slechts uit drie punten en is slechts over een temperatuurgebied van ongeveer twaalf graden gemeten, zoodat noch de rechtlijnigheid, noch de evenwijdigheid met zeer groote nauwkeurigheid vast te stellen is. Wat zou men krijgen, indien men de metingen van de gasvormige zuurstof in een  $1/z$ ,  $T$ -diagram uitzet? Men krijgt lijnen, die op eenigen afstand van elkaar loopen, doordat de massa-susceptibiliteit niet onafhankelijk van de dichtheid is.

In eerste benadering wordt de Curie-wet gevolgd en convergeeren deze lijnen dus naar den oorsprong van het coördinatenstelsel. Bij lagere temperatuur treden afwijkingen op, die maken, dat het snijpunt met de  $T$ -as bij een negatieve waarde van de temperatuur zou liggen; doch de lijnen blijven convergeeren, omdat immers het gedrag voor al de dichtheden hetzelfde is. Men zou nu kunnen vermoeden, dat de korte stukken, voor de vloeistof-mengsels gemeten, eigenlijk stukken zouden zijn van de boven elkaar verloopende, zwak convergeerende lijnen der verschillende gas-dichtheden. Een samentreffen in absolute waarde zou dan ook niet verwonderlijk zijn, daar bij extrapolatie tot geringe dichtheid uit beide dezelfde waarde gevonden wordt. (Wanneer men zich denkt, dat de aansluiting aan de absolute waarde met behulp van de metingen met den verticalen toestel verricht was, wat evengoed geoorloofd is). Immers, de afwijkingen van de waarde bij zeer geringe dichtheid zijn in beide metingen evenredig met de dichtheid. Vergelijkt men nu echter de grootte dezer afwijkingen voor dezelfde dichtheidsverschillen bij de mengsels en bij de metingen van het gas, dan ziet men, dat dit in het geheel niet klopt. Wel zijn de afwijkingen van dezelfde grootte-orde, doch in absolute waarde zijn ze bij de vloeistofmengsels bijna dubbel zoo groot. Als bewijs hiervoor kunnen we bijvoorbeeld nemen: voor het mengsel met dichtheid van zuurstof 0.401 is de susceptibiliteit bij  $-202.23^\circ$ :  $359.6 \times 10^{-6}$ , voor het mengsel met dichtheid 0.138 is het bij dezelfde temperatuur  $420.4 \times 10^{-6}$ . Deze afwijking bedraagt dus 14%; bij het gas is het bij kamertemperatuur voor de dichtheid 0.443:  $98.2 \times 10^{-6}$  en bij de dichtheid 0.152 is het  $104.7 \times 10^{-6}$ . De afwijking is dus voor ongeveer hetzelfde dichtheidsverschil slechts bijna zeven procent. Daar de gassusceptibiliteiten alle in dezelfde verhouding veranderen, zou ook bij  $-202.23^\circ$  slechts zeven procent afwijking optreden. Ook op deze wijze zijn dus de metingen niet in overeenstemming te brengen. Nu doet zich hierbij echter nog een ander gezichtspunt voor. Men heeft indertijd de toegevoegde stikstof slechts als een verdunningsmiddel opgevat, dat op het magnetisch gedrag verder geen invloed had. De eenige reden, die hiervoor opgegeven kan worden, is, dat de stikstof niet magnetisch is. Maar in den loop van den tijd is het toch wel geheel zeker geworden, dat de oorzaak van die verschijnselen, die door *W e i s s* met behulp van een „inwendig veld” (dat hier dan het negatieve teeken zou moeten hebben) verklaard werden, zooals het optreden van een  $\Delta$ -term,

zeker niet van magnetischen aard is<sup>1)</sup>. De door het magnetisch moment uitgeoefende kracht, of anders gezegd, de wisselwerkings-energie, die het gevolg van dit moment is, is te klein om tot deze verschijnselen aanleiding te kunnen geven. Men moet wel aannemen, dat deze oorzaken van electrischen aard zijn. En indien dit het geval is, dan kan men ook niet meer zeggen, dat de toegevoegde stikstof zonder invloed zal zijn; integendeel is dan eerder door de grootere absolute dichtheid van de mengsels bij dezelfde zuurstofdichtheid een grootere verschuiving te verwachten dan bij de gasmetingen, waar geen stikstof werd toegevoegd, en dit is ook, wat we zien. Om na te gaan, of dit inderdaad het verschil in gedrag tusschen beide soorten metingen verklaren kan, zou het dus noodzakelijk zijn, de gasmetingen eenmaal zoo uit te voeren, dat een bepaalde zuurstofdichtheid met behulp van toegevoegde stikstof telkens tot dezelfde absolute dichtheid werd aangevuld. Dit eerst zou resultaten opleveren, waarvan men a priori verwachten zou, dat ze met de metingen van de vloeibare zuurstof-stikstofmengsels zeer groote overeenkomst zouden hebben.

Over de metingen is alleen nog op te merken, dat er zeer weinig correcties bij noodzakelijk waren; reeds werd besproken, dat correcties voor den ledigen drager en voor de fouten van de directe ampèremeter-aanwijzing aangebracht werden.

## § 2. *Het onderzoek van zuurstof onder lagen druk*<sup>2)</sup>

Het scheen ons na het onderzoek, waarover hiervoor gesproken werd, van belang om na te gaan, of het niet geheel volgen van de wet van Curie te wijten was aan het feit, dat alle metingen bij vrij hooge dichtheden van de zuurstof plaats gevonden hadden, of wel, dat men hier te doen heeft met een eigenschap van het zuurstofmolecuul zelf, ook wanneer er geen storingen, door de velden van naburige moleculen veroorzaakt, aanwezig zijn.

Voor deze metingen werd gebruik gemaakt van den toestel, beschreven in Hoofdstuk III § 3, waar ook de metingen ter bepaling van het temperatuurafhankelijk magnetisch moment van het NO-molecuul mee plaats hadden. De meetmethode werd daar geheel beschreven en daarop komen we dus niet meer terug.

1) Zie Hoofdst. II.

2) Dit onderzoek werd verricht in samenwerking met Prof. Dr. W. J. de Haas en W. H. Capel, Leiden, Comm. 215b.



Over de metingen, met zuurstof verricht, kunnen enkele afwijkende bijzonderheden opgemerkt worden. Deze afwijkingen kwamen daaruit voort, dat de toestel berekend was voor het meten van *NO*, waarvan het moment bij kamertemperatuur slechts twee derde maal zoo groot is als dat van zuurstof, terwijl door het snel afnemende moment deze verhouding bij lage temperaturen nog veel kleiner wordt. Het resultaat ervan is dan ook, dat, terwijl bij *NO* bij alle temperaturen bij een druk van één atmosfeer gewerkt kon worden, dit voor zuurstof niet het geval was. Daar werden de uitslagen bij het vullen met één atmosfeer zoo groot, dat de schroef, die het ophangpunt van de dunne draad verplaatst, te kort was om compensatie mogelijk te maken. Men diende dus met geringeren druk te werken om te kunnen meten. Dat bracht echter met zich mede, dat de drukmetingen, om voldoende nauwkeurigheid te bereiken, met grotere precisie uitgevoerd dienden te worden. Daarom werd bij de zuurstof voor alle metingen gebruik gemaakt van een gesloten manometer, waardoor onzekerheden in den barometerstand, die bij den grooten druk bij het *NO* geen invloed hadden, werden uitgeschakeld; bij de lagere temperaturen, waar de drukken werkelijk gering begonnen te worden, werd bovendien een kathetometer gebruikt, zoodat de drukken tot op een vijftigste millimeter nauwkeurig bepaald werden.

Om te zorgen, dat het verloop van den druk, hetgeen natuurlijk bij een dergelijke precisie van waarnemen zeer hinderlijk wordt, geen invloed op de metingen had, werd eerst de compensatie uitgevoerd. Het veld werd dan constant gehouden en, terwijl gecontroleerd werd, dat de compensatie juist bleef, werd de druk zoo snel mogelijk gemeten. Het gevolg was, dat bij het herhalen van een serie geheel andere uitslagen gevonden werden, doch wanneer door de dichtheid gedeeld werd, werd met een nauwkeurigheid van  $6\%$  steeds dezelfde waarde teruggevonden, zoodat het gemiddelde ongeveer  $3\%$  nauwkeurig zijn moet. Een uitzondering moet gemaakt worden voor het laagste punt. Daar werd, omdat niet bij een hoogere temperatuur dan het kookpunt van stikstof gemeten kon worden, de druk zeer laag, daar de verzadigde dampdruk van zuurstof slechts vijftien centimeter bedraagt bij deze temperatuur. De meetdruk werd tot twaalf centimeter gereduceerd, om geen gevaar van condensatie te loopen. Bovendien was bij deze temperatuur het glas van het bolletje, dat bij kamertemperatuur

zwak diamagnetisch was, zoo sterk paramagnetisch geworden, dat, indien de correctie in stikstofgas bepaald werd, de uitslag naar den tegengestelden kant van dien, welke bij de zuurstofmeting optrad (waartegenover immers het bolletje steeds diamagnetisch schijnt), zoo groot was, dat compensatie niet mogelijk was. Op deze wijze was dus de meting niet uit te voeren en daarom werd hier de correctiemeting uitgevoerd in verdunde zuurstof van ongeveer vier centimeter druk. Het verschil levert dan dus de susceptibiliteit voor het verschil der twee zuurstofdichtheden, doch op deze wijze wordt de nauwkeurigheid aanzienlijk minder, daar met een gemiddelde van den correctie-uitslag en een gemiddelde dichtheid van de voor de correctie gebruikte zuurstof gerekend moet worden. Uit de afwijking, die dit punt vertoont, en die voor de andere punten buiten de meetnauwkeurigheid valt, kan men dus geen conclusie trekken.

*Correcties.* Voor de metingen werd gedestilleerde zuurstof gebruikt. Hiervan is de toestandsvergelijking goed bekend door de metingen van Nijhoff en Keesom<sup>1)</sup>. Doch de bepaling der waarden van  $B$ , die voor de berekening van de dichtheden van het gas noodig zijn, werd daar slechts tot  $120.53^\circ$  K. uitgevoerd. Onze metingen strekken zich tot  $77.56^\circ$  K. uit, zoodat extrapolatie over een vrij groot gebied noodzakelijk was. Grafisch is deze echter met vrij groote zekerheid uit te voeren en daar tenslotte de waarden van  $B$  alleen als correctieterm bij de berekening der dichtheden optreden, mag men wel verwachten, dat deze extrapolatie voor de zuurstof geen onnauwkeurigheid in de bepaling van de susceptibiliteit met zich mede gebracht heeft. De dichtheidsberekening werd uitgevoerd

volgens de formule:  $d = d_0 \frac{p}{(A_A)_0 (1 + at) + Bp}$ , waarin  $d$  de dichtheid bij de meting,  $d_0$  de dichtheid van het gas bij  $0^\circ$  C. en onder een druk van 1 internationale atmosfeer voorstelt.  $(A_A)_0$  is de waarde van de eerste coëfficiënt uit de reeksontwikkeling:

$$pv_A = A_A (1 + Bd + Cd^2 + \dots),$$

voor  $0^\circ$  C., terwijl de  $B$  de waarde van de tweede coëfficiënt uit deze reeksontwikkeling voorstelt.  $p$  is de druk van het gas bij de meting, in internationale atmosferen uitgedrukt, voor  $a$  is in over-

1) G. P. Nijhoff and W. H. Keesom, Leiden, Comm. 179b.

eenstemming met bovengenoemde publicatie 0.0036618 gebruikt, terwijl de gebruikte waarden van  $(A_A)_0$  en  $B$  eraan ontleend of uit de daar gegeven waarden berekend zijn.

De geheele berekening verliep aldus:

Uit de aflezingen van vaste streep en bewegelijke streep werd de verplaatsing in een bepaald veld berekend. Deze, gedeeld door de lengte van den ophangdraad, gaf de sinus van den hoek van uitwijking. Hieruit werd de tangens van dezen hoek berekend, die de verhouding van de door de magneet uitgeoefende kracht tot het gewicht van den bol in het gas aangeeft. Het gewicht van den bol werd uit zijn eigen gewicht en de momentane dichtheid van het gas bepaald. Door deelen door  $H \frac{dH}{dx}$  en door het volumen van den bol volgt hieruit de waarde voor het verschil van de te meten susceptibiliteit endegemiddelde volumensusceptibiliteit van den bol. Daarna wordt de berekening herhaald voor de meting bij dezelfde temperatuur en dezelfde veldsterkte, wanneer de toestel met stikstof gevuld is. Het resultaat van deze metingen is de gemiddelde volumensusceptibiliteit van den bol, verminderd met de volumensusceptibiliteit van de stikstof. Door nu het verschil der beide waarden op te maken werd dus de som van zuurstof- en stikstof-volumensusceptibiliteit gevonden, en wel moet daarbij de volumensusceptibiliteit van de stikstof berekend worden volgens de dichtheid, die de stikstof bij de correctiemetingen had. Om dit te doen werd ook van de stikstof de druk gemeten (bijna altijd ongeveer één atmosfeer) en dan werd de volumensusceptibiliteit berekend uit de dichtheid en de waarde van de massasusceptibiliteit bij kamertemperatuur. Men nam dus aan, dat deze niet van de temperatuur afhankelijk was. Dit is door de metingen van Bitter<sup>1)</sup> bevestigd.

Op deze wijze werd dus de volumensusceptibiliteit gevonden.

Voor de bepaling van het volumen van den bol werd gebruik gemaakt van het feit, dat deze van Jena-glas 16-III vervaardigd was en dat van dit glas de uitzettingscoëfficiënt in ons laboratorium bepaald is<sup>2)</sup>.

Uit de bepaalde volumensusceptibiliteit werd dan met behulp van de berekende dichtheid de massasusceptibiliteit bepaald. Daar we alleen relatieve waarden wilden kennen, werd vervolgens voor ieder der drie veldsterkten het gemiddelde genomen en dit gedeeld

1) F. Bitter, Phys. Rev. **36**, 1648, 1930.

2) W. H. Keesom and A. Bijl, Leiden, Comm. 203b.

door de op dezelfde wijze verkregen waarde bij 249.04° K. de hoogste temperatuur, waarbij gemeten werd. Tabel VII geeft nu achtereenvolgens bij verschillende temperaturen de waarde van  $z/z_{249.04}$ , voor het geval er 30, 45 en 60 ampere door de spoelen van den magneet gaat. De centrale veldsterkten bedroegen dan achtereenvolgens 17320, 20235 en 21600 Gauss. Vervolgens geeft de tabel de gemiddelde waarde van deze verhoudingen, dan dit gemiddelde, vermenigvuldigd met de absolute temperatuur, waarbij dit gemeten werd, en eindelijk de gemiddelde waarde, vermenigvuldigd met de absolute temperatuur, met 1.7 vermeerderd. Zooals men ziet, is de laatste reeks getallen veel beter constant dan de voorgaande. Men kan dus in eerste benadering zeggen, dat de zuurstof een Curie-

TABEL VII.

$T$	$z/z_{249.04}$ bij 30 A.	$z/z_{249.04}$ bij 45 A.	$z/z_{249.04}$ bij 60 A.	gemidd. van $z/z_{249.04}$	$z/z_{249.04}$ $\times T$	$z/z_{249.04}$ $\times$ $(T + 1.7)$
249.04	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	249.04	250.7
228.87	1.0922	1.0895	1.0875	1.0897	249.40	251.2
215.63	1.1547	1.1508	1.1506	1.1520	248.41	250.4
170.46	1.4523	1.4543	1.4518	1.4528	247.64	250.1
163.18	1.5192	1.5176	1.5158	1.5175	247.63	250.2
156.82	1.5791	1.5786	(1.5684)	1.5789	247.60	250.3
149.85	1.6487	1.6463	1.6453	1.6468	246.77	249.6
142.86	1.7277	1.7273	1.7240	1.7263	246.62	249.6
111.43	2.2235	2.2150	2.2137	2.2174	247.08	250.8
104.82	2.3621	2.3510	2.3563	2.3565	247.01	251.0
97.79	2.5249	2.5160	2.5161	2.5190	246.33	250.6
77.56*)	3.1843	3.1950	3.1980	3.1924	247.60	253.0

\*) Tengevolge van den lagen dampdruk van vloeibare zuurstof bij deze temperatuur moesten we met zeer lagen druk werken, wat de nauwkeurigheid verminderde.

Weiss wet volgt, met  $\theta = -1.7$ . Figuur 23 (abcis  $1/z/z_{249.04}$ , ordinaat  $T$ ) geeft de ligging van de punten en als getrokken lijn de wet  $z(T + 1.7) = C$  weer. Om echter het verloop der waarden beter te doen uitkomen geeft fig. 24 de waarden van  $z/z_{249.04} \times T$  als functie van  $T$  weer. In beide figuren ziet men dus, dat de wet van

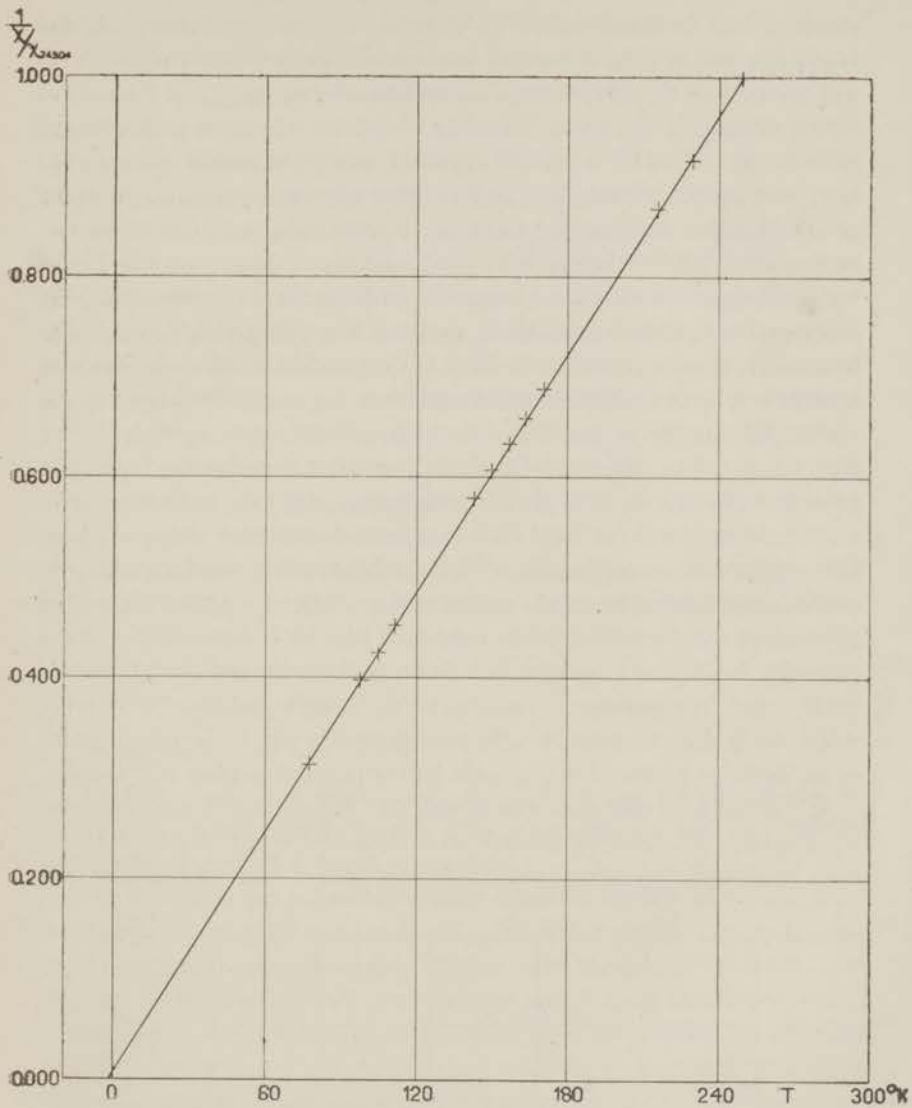


Fig. 23.

C u r i e niet precies gevolgd wordt, doch dat de getrokken rechte binnen de meetfouten het verloop der waarden weergeeft. Nu dient men echter wel te bedenken, dat deze beide rechten niet met elkaar geconjugeerd zijn: zou men de eene uit haar figuur naar de andere figuur overbrengen, dan zou zij door een kromme lijn voorgesteld

worden. Dit is gemakkelijk in te zien; immers de rechte uit de  $1/\chi/\chi_{249.04}$  tegen  $T$  figuur wordt voorgesteld door  $\chi(T - \theta) = C$ , of wel door  $\chi T = C + \theta\chi$ , terwijl de rechte in de  $\chi/\chi_{249.04} \times T$  tegen  $T$  figuur door  $T(\chi - a) = C$  of wel  $\chi T = C + aT$ , of in eerste benadering door  $\chi T = C + a/\chi$  voorgesteld wordt. Hoewel het interessant zou zijn te weten, hoe het verloop der susceptibiliteit bij een grooter temperatuurgebied zou zijn, zoo ziet men toch, dat de nauwkeurigheid der metingen niet voldoende is om aan één der beide voorstellingen de voorkeur te geven. Ook hier is dus, evenals bij de metingen bij groote dichtheden, wel een afwijking van de wet waar te nemen, doch evenmin als daar is de precisie voldoende om een andere wet op te maken. Wanneer men nu de grootte der afwijkingen vergelijkt, die bij de groote en de kleine dichtheden optreden, dan zien we, dat, waar bij de groote dichtheden het verschil in  $\chi T$ -waarde tusschen  $293^\circ \text{K}$ . en  $150^\circ \text{K}$ . 1.0% bedraagt, dat juist ook de waarde is, die extrapolatie tot  $293^\circ$  voor de kleine dichtheden oplevert. Nog kan opgemerkt worden, dat weliswaar bij de vorige onderzoeken een afhankelijkheid van de massasusceptibiliteit van de dichtheid gevonden werd en dat bij dit onderzoek niet bij constante dichtheid gemeten werd, daar de druk steeds zoo gekozen werd, dat de maximale, nog te compenseeren, uitslag bij de hoogste veldsterkte bereikt werd, doch deze dichtheids-afhankelijkheid is van te kleine grootteorde, dan dat ze hier als storende factor in aanmerking zou komen.

We staan hier dus voor het geval, dat de metingen een resultaat opleveren, dat door de theorie niet voorzien werd. Van Vleck nam in zijn mededeeling over de susceptibiliteit van gassen aan, dat

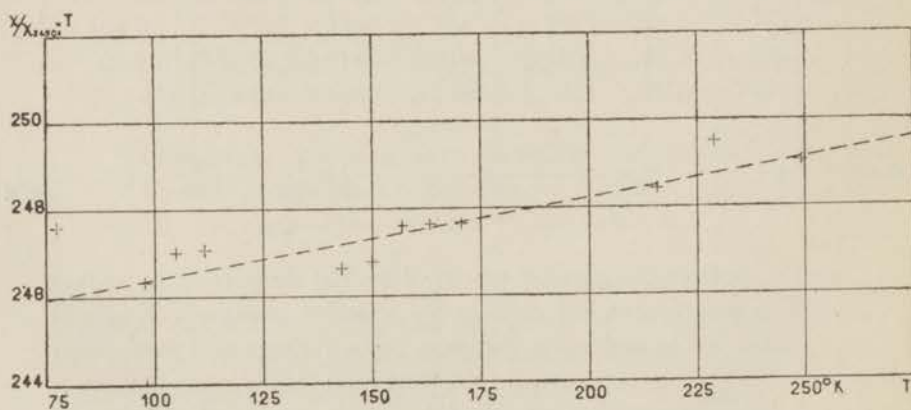


Fig. 24.

zuurstof een  $^3\Sigma$ -toestand met nauwe multipletafstand is. Dit geeft de waarde van de susceptibiliteit bij kamertemperatuur goed weer, doch over het verdere verloop wordt niets gezegd, daar de analyse van het spectrum niet doorgevoerd is. Over de afwijkingen van de Curié-wet is dus nog geen oordeel te vellen. Wat betreft het afhankelijk zijn van de massasusceptibiliteit van de dichtheid, dit is eigenlijk een vreemd verschijnsel, daar de theorie duidelijk aantoonst, dat in het algemeen uitwendige factoren, zooals de druk, enz. geen invloed op het moment van een molecuul zouden hebben. Maar dat er geen  $\theta$ -term, evenredig met de dichtheid, is, is juist daarmede weer wel in overeenstemming. Van Vleck<sup>1)</sup> zegt namelijk hierover: De susceptibiliteit per molecuul moet dus met den druk niet veranderen, in zoverre die verandering tenminste niet teweeg gebracht wordt door moleculaire associatie, intermoleculaire velden, enz., zooals dat bij vloeistoffen dikwijls het geval is. Van moleculaire associatie is bij zuurstof in de toestandsvergelijking niets te bemerken; waarschijnlijk zouden dus intermoleculaire velden de oorzaak moeten zijn, wat er weer op wijst, dat een onderzoek, waarbij telkens verschillende zuurstofdichtheden tot een bepaalde dichtheid worden aangevuld met stikstof, interessant zou zijn.

### § 3. *Het onderzoek van NO*<sup>2)</sup>.

Dit onderzoek had plaats met denzelfden toestel, waarmede de zuurstof gemeten werd, zoodat over de methode van het meten niets nieuws gezegd behoeft te worden.

Het NO-gas werd iederen meetdag opnieuw bereid. Het werd ontwikkeld uit chemisch zuiver  $\text{NaNO}_2$ , waarvan een tien procents oplossing in water gemaakt werd. Hierbij werd langzaam verdund zwavelzuur gedruppeld, terwijl de vloeistof zeer weinig verwarmd werd.

Het zich ontwikkelende gas werd eerst door twee waschflesschen en een lange spiraal met geconcentreerd zwavelzuur gevoerd, waardoor de hoogere stikstofoxyden verwijderd werden en het gas gedroogd werd. Daar vochtig NO chemisch zeer actief is, werd het gas daarna nog door drie kolommen  $\text{P}_2\text{O}_5$  gedroogd. Vervolgens werd het NO vloeibaar gemaakt. Wanneer er voldoende gas ontwikkeld was, werd

1) J. H. van Vleck, l.c.

2) Dit onderzoek werd verricht in samenwerking met Prof. Dr. W. J. de Haas en W. H. Capel, Leiden. Comm. 212b.

de vloeibare lucht van den vochtvanger, waarin zich het *NO* bevond, weggenomen en de pomp aangezet. Men liet zoo ongeveer een derde deel van de vloeistof verdampen; daarna werd het overige voor het grootste deel in een volgenden vochtvanger overgedestilleerd. Daar, voordat met de ontwikkeling begonnen werd, de geheele toestel goed geëvacueerd was, was de kans op verontreiniging met stikstof reeds van den aanvang af gering en door het destilleeren moest deze verontreiniging geheel verdwijnen. Hoogere oxyden bleven in het residu achter. Op deze wijze werd een zeer lichtgroen-blauwe vloeistof verkregen, waaruit de toestel, die goed geëvacueerd was (beter dan 0.1 mm), dan voor het eerst gevuld werd. Daarna werd weer tot dezelfde grens geëvacueerd en eindelijk werd tot 1 atmosfeer gevuld. Men diende natuurlijk zeer voorzichtig te zijn met lekken, daar zich dan direct, zij het ook in zeer kleine hoeveelheden, *NO*<sub>2</sub> vormt, dat den dunnen draad vernietigt.

Steeds werd dus door langdurige controle nagegaan, of ook de pakking nog goed dicht was, en toen dit eenmaal niet het geval was, werd de pakking vernieuwd, voordat de metingen voortgezet werden. Het gelukte echter dit te doen, zonder de schroef uit den toestel te nemen, of den toestel te verplaatsen. De controle van de juistheid van de plaats vond overigens geregeld plaats door middel van twee schietlooden, die aan den toestel bevestigd waren en die juist boven twee scherpe punten stonden, die op het juk van den magneet vastgekit waren.

De stikstof, die voor de metingen gebruikt werd, werd nog afzonderlijk op afwezigheid van zuurstof gecontroleerd door een gasanalyse, die uitgevoerd werd met behulp van koper, dat van oxyde bevrijd werd met behulp van  $(NH_4)_2CO_3$ , met ammonia. Het bleek daarbij, dat de verontreiniging zeker minder dan 0.1% bedroeg.

De metingen vonden steeds plaats met gasvullingen van één atmosfeer, behalve bij de laagste temperatuur, waar het *NO* onder dezen druk reeds lang vloeibaar is: daar werden drukken van 9 en 13 centimeter kwikdruk gebruikt.

Wat betreft de correcties, die aangebracht werden, deze waren dezelfde als bij de metingen met zuurstof. Hier echter waren we niet in het bezit van een goede toestandsvergelijking en traden er dus moeilijkheden op bij het berekenen der dichtheden.

Weliswaar zijn er in het voor ons belangrijke gebied eenige isothermen gemeten door Briner, Biederman en Ro-



ther<sup>1)</sup>, en werd er dus getracht om daaruit waarden van  $B$ , die we voor de berekening der dichtheden noodig hadden, af te leiden. Daarbij bleek helaas, dat deze isothermen daarvoor onvoldoende waren. We trachtten door de gemeten punten een kromme te leggen van den vorm  $pv = A + Bp + Cp^2$ , doch de waarde van  $B$ , die uit de berekening volgde, hing er sterk van af, welke punten men koos om de coëfficiënten te berekenen, en wel zoo sterk, dat ze voor onze berekeningen niet bruikbaar waren.

Het meten der isothermen schijnt met vrij veel moeilijkheden gepaard te gaan door de groote chemische activiteit van het  $NO$ , die bij hogere drukken zoo groot wordt, dat het  $NO$  zich direct met het kwik verbindt. Er moest dus een andere weg gezocht worden om de waarden van  $B$  zoo goed mogelijk te bepalen. Dit werd als volgt gedaan. Het is een bekend feit, dat de gereduceerde waarden van  $B$  voor zuurstof en stikstof zeer nauwkeurig samenvallen. Nu heeft  $NO$  een kritisch punt, dat niet ver van de kritische punten van zuurstof en stikstof ligt, en men mag dus volgens de door O n n e s e n K e e s o m opgestelde regel verwachten, dat ook de gereduceerde waarden van  $B$  voor  $NO$  vrij goed met die van  $O_2$  en  $N_2$  overeen zullen stemmen. Als bezwaar om op deze wijze, dus door het berekenen met de kritische gegevens uit de gereduceerde waarden van  $B$  voor zuurstof en stikstof, de waarden van  $B$  voor  $NO$  te bepalen kan men aanvoeren, dat  $NO$ , in tegenstelling met de beide andere gassen, een electricisch dipoolmoment heeft en dat dit dus de waarde van  $B$  misschien beïnvloeden kan. Daar dit moment klein is, en geen andere weg openstond, werd toch deze methode van berekening gebruikt. Er blijft daardoor dus eenige onzekerheid in de dichtheden zitten, die natuurlijk vooral bij de laagste punten, waar de invloed grooter wordt, schadelijk voor de nauwkeurigheid der uitkomsten kan zijn. Dit is te meer het geval, daar de gereduceerde waarden van  $B$  ook voor zuurstof en stikstof niet bij zoo lage gereduceerde temperaturen bekend zijn, als die, waarbij onze metingen van het magnetisch moment van  $NO$  plaats hadden. Het was daarom dus ook nog noodig, de gemeten kromme te extrapoleeren, met het daaraan verbonden bezwaar van geringere nauwkeurigheid.

Of de zoo ontstane onzekerheden verantwoordelijk kunnen zijn voor de bij lagere temperaturen optredende kleine systematische

1) E. Briner, H. Biederman et A. Rother, *Helvetica Chimica Acta* 8, 926, 1925.

afwijking, is zoo niet uit te maken. De metingen vonden ook voor *NO* bij iedere temperatuur in drie verschillende veldsterkten plaats, terwijl bij iedere veldsterkte tenminste tweemaal gemeten werd, zoodat de einduitkomst voor een bepaalde temperatuur steeds uit tenminste zes onderling onafhankelijke punten werd bepaald.

De bedoeling der meting was, de theorie, door van Vleck voor het moment van *NO* gegeven, door metingen te toetsen. Voordat wij ermede gereed waren, waren ook reeds door enkele andere waarnemers bij eenige temperaturen metingen verricht.

Bedoelde waarnemingen waren die van Bitter<sup>1)</sup> en van Aharoni en Scherrer<sup>2)</sup>, die voorloopig de theorie bevestigden, doch zich slechts over een betrekkelijk klein temperatuurgebied uitstrekten. Ongeveer tegelijkertijd met onze waarnemingen werden verdere waarden door Scherrer en Stössel<sup>3)</sup> gepubliceerd.

Het merkwaardige van *NO* is, dat men hier een geval heeft, waarbij de afstand der laagste energieniveaus juist een zoodanige is, dat ze vergelijkbaar is met de kinetische energie van de temperatuurbeving, zoodat de benaderingen, waarover in hoofdstuk I gesproken werd, hier niet doorgaan<sup>4)</sup>. Men heeft hier immers noch het geval, dat de niveauafstanden groot, noch dat ze klein zijn tegenover  $kT$ ; dus laat zich een splitsing in hoogfrequente en laagfrequente termen, die achtereenvolgens tot een temperatuurafhankelijk magnetisme en tot magnetisatie volgens de Curie-wet aanleiding geven, niet doorvoeren. Het gevolg van dit alles is geweest, dat op grond van de bekende analyse van het spectrum door van Vleck een nauwkeuriger doorgevoerde berekening voor het magnetisch moment van *NO* werd uitgevoerd. Uit het spectrum blijkt, dat de normaaltoestand van *NO* een  ${}^2\Pi$ -toestand is en wel een „normaal” doublet, dus een doublet, waarvan de  ${}^2\Pi_{1/2}$ -component met  $\sigma_s = -1/2$  een lagere energie heeft dan de  ${}^2\Pi_{3/2}$ -component met  $\sigma_s = 1/2$ . Uit deze beide gegevens is reeds de limietwaarde voor zeer hooge en voor extreem lage temperatuur op te maken. Dit kan nog geschieden door gebruik te maken van de reeds afgeleide formules, daar onder deze voorwaarden een der beide formules van toepassing is. Dit heeft dan

1) F. Bitter, Proc. Nat. Ac. of Sc. Washington **15**, 638, 1929.

2) J. Aharoni und P. Scherrer, Zs. f. Phys. **58**, 749, 1929.

3) P. Scherrer und R. Stössel, Helvetica Physica Acta **3**, 455, 1930.  
R. Stössel, Ann. d. Phys. (5), **10**, 393, 1931.

4) Zie § 8, Hoofdst. I.

als bovenste limiet het gevolg, dat, waar beide niveaus dan gelijkelijk bezet zijn, we in formule (48) uit hoofdstuk I moeten invullen  $s = 1/2$  en  $\sigma_l = 1$ , terwijl we door invullen van  $\sigma_s = -1/2$  en  $\sigma_l = 1$  in formule (49) van hetzelfde hoofdstuk de waarde berekenen, waarbij alleen het laagste niveau bezet is, dus de waarde, die voor extreem lage temperatuur geldt. Dit invullen geeft nu voor het eerste geval de waarde van twee, voor het laatste van nul Bohr-magnetonen. Nu zou een waarde van twee magnetonen overeenkomen met een volumensuscceptibiliteit van  $0.071 \cdot 10^{-6}$  bij  $20^\circ \text{C}$ . en 76 cm druk. De experimenteele waarde ervan was, volgens de metingen van Bauer en Piccard 0.0609, en volgens Také Soné 0.0610. Inderdaad zien we dus reeds daar een aanzienlijke afwijking van de gelijke verdeling over beide niveaus. Te verwonderen is dit ook niet, daar de afstand der twee componenten van het II-doublet  $120.9 \text{ cm}^{-1}$  bedraagt. In dezelfde eenheden uitgedrukt is  $kT$  gelijk aan  $0.70 T \text{ cm}^{-1}$ , of bij kamertemperatuur  $203 \text{ cm}^{-1}$ ; bij deze temperatuur is dus de doublet afstand ongeveer  $0.6kT$ , en dus noch groot, noch klein tegenover deze waarde. Een nauwkeuriger berekening moest dus inderdaad uitgevoerd worden <sup>1)</sup>. Daarbij bleek tevens nog, dat in dit geval het niet meer geoorloofd was, de component van het magnetisch moment loodrecht op de figuuras te verwaarloozen. De berekening geeft als resultaat;  $z = N\theta^2/3kT$ , wanneer ze in de gewone vorm der Curie-wet gebracht wordt. In dit geval is echter  $\theta$  natuurlijk niet constant, doch  $\theta^2 = 4\beta^2 (1 - e^{-x} + xe^{-x})/(x + xe^{-x})$ . In deze uitdrukking is  $\beta$  gelijk aan het Bohr'-magneton, terwijl voor  $x = h\nu/kT = 173.2/T$  geldt. Met behulp van deze formule werden de theoretisch te verwachten waarden van  $\theta$  berekend, die door de getrokken kromme in fig. 25 weergegeven worden, nadat ze door  $\beta$  gedeeld zijn. Natuurlijk gaat de kromme voor hoge temperaturen asymptotisch naar de waarde twee, terwijl ze ook door het nulpunt gaat.

Wat nu het resultaat der metingen betreft, dit werd als volgt voorgesteld. Eerst werden voor de drie verschillende velden de waarden bepaald, die als gemiddelden uit de berekening volgden. Deze waarden lagen nooit meer dan 0.7% uiteen. Vervolgens werden ze met behulp van de waarde bij  $238.40^\circ \text{K}$ . aan de kromme van van Vleck aangesloten, daar slechts relatieve metingen in de bedoe-

1) Zie § 10, Hoofdst. I.

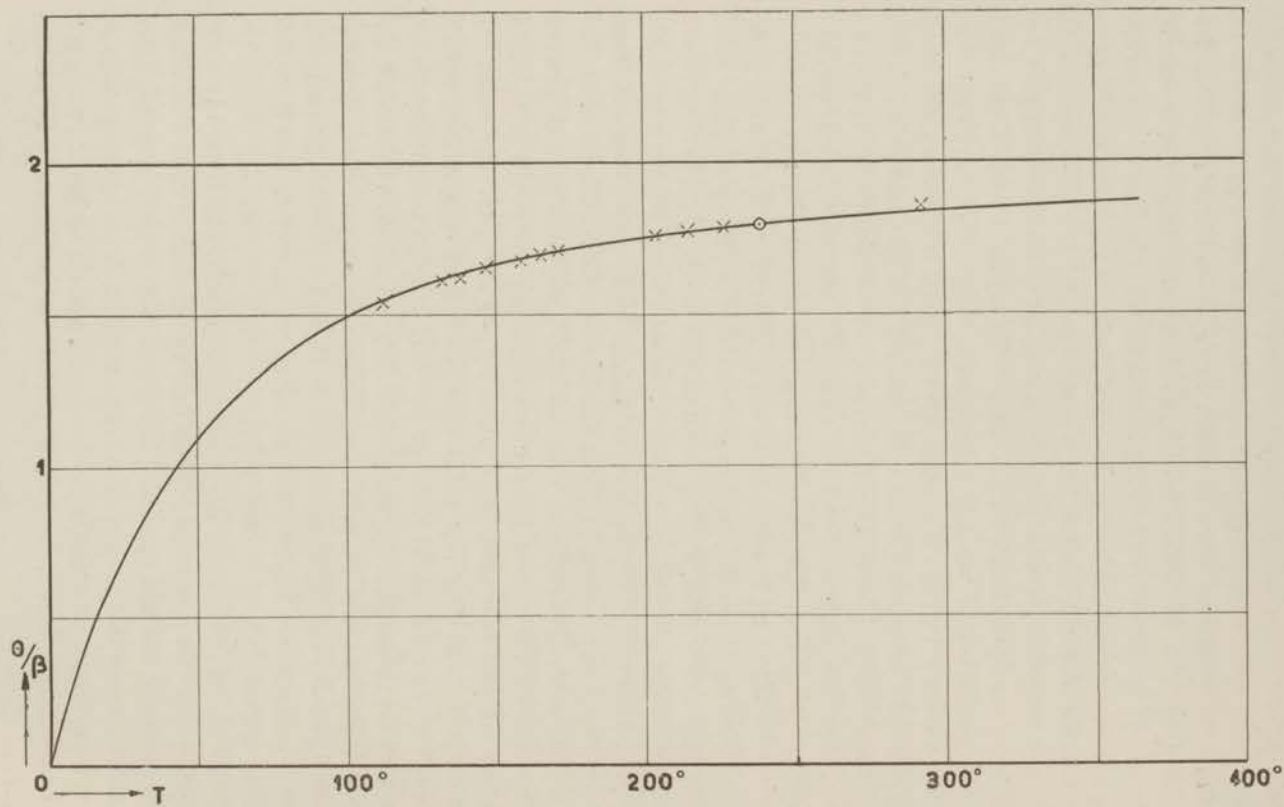


Fig. 25.

ling lagen en daar dit het hoogste temperatuurpunt is, waarbij de cryostaat met vloeistof gevuld, en dus een goede temperatuur voor het gas gewaarborgd was. De aldus uit het gemiddelde der metingen in de drie verschillende velden verkregen susceptibiliteit wordt in de tweede kolom van tabel VIII opgegeven. De eerste geeft de bijbe-

TABEL VIII.

$T^{\circ}\text{K.}$	$\chi \cdot 10^6$	$C \cdot 10^3 =$ $\chi T \times 10^3$	$C_{\text{mol.}}$	$\theta/\beta$	$\theta/\beta$ -waarde volgens v. VLECK	Vershil in duizend- sten
292.1	49.07	14.336	0.4302	1.852	1.838	+ 7
238.40	56.42	13.450	0.4036	1.794	1.794	—
226.27	58.87	13.320	0.3997	1.785	1.783	+ 1
214.45	61.21	13.126	0.3939	1.772	1.770	+ 1
203.8	63.16	12.873	0.3863	1.755	1.756	— 1
170.84	71.45	12.207	0.3663	1.709	1.708	+ 1
165.41	72.26	11.953	0.3587	1.691	1.694	— 2
158.75	73.59	11.683	0.3506	1.672	1.682	— 6
146.90	77.45	11.377	0.3414	1.650	1.655	— 3
138.29	79.11	10.940	0.3283	1.618	1.630	— 8
132.51	81.45	10.794	0.3239	1.607	1.616	— 6
112.77	87.32	9.847	0.2955	1.535	1.547	— 8

hoerende temperatuur. In de derde kolom wordt de „Curie-constante” voor deze temperatuur opgegeven, waaruit dan de „moleculaire Curie-constante” van de volgende kolom berekend is. Hieruit volgt dan de waarde voor  $\theta/\beta$ , terwijl de volgende kolom de theoretische waarde van dit bedrag bij de bijbehorende temperatuur geeft. De laatste kolom eindelijk geeft in eenheden promille de afwijking tusschen theoretische en experimenteele waarde. Men ziet ten eerste een afwijking van 0.7% bij kamertemperatuur, waar het cryostaatglas tijdens de meting niet met vloeistof gevuld was. Hier moet de oorzaak wel daarin gezocht worden, dat er geen temperatuurevenwicht door het geheele gas heen bestond en de platina-thermometer dus niet de temperatuur van het gas juist aanwees. Dan komt een aantal punten, waar de afwijking van de kromme ver binnen de mogelijke experimenteele fout blijft, doch bij de laagste temperaturen treedt langzamerhand een weliswaar geringe, doch vrij systematische afwijking van de theoretische kromme op. Reeds

bij de bespreking der correcties werd opgemerkt, dat voor de lage temperaturen de berekening der dichtheden niet zoo zeker is, dat de afwijkingen op rekening van een werkelijke afwijking der theorie geschoven kunnen worden. Ook de resultaten der andere waarnemers geven alle goede overeenstemming met de theorie, hoewel kleine verschillen met onze waarden voorkomen. Mochten zij echter voor de berekening der dichtheden een andere methode gevolgd hebben, bijvoorbeeld, daar geen waarden van  $B$  bekend zijn, deze correctie niet toegepast hebben, dan liggen de series geheel binnen de nauwkeurigheidsgrenzen der experimenteele waarden, zelfs wanneer men deze zeer nauw neemt. Mijns inziens zouden, om iets over afwijking van theoretische en experimenteele waarden te kunnen zeggen, eerst zeer nauwkeurige isothermen van  $NO$  gemeten dienen te worden, waarna een herberekening der experimenteele waarden mogelijk zou zijn.

#### § 4. *De metingen van anhydrisch ijzerchloride* <sup>1)</sup>.

Deze metingen vormen een uitbreiding en voortzetting van die, door Woltjer aan  $CoCl_2$ ,  $NiCl_2$  en  $CrCl_3$ , alle in anhydrischen toestand, verricht, waarbij ik indertijd behulpzaam zijn mocht. Om een beter overzicht over deze metingen te verkrijgen is het gewenscht, nog even aan bedoelde metingen te herinneren. Het bleek daarbij, dat deze stoffen alle een positieve waarde voor  $\theta$  opleverden in de wet  $z(T - \theta) = C$ . Ze voldeden over een vrij groot gebied aan deze wet binnen de waarnemingsfouten, doch begonnen bij nadering van de waarde  $T = \theta$  ervan af te wijken. Voor alle drie lag deze temperatuur tusschen de temperatuur van waterstof, kokende onder normalen druk, en het tripelpunt van stikstof. Voor alle drie was met vrij groote zekerheid vast te stellen, dat bij een temperatuur, slechts even boven het tripelpunt van stikstof gelegen, de susceptibiliteit nog geen afhankelijkheid van de veldsterkte vertoonde. Wanneer men de temperatuur verlaagde tot het kookpunt van vloeibare waterstof, werd dit geheel anders; voor alle drie stoffen trad een sterke afhankelijkheid der susceptibiliteit van de veldsterkte op, die echter voor  $CrCl_3$  een geheel ander karakter vertoonde dan voor de beide andere substanties. Bij  $CrCl_3$  nam de sus-

1) Dit onderzoek werd verricht in samenwerking met Prof. Dr. H. R. Woltjer, Leiden. Comm. 201a.

ceptibiliteit met toenemende veldsterkte voortdurend af, met andere woorden, er trad daar een verzadigingsverschijnsel op, dat analogie vertoont met de verschijnselen, zooals die bij ferromagnetische stoffen gevonden worden. Hier had men dus nog eenige aanleiding om in analogie met de ferromagnetische stoffen van een „Curie-punt” te spreken, waar beneden ferromagnetisme optreedt. Ook hier is echter de analogie niet scherp. Weliswaar vertoonden de werkelijke ferromagnetische stoffen een vrij groot overgangsgebied tusschen ferro- en paramagnetisme, dus een gebied, waarin niet aan de relatie  $\chi(T - \theta) = C$  voldaan wordt, doch hier is  $\theta = 32.5$ , en afwijkingen van de wet zijn reeds bij  $64.2^\circ \text{K.}$ , of ongeveer  $2\theta$  duidelijk merkbaar.

Overigens neemt de magnetiseerbaarheid bij afnemende temperatuur voor deze stof nog steeds toe, en deze toename wordt eerst in het heliumgebied gering. Voor  $\text{NiCl}_2$  en  $\text{CoCl}_2$  ligt de zaak anders. Ook deze beide zijn bij het tripelpunt van stikstof nog van de temperatuur onafhankelijk, hoewel  $\text{NiCl}_2$  daar reeds onder zijn „Curie-punt” is, dat bij  $67^\circ \text{K.}$  ligt. In vloeibare waterstof vertoonden ze echter een veldafhankelijke susceptibiliteit, waarbij de susceptibiliteit met toenemende veldsterkte toeneemt. De magnetiseerbaarheid verandert voor  $\text{NiCl}_2$  reeds in dit temperatuurgebied practisch niet meer met de temperatuur; voor  $\text{CoCl}_2$ , dat als  $\theta 20^\circ \text{K.}$  heeft, is dit nog wel het geval en neemt de magnetisatie in hetzelfde veld met afnemende temperatuur af, doch slechts weinig.

Het was ons niet mogelijk de bedoelde metingen daardoor voort te zetten, dat van hogere veldsterkten gebruik gemaakt werd. Daarom zochten we een stof, waarvan we vermoedden, dat ze misschien dezelfde verschijnselen in sterker mate vertoonden zou, en hiervoor werd  $\text{FeCl}_2$  uitgekozen.

De methode, bij de metingen gevolgd, was die, in hoofdstuk III § 1 onder ten tweede beschreven, dus die, waarbij een vrij lange kolom van de stof met zijn eene eind in het midden van het homogene deel van het magneetveld gebracht wordt, terwijl het andere zich op een plaats bevindt, waar het veld zwak is. Dit werd alleen daarom gedaan, omdat voor de metingen slechts de kleine magneet ter beschikking was en de andere methode te kleine krachten opgeleverd zou hebben. Begonnen werd met de bepaling van het Curie-punt. De buis werd gevuld met  $0.984 \text{ g}$  ferrochloride, waarbij er veel zorg aan besteed werd om de stof droog en vrij van zuurstof te houden;

de lengte van het kolommetje stof was 4.50 cm. Het vullen geschiedde in een kist, die voortdurend vol gehouden werd met goed gedroogd koolzuurgas. Voor goed temperatuurevenwicht werd de buis met helium gevuld.

De susceptibiliteit voldoet aan de formule:

$$z = \frac{2lg}{m(H^2 - H'^2)} F,$$

waarin  $l$  de lengte van de kolom,  $m$  de massa van de stof,  $H$  en  $H'$  de grootte van het magneetveld aan de beide einden der stof en  $F$  de kracht, in grammen gemeten, voorstelt. Voor dit geval geldt verder volgens de calibratie  $H' = 0.334 H$ , zoodat in het geheel volgt:  $z = 1.010 F/H^2$ . De metingen bij kamertemperatuur, kookpunt methaan, kookpunt entripelpunt van stikstof geven nu volgens tabel IX:

TABEL IX.

Bad.	$T$	$H$	$10^8 F/H^2$	$10^6 (T - 20.4) \frac{F}{H^2}$
atmosfeer	291.°1 K.	12-15 K.gauss	0.961	2.60
vloeib. meth.	113.0	6-14	2.867	2.65
„ stikstof	77.25	4.6-14	4.57	2.60
„ „	63.11	4.6-14	5.95	2.54

als meest waarschijnlijke waarde voor  $\theta$ : 20.4° K., terwijl voor  $10^6 (T - \theta) F/H^2$ : 2.62<sub>3</sub> gevonden wordt. Men ziet, dat reeds bij 63.11° het product niet meer constant is, doch wanneer men in

TABEL X.

$T = 63^{\circ}.11 \text{ K.}$		
$H$ (K. gauss)	$F$ (gram)	$10^8 F/H^2$
4.611	1.268	5.96
6.60	2.270	5.98
9.179	5.018	5.96
11.91	8.428	5.94
13.84	11.344	5.92



tabel X de waarden voor  $F/H^2$  bij verschillende veldsterkten beziet, dan is toch duidelijk, dat er hier nog geen veldafhankelijkheid buiten de grenzen van de meetnauwkeurigheid bestaat.

Vervolgens werden de onderzoekingen voortgezet bij de temperaturen van vloeibare waterstof. Hier bleek  $F/H^2$  sterk van de grootte van het magneetveld afhankelijk te zijn en wel op eenigszins gecompliceerdere manier dan bij de andere drie stoffen. Hier immers werd (Tabel XI en fig. 26) een waarde gevonden, die met toenemende

TABEL XI

$H$	$10^8 F/H^2$			
	20°.3 K.	19°.4 K.	18°.4 K.	14°.1 K.
1.837	—	23.5	—	—
2.450	—	27.6	23.1	—
3.062	31.2	29.9	26.1	15.5
4.611	29.9	30.1	28.8	22.5
6.160	27.6	28.6	27.9	24.1
9.179	25.1	—	25.2	22.6
11.91	23.6	—	—	20.3
13.84	[24.3]	—	—	19.7

veldsterkte eerst toeneemt en dan afneemt. Hier treedt dus eerst hetzelfde verschijnsel op, als bij  $NiCl_2$  en  $CoCl_2$  gevonden werd, doch in plaats van langzamerhand tot een constante waarde voor de susceptibiliteit te komen, zooals daar het geval was, treedt er daarna bij onze stof verzadiging op. De serie bij 20.3° K. is niet bij voldoende lage veldsterkte gemeten om het maximum geheel te vertoonen, wat niet verwonderlijk is, wanneer men ziet, hoe de ligging van dit maximum met afnemende temperatuur verandert.

Opvallend is hierbij verder de zeer sterke afname der magnetiseerbaarheid bij afnemende temperatuur. Misschien dient aan het snijden der lijnen van 20.3°, 19.4° en 18.4° niet veel waarde gehecht te worden, daar een eerste serie bestond uit de metingen bij 20.3° en 14.1°, terwijl de beide andere veel later gemeten werden. Het onderzoek werd met deze laatste metingen uitgebreid, om de verplaatsing van het maximum vast te leggen. Dit verschijnsel was ondertusschen vastgesteld door middel van een serie metingen

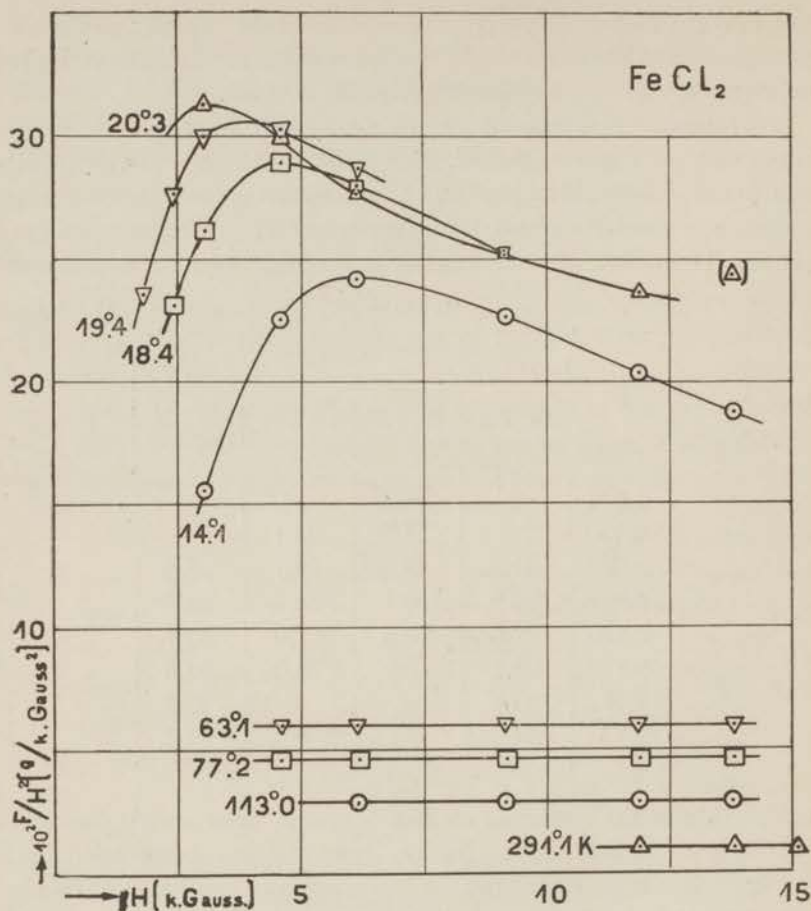


Fig. 26.

met een andere magneet bij eenige tusschenliggende temperaturen en door voorloopige metingen, met deze magneet bij  $18.3^\circ$ ,  $16.55^\circ$  en  $14.2^\circ$ , die echter uit een te gering aantal punten bestonden. Al deze metingen waren in overeenstemming met de geheele curvevorm, die hier aangegeven wordt, doch van den anderen magneet waren slechts voorloopige calibraties bekend en het leek ons niet van voldoende interesse om deze te herhalen. Immers, uit de metingen, op deze wijze verricht, kan toch alleen het verloop van een gemiddelde waarde afgeleid worden en, waar hier een dergelijke sterke afhankelijkheid van de veldsterkte optreedt, geeft dit slechts bij benadering

het verloop van de werkelijke susceptibiliteit weer. Een analyse van deze krommen met behulp van de calibratiekrommen van den magneet is niet wel doenlijk; beide krommen schijnen daar te gecompliceerd voor.

In dit geval komt er nog een tweede factor bij, waarom een nadere onderzoek met de methode van een kleine hoeveelheid stof beter resultaat zou opleveren; de gebruikte magneet was klein, wat ten gevolge heeft, dat reeds bij kleine afwijking van den juisten stand aanzienlijke dwarskrachten kunnen optreden. Dit is vooral hier het geval, waar de susceptibiliteit (tenminste de maximale) zoo buitengewoon sterk toeneemt. (Bij  $20.3^\circ$  is de maximale waarde van  $F/H^2$ : 31.2, bij  $63.11^\circ$  slechts 5.98, dus de susceptibiliteit is 5.2-maal hooger, de temperatuur slechts 3-maal lager). Bij de gebruikte groote hoeveelheid stof treedt dus gemakkelijk een verplaatsing ten gevolge van deze krachten op, en hieraan is misschien het snijden der lijnen bij verschillende temperatuur toe te schrijven. Een verder onderzoek van het ijzerchloride is dus wel gewenscht <sup>1)</sup>

1) De onderzoekingen op magnetisch gebied, in het Leidsche laboratorium verricht, zijn te vinden in Leiden Comm. onder de volgende titels:

Jean Becquerel and H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. 103. The absorption spectra of the compounds of the rare earths at the temperatures obtainable with liquid hydrogen, and their change by the magnetic field.

Pierre Weiss and H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. 114. Researches on magnetisation at very low temperatures.

H. Kamerlingh Onnes and A. Perrier, Leiden Comm. 116. Researches on the magnetisation of liquid and solid oxygen.

Jean Becquerel, Leiden Comm. Suppl. 20. Contribution à la connaissance du phénomène de Zeeman dans les cristaux.

H. Kamerlingh Onnes and A. Perrier, Leiden Comm. 122a. Researches on Magnetism III. On Para- and Diamagnetism at very low temperatures.

H. Kamerlingh Onnes and A. Perrier, Leiden Comm. 124a. Researches on Magnetism IV. On Paramagnetism at very low temperatures.

A. Perrier and H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. 126. Magnetic Researches V. The initial susceptibility of Nickel at very low temperatures.

H. Kamerlingh Onnes and E. Oosterhuis, Leiden Comm. 129b. Magnetic Researches VI. On paramagnetism at low temperatures.

A. Perrier et H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. Suppl. 27. La susceptibilité initiale du Nickel aux très basses températures.

H. Kamerlingh Onnes and E. Oosterhuis, Leiden Comm. 134d. Magnetic Researches VIII. On the susceptibility of gaseous oxygen at low temperatures.

H. Kamerlingh Onnes and A. Perrier, Leiden Comm. 139a. Magnetic Researches X. Apparatus for the general cryomagnetic investigation of substances of small susceptibility.

E. Oosterhuis, Leiden Comm. 139b. Magnetic Researches XI. Modification in the cryogenic apparatus of Kamerlingh Onnes and Perrier.

A. Perrier and H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. 139c. Magnetic Researches XII. The susceptibility of solid oxygen in two forms.

A. Perrier and H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. 139d. Magnetic Researches XIII. The susceptibility of liquid mixtures of oxygen and nitrogen and the influence of the mutual distance of the molecules upon paramagnetism.

H. Kamerlingh Onnes and E. Oosterhuis, Leiden Comm. 139e. Magnetic Researches XIV. On the paramagnetism at low temperatures.

H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. 140d. Further experiments with liquid helium. K. Appearance of beginning paramagnetic saturation.

E. Oosterhuis, Leiden Comm. Suppl. 31. Magnetic Researches IX. The deviations from Curie's law in connection with the zero-point energy.

W. H. Keesom, Leiden Comm. Suppl. 32a. On the magnetization of ferromagnetic substances considered in connection with the assumption of a zero-point energy. I. On the spontaneous magnetisation.

W. H. Keesom, Leiden Comm. Suppl. 32b. On the magnetization of ferromagnetic substances considered in connection with the assumption of a zero-point energy. II. On the susceptibility in the excited ferromagnetic state.

W. H. Keesom, Leiden Comm. 36c. On the manner in which the susceptibility of paramagnetic substances depends on the density.

Sir R. A. Hadfield, H. R. Woltjer and H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. 155. On the influence of low temperatures on the magnetic properties of alloys of iron with nickel and manganese.

L. C. Jackson, Leiden Comm. 163. Magnetic Researches XXI. Investigations on paramagnetism at low temperatures.

H. R. Woltjer, Leiden Comm. 167b. Magnetic Researches XXII. On the determination of the magnetisation at very low temperatures and on the susceptibility of gadolinium sulphate in the region of temperatures obtainable with liquid hydrogen.

H. R. Woltjer and H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. 167c. Further experiments with liquid helium. T. Magnetic Researches XXIII. On the magnetisation of gadolinium sulphate at temperatures obtainable with liquid helium.

L. C. Jackson et H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. 168a. Recherches Magnétiques XXIV. Les propriétés magnétiques de l'éthylsulphate de gadolinium aux basses températures.

L. C. Jackson and H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. 168b. Magnetic Researches XXV. The magnetic properties of some paramagnetic double sulphates at low temperatures.

G. Breit and H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. 168c. Magnetic Researches XXVI. Measurements of magnetic permeabilities of chromium chloride and gadolinium sulphate at the boilingpoint of liquid hydrogen in alternating fields of frequency 369000 per second.

H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. Suppl. 44a. I. Le paramagnétisme aux basses températures considéré au point de vue de la constitution des aimants élémentaires et de l'action qu'ils subissent de la part de leurs porteurs.

P. Ehrenfest, Leiden Comm. Suppl. 44b. Note on the paramagnetism of solids.

W. H. Keesom, Leiden Comm. Suppl. 44c. On the deviations of liquid oxygen from the law of Curie.

G. Breit, Leiden Comm. Suppl. 46. Calculations of the effective permeability and dielectric constant of a powder.

L. C. Jackson and W. J. de Haas, Leiden Comm. 187c. The principle susceptibilities of manganese ammonium sulphate crystals at low temperatures.

Jean Becquerel, Leiden Comm. 191c. The existence in a mono-axial crystal of two different values for the magnetic rotation of polarisation in directions parallel with the axes and perpendicular to it.

H. R. Woltjer et W. J. de Haas, Leiden Comm. Suppl. 66*b*. Rapport sur les recherches magnétiques faites au laboratoire cryogénique de Leiden entre le quatrième et le cinquième Congrès International du Froid.

J. Becquerel and W. J. de Haas, Leiden Comm. 193*a*. The law of magnetisation of solid crystals. Resolution of the Faraday-effect into two effects of different origin. Diamagnetic and paramagnetic rotation of the plane of polarisation.

J. Becquerel and W. J. de Haas, Leiden Comm. 199*a*. The law of the paramagnetisation of a crystal and the law of the paramagnetic rotatory dispersion.

J. Becquerel and W. J. de Haas, Leiden Comm. 199*b*. Notes on the law of the paramagnetic rotation of tysonite and tables of the paramagnetic rotatory power of some crystals.

H. R. Woltjer and E. C. Wiersma, Leiden Comm. 201*a*. On anomalous magnetic properties at low temperatures: anhydrous ferrous chloride.

W. J. de Haas, E. C. Wiersma and W. H. Capel, Leiden Comm. 201*b*. The determination of the susceptibility of erbiumsulphate at low temperatures.

E. C. Wiersma and H. R. Woltjer, Leiden Comm. 201*c*. Methods and apparatus used in the Cryogenic Laboratory. XXIII. A. horizontal cryostat for the measurement of magnetic susceptibilities at low temperatures.

H. R. Woltjer, C. W. Coppoolse and E. C. Wiersma, Leiden Comm. 201*d*. On the magnetic susceptibility of oxygen as function of temperature and density.

J. Becquerel and W. J. de Haas, Leiden Comm. 204*a*. The paramagnetic rotatory power of the crystals of xenotime at very low temperatures and the paramagnetic saturation.

J. Becquerel, W. J. de Haas and H. A. Kramers, Leiden Comm. 204*b*. Experimental verification of the theory of the paramagnetic rotatory polarisation in the crystals of xenotime.

J. Becquerel, Leiden Comm. Suppl. 68*a*. Introduction to a theory of magneto-optic phenomena in crystals.

H. A. Kramers, Leiden Comm. Suppl. 68*b*. La rotation paramagnétique du plan de polarisation dans les cristaux uni-axes de terres rares.

H. A. Kramers et J. Becquerel, Leiden Comm. Suppl. 68*c*. La rotation paramagnétique du plan de polarisation dans les cristaux de tysonite et de xénotime.

W. J. de Haas and C. J. Gorter, Leiden Comm. 208*c*. Determination of the susceptibility of potassium-chromium-alum at low temperatures.

W. J. de Haas and P. M. van Alphen, Leiden Comm. 208*d*. Note on the dependance of the susceptibility of diamagnetic metals on the field.

W. J. de Haas and C. J. Gorter, Leiden Comm. 210*c*. Determination of the susceptibility of cerium fluoride at low temperatures.

W. J. de Haas and C. J. Gorter, Leiden Comm. 210*d*. Determination of the susceptibility of cupric sulphate pentahydrate at low temperatures. The magneton numbers of the iron group.

J. Becquerel, Leiden Comm. 211*a*. Pouvoir rotatoire magnétique d'un crystal uniaxe suivant des directions obliques sur l'axe; détermination de la rotation de la tysonite suivant une direction voisine d'un axe binaire, à la température du nitrogène liquide.

J. Becquerel et W. J. de Haas, Leiden Comm. 211*b*. Détermination du pouvoir rotatoire paramagnétique d'un crystal de tysonite suivant une direction normale à l'axe optique, aux températures réalisables avec l'hydrogène liquide.

J. Becquerel et W. J. de Haas, Leiden Comm. 211*c*. Anisotropie magnéto-optique dans un plan normal à l'axe optique d'un cristal hexagonal. Pouvoirs rotatoires paramagnétiques et moments magnétiques dans des directions voisines des axes binaires, aux très basses températures.

W. J. de Haas and P. M. van Alphen, Leiden Comm. 212*a*. The dependance of the susceptibility of diamagnetic metals upon the field.

E. C. Wiersma, W. J. de Haas and W. H. Capel, Leiden Comm. 212b. On the change of the magnetic moment of NO with the temperature.

W. J. de Haas and C. J. Gorter, Leiden Comm. 215a. The anomalous magnetic properties of anhydrous chloride of copper and of the anhydrous sulphate of copper at low temperatures; the field-dependency of paramagnetism.

E. C. Wiersma, W. J. de Haas and W. H. Capel, Leiden Comm. 215b. On the magnetic susceptibility of oxygen of low pressure.

J. Becquerel, W. J. de Haas et J. v. d. Handel, Leiden Comm. 218a. Sur le pouvoir rotatoire aux très basses températures du nitrate double de Cérium et de Magnésium et de deux minéraux contenant du Manganèse (Spessartite et Dialogite).

C. J. Gorter and W. J. de Haas, Leiden Comm. 218b. Even and odd numbers of electrons; the susceptibilities of praseodymium- and neodymium-sulphate-octahydrate at low temperatures.

C. J. Gorter, W. J. de Haas and J. v. d. Handel, Leiden Comm. 218c. The susceptibilities of ceriumchloride and praseodymium sulphate at low temperatures.

C. J. Gorter, W. J. de Haas and J. v. d. Handel, Leiden Comm. 218d. On the assumed paramagnetic anomaly of nickelsulphate-heptahydrate at low temperatures and on the types of variation from the law of Curie-Weiss at low temperatures.

## SUMMARY

After a short introduction the first chapter begins with a deduction of L a n g e v i n's formula, followed by the criticism of Miss v a n L e e u w e n. It is shown that with usual models classical theory gives neither paramagnetism nor diamagnetism. Only if special kinds of models are taken, where the moment of momentum is an absolute constant for at least one of the particles within the molecule, this molecule becomes magnetic. A general derivation of C u r i e's formula has first been given by v a n V l e c k by means of quantum-mechanics.

V a n V l e c k's way of treating the question is followed and the suppositions and simplifications are stated under which either the C u r i e formula or in more general cases a somewhat more complicated formula can be derived. It is shown that in general the expression for the magnetic moment consists of three groups of terms. The most important of these groups is that which results from the magnetic moment of the ground levels of the particle. The susceptibility changes nearly linearly with temperature. These are the so called "low frequency terms". The second group, which is independent of temperature, results from the existence of other levels and the possibility of transitions. These are the so called „high frequency terms". The third group gives the diamagnetic induction terms. C u r i e's law follows only if the first group has only one term, and both the other groups are small enough to be neglected. N O forms a special case as here there is no way of dividing into "high frequency" and "low frequency" terms. The special calculation for this gas is treated. Lastly the magnetism of a gas consisting of free electrons is treated. P a u l i deduced a paramagnetic and L a n d a u a diamagnetic term. The first is a result of the spin of the electron, the second is an induction effect.

The second chapter begins with the division into groups of the paramagnetic solids. Then the W e i s s theory of the internal field is given and a deduction of the C u r i e formula given for the case when the moment cannot be freely orientated in space.

In quantum theory Heisenberg shows that the "Austausch effect" can take the place of the internal field of W e i s s. In solids

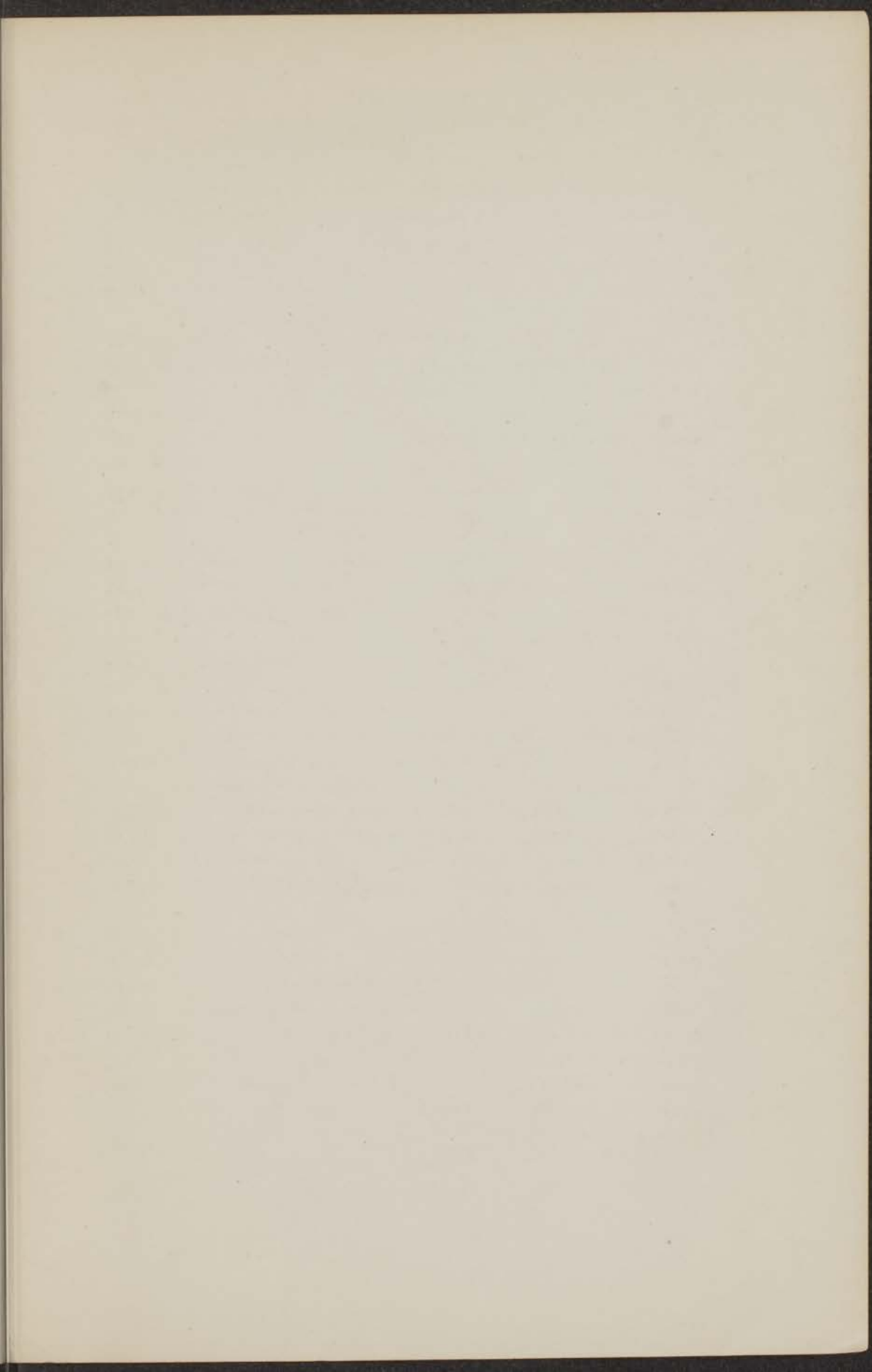
the fields of the neighbouring ions cause a Stark effect. The influence of this effect is studied in several cases. It is shown that the paramagnetism of the ions of the rare earths agrees very well with theory (with the possible exception of Samarium), but the theory for the iron group is still incomplete. For the so called "normal metals" only the right order of magnitude can be derived.

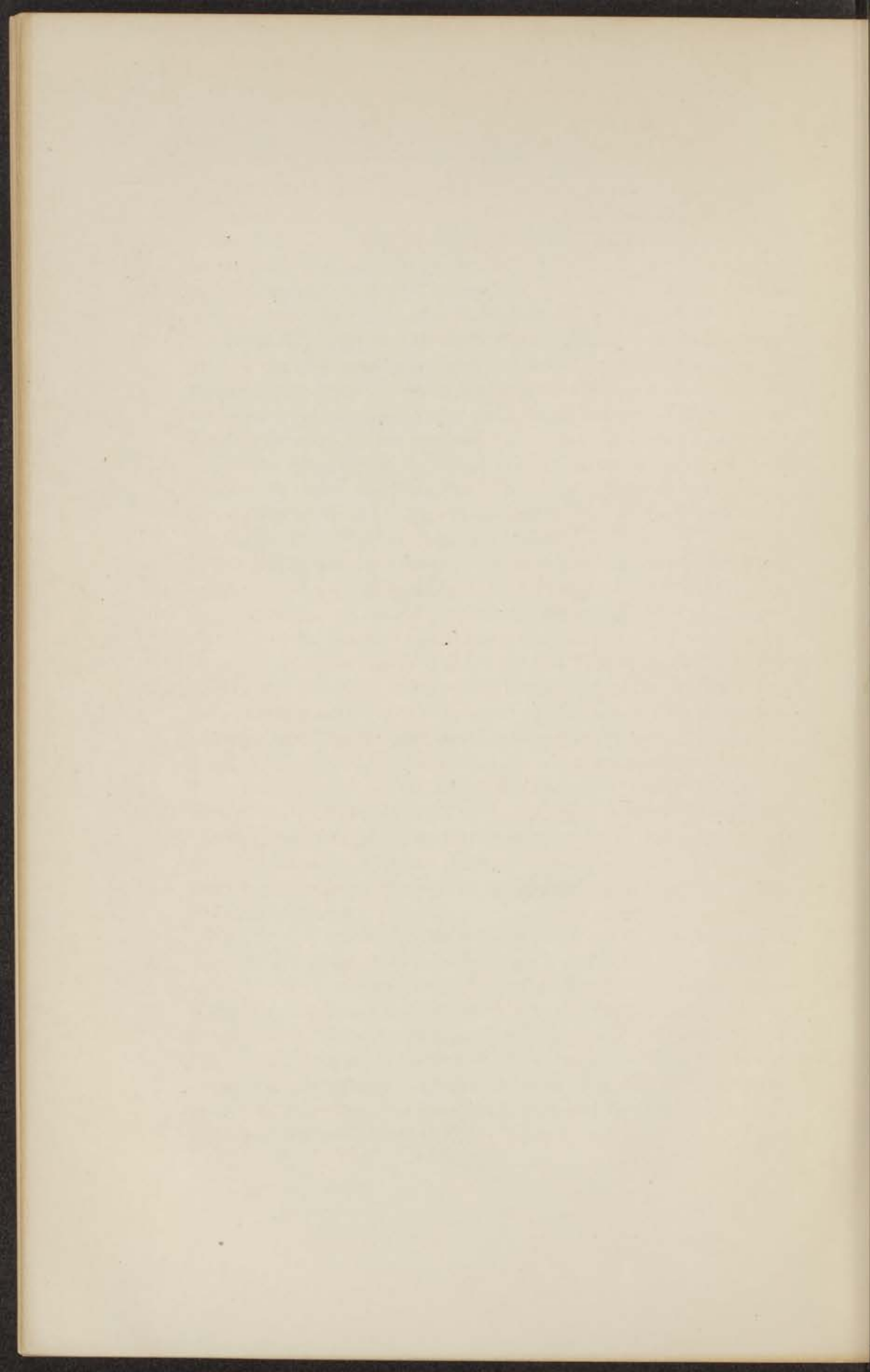
The third chapter first gives the general principle of the methods used in the measurements. Then a detailed description is given of the horizontal cryostat, which has been used for the measurement of the moment of gaseous oxygen under high pressure. Next the very simple apparatus for the measurement of the moment of  $O_2$  and  $NO$  under low pressure is described and an account of the way in which it has been used is given. The chapter finishes with a short description of an older apparatus and of the magnets and other instruments used for these measurements.

The fourth chapter gives the results of the measurements. First oxygen under high pressure is treated. It is shown that the density in this case has an influence on the mass susceptibility of the substance. Further no such deviations from the Curie-law could be observed as have been found for the mixtures of  $O_2$  and  $N_2$  in the liquid state. These deviations were proportional to the density of the oxygen in the mixtures. A very small deviation from the Curie-law has been found for the gas, which is however the same for all densities. The same deviation occurs for oxygen under low pressure. The measurements of  $NO$ , where the magnetic moment depends very strongly on temperature agree very well with the theoretical values. Only for the lowest temperatures small deviations occur and it is discussed whether these may not result from the deviations from the ideal gas law, as the isotherms of  $NO$  are very incompletely known.

Finally the results of the measurements for anhydrous ferrous chloride are given. This substance has a positive Curie-point of  $20.4^\circ$  K. At the temperatures of liquid hydrogen it has a susceptibility, which depends on the field in a very remarkable way: in low fields the susceptibility increases with increasing field strength, at higher field strength it decreases. The value of the field, where the maximum susceptibility is reached becomes higher at lower temperatures. Here only the general aspect could be studied in consequence of the method used.







## STELLINGEN

### I

De resultaten in de berekening van electromagneten in de publicatie van L. Dreyfus, afwijkende van die, welke vroeger gevonden waren, moeten voor een groot gedeelte aan ongeoorloofde benaderingen toegeschreven worden. (Archiv für Electrotechnik, Juni 1931, 392).

### II

Door het meten van de warmtegeleiding van een bismuthkristal van zeer groote zuiverheid in hooge magneetvelden bij lage temperaturen is een splitsing te verkrijgen tusschen het warmtegeleidingsvermogen der geleidingselectronen en dat van het tralie.

### III

Als werkhypothese voor de suprageleiding kan gebruikt worden: er worden des te meer electronen geheel losgekoppeld van het tralie, naarmate men meer beneden de temperatuur van het sprongpunt komt.

### IV

Uit de isothermen van waterstof, gemeten door Michels, Nijhoff en Gerver tusschen 0 en 1000 atmosfeer en 0° C. en 100° C., blijkt, dat in dit gebied de reeks:

$$pv_A = A_A + B_A \cdot d_A + C_A d_A^2 + D_A d_A^4 + E_A d_A^6 + F_A d_A^8.$$
 geen geschikte voorstelling der waarnemingen geeft.

## II

## V

De groote susceptibiliteit van  $V_2S_5$  moet waarschijnlijk geweten worden aan de groote moeilijkheid om deze stof zuiver te bereiden; ze kan door de aanwezigheid van lagere oxydatie-toestanden veroorzaakt zijn.

## VI

Uit de experimenten van J. P. Werre volgt, dat, terwijl de absorptie van water in varkensblaas vrijwel geheel door de chemische samenstelling der oplossing bepaald wordt, daarentegen deze absorptie in cellophaan in hooge mate afhankelijk is van het aantal malen, dat absorptie heeft plaats gehad. (J. P. Werre, Dissertatie Leiden 1931, Tab. IIb—VIIIb en Xb—XVIb).

## VII

Voor het opnemen van het spectrum van vele metalen, die zich als zout in oplossing bevinden, met verstuiwingsapparaten, analoog aan die van Leonard en Pollock, is het noodig met geringe stroomdichtheden in den vonk te werken.

## VIII

Door een gelijktijdig meten van de stroomsterkte, waarmede een spier geprikkeld wordt, en het potentiaalverschil tusschen de elektroden is een toetsing van de theorie van Hill over het mechanisme der prikkeling mogelijk.

## IX

Men kan, door gebruik te maken van twee vloeistoffilters en een speciale soort fotografische plaat, op physisch eenvoudige wijze de intensiteit van kwiklampen bepalen in het spectraalgebied, dat anti-rachitisch werkzaam is. (Dissertatie J. Soer, Leiden 1931).

## III

## X

Het is gewenscht, de susceptibiliteit *niet* te definieeren door  $\frac{\sigma}{H}$  doch door  $\frac{d\sigma}{dH}$ , daar dit een karakteristieke grootheid blijft in die gevallen, waar afhankelijkheid van de veldsterkte optreedt.

## XI

Uit de metingen der stoffen, welke een afhankelijkheid van de susceptibiliteit van de veldsterkte vertoonen is, nog niet te concludeeren, dat dit verschijnsel samenhangt met het onafhankelijk worden der susceptibiliteit van de temperatuur.

## XII

Het experimenteele materiaal is niet voldoende om tot één bepaalde wetmatigheid van den weerstand als functie van de temperatuur bij zeer lage temperaturen te besluiten. (Grüneisen, Leipziger Vorträge, 1930).

## XIII

Bevindt zich een stoffelijk punt op een hellend vlak en neemt de massa ervan toe, evenredig met de  $n$ de macht ( $n > 0$ ) van den afstand tot het beginpunt der beweging, waar de massa nul is, dan zal het punt zich onder invloed van de zwaartekracht bewegen volgens de wet van de vrije val (met versnelling  $\frac{g \cos \varphi}{2n + 1}$ ).

## XIV

Het bewijs van de gelijkmatige continuïteit van een functie in een gesloten interval, zooals dit door Picard gegeven wordt, is niet geheel bevredigend. (Picard, Traité d'Analyse, I, p. 3).

