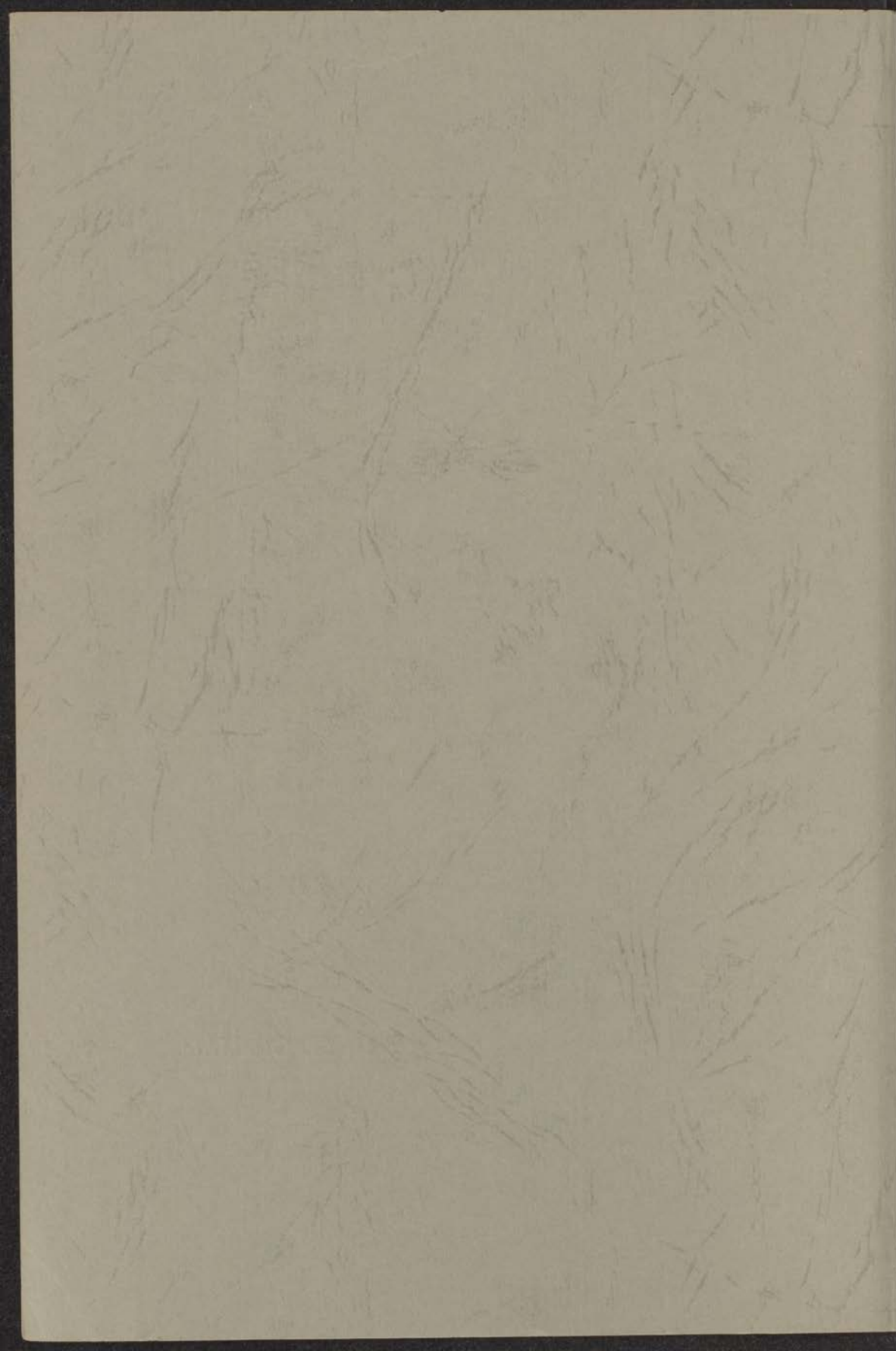


MAGNETISCHE EIGENSCHAPPEN VAN
ENKELE ANTIFERROMAGNETISCHE
ZOUTEN TUSSEN 1 EN 300°K

H. M. GIJSMAN



MAGNETISCHE EIGENSCHAPPEN VAN
ENKELE ANTIFERROMAGNETISCHE
ZOUTEN TUSSEN 1 EN 300°K

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-
UNIVERSITEIT TE LEIDEN OP GEZAG VAN DE RECTOR-
MAGNIFICUS Dr. S. E. DE JONGH, HOOGLERAAR IN DE
FACULTEIT DER GENEESKUNDE, PUBLIEK TE VERDEDI-
GEN OP WOENSDAG 18 JUNI 1958 TE 16 UUR

DOOR

HERBERT MARTINUS GIJSMAN

GEBOREN TE LEIDEN IN 1927

MAAGVRIJDE INGENIEUR-VERSCHAARING
INRIJKT ANTIKROMAGNETISCH
ZOUTEN KLASSEN I EN 200 X

WETENSCHAPPELIJK INSTITUUT
TECHNISCHE HOOGESCHOOL
DRECHTEN

Promotor: Prof. Dr. C.J. Gorter

Dit proefschrift is bewerkt onder toezicht van Dr. J. van den Handel

HEREN VAN DEN HANDEL

De eerste te vinden van de Faculteit der Wijs- en Letteren volgt hier het overzicht van mijn academische studie.

Na mijn eindexamen aan de HBS (Hogere Burgerlijke School) in 1941, begon ik in 1942 de studie in de Wijs- en Letteren. In 1945 werd ik toegelaten tot de studie van de Wijs- en Letteren.

Mijn eerste contact met de Faculteit der Wijs- en Letteren was op 1 september 1942. Het was op dat moment dat ik kennis maakte met de Faculteit der Wijs- en Letteren.

De eerste jaren van mijn studie zijn vooral gekenmerkt door mijn contact met de Faculteit der Wijs- en Letteren. Het was op dat moment dat ik kennis maakte met de Faculteit der Wijs- en Letteren.

In 1944 werd ik toegelaten tot de studie van de Wijs- en Letteren. Het was op dat moment dat ik kennis maakte met de Faculteit der Wijs- en Letteren.

De eerste jaren van mijn studie zijn vooral gekenmerkt door mijn contact met de Faculteit der Wijs- en Letteren. Het was op dat moment dat ik kennis maakte met de Faculteit der Wijs- en Letteren.

De te niet gegaane studie van de Faculteit der Wijs- en Letteren is vooral gekenmerkt door mijn contact met de Faculteit der Wijs- en Letteren.

Aan mijn Ouders

Aan mijn Vrouw

De te niet gegaane studie van de Faculteit der Wijs- en Letteren is vooral gekenmerkt door mijn contact met de Faculteit der Wijs- en Letteren. Het was op dat moment dat ik kennis maakte met de Faculteit der Wijs- en Letteren.

Prof. Dr. C. J. ...

...

...

Teneinde te voldoen aan de wens van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde volgt hier een kort overzicht van mijn academische studie.

Na beëindiging van mijn middelbare schoolopleiding aan de Chr. H.B.S. (thans Lyceum) te Leiden in 1944, begon ik in 1945 de studie in de Wis- en Natuurkunde. In 1949 legde ik het candidaatsexamen A af.

Mijn eerste schreden op het pad der experimentele natuurkunde werden geleid door Dr. Ir. N.J. POULIS, die ik na mijn komst op het Kamerlingh Onnes laboratorium gedurende een jaar assisteerde bij onderzoekingen aan lithium en aluminium met behulp van magnetische kernresonantie. Vanaf 1950 verrichtte ik onder leiding van Dr. J. VAN DEN HANDEL metingen van susceptibiliteiten van verschillende paramagnetische zouten, uit welke tijd ook de metingen aan koperchloride stammen. Mijn promotor, Prof. Dr. C.J. GORTER, toonde toen, evenals later, actieve belangstelling voor de discussie van de resultaten. In 1951 werkte ik enige maanden samen met Dr. J.-P. JAN (thans te Neuchâtel), die metingen van het halleffect van ijzer en nikkel bij lage temperaturen verrichtte. In samenwerking met Dr. J. WUCHER (Straatsburg) werden susceptibiliteiten van enkele chroom- en ijzerzouten gemeten.

Het doctoraalexamen in de experimentele natuurkunde legde ik af in 1953, nadat de vereiste tentamina waren afgenomen door wijlen Prof. Dr. H.A. KRAMERS en Dr. J. KORRINGA (thans te Columbus, Ohio). Vanaf 1956 vervulde ik de functie van hoofdassistent van het natuurkundig practicum, waarvan Dr. M.J. STEENLAND de algemene leiding heeft. In 1957 werd ik benoemd tot wetenschappelijk ambtenaar.

De in dit proefschrift vermelde metingen werden verricht onder leiding van Dr. J. VAN DEN HANDEL. Bij de metingen werd ik bijgestaan door achtereenvolgens W. VAN DER LUGT, F.E. NOMMENSEN, Mej. O.P. VAN WIER, W. KOERTS en Mej. W.H.M. VOORHOEVE.

Dr. J. VAN KRANENDONK was steeds bereid mij te helpen bij theoretische moeilijkheden. Waardevolle medewerking bij de voorbereiding van de experimenten werd verleend door de leden van de technische staf van het laboratorium en de leraren van de Leidse Instrumentmakersschool, in het bijzonder door de heren D. DE JONG en A.R.B. GERRITSE. De bouw van de in dit proefschrift beschreven balans geschiedde onder leiding van de heer L.W. MULLER.

In 1944 werd de eerste aflevering van de serie "De wetten van de natuur" uitgezonden. Deze serie bestond uit vijf afleveringen over de natuurwetenschappen.

De eerste aflevering was gewijd aan de natuurwetenschappen in het algemeen. De tweede aflevering was gewijd aan de natuurwetenschappen in Nederland.

De derde aflevering was gewijd aan de natuurwetenschappen in België. De vierde aflevering was gewijd aan de natuurwetenschappen in Duitsland.

De vijfde aflevering was gewijd aan de natuurwetenschappen in Frankrijk. De zesde aflevering was gewijd aan de natuurwetenschappen in Italië.

De zevende aflevering was gewijd aan de natuurwetenschappen in Spanje. De achtste aflevering was gewijd aan de natuurwetenschappen in Portugal.

De negende aflevering was gewijd aan de natuurwetenschappen in Griekenland. De tiende aflevering was gewijd aan de natuurwetenschappen in Turkije.

De elfde aflevering was gewijd aan de natuurwetenschappen in de Verenigde Staten. De twaalfde aflevering was gewijd aan de natuurwetenschappen in Canada.

De dertiende aflevering was gewijd aan de natuurwetenschappen in Mexico. De veertiende aflevering was gewijd aan de natuurwetenschappen in Cuba.

De vijftiende aflevering was gewijd aan de natuurwetenschappen in de Carribs. De zestiende aflevering was gewijd aan de natuurwetenschappen in Zuid-Amerika.

De zeventiende aflevering was gewijd aan de natuurwetenschappen in Noord-Amerika. De achttiende aflevering was gewijd aan de natuurwetenschappen in Afrika.

De negentiende aflevering was gewijd aan de natuurwetenschappen in Azië. De twintigste aflevering was gewijd aan de natuurwetenschappen in Australië.

INHOUD

INLEIDING	9
HOOFDSTUK I	
ENKELE THEORETISCHE ASPECTEN VAN HET ANTIFERROMAGNETISME	
1 De theorie van het moleculaire veld volgens NÉEL- VAN VLECK	11
2 Theorie van het moleculaire veld met anisotrope spin (1)	14
3 Theorie van het moleculaire veld met anisotrope spin (2)	15
4 Enkele resultaten uit andere theorieën	21
HOOFDSTUK II	
MEETMETHODE EN EXPERIMENTELE OPSTELLING	
1 Methode	28
2 Eerste balans	29
3 Tweede balans	32
4 Meting van de temperatuur. Pompinstallatie	34
5 Bepaling van de hulpgrootheden	35
HOOFDSTUK III	
DE RESULTATEN VAN DE METINGEN	
A. KOPERCHLORIDE	
1 Vroegere metingen	36
2 Metingen tussen 4 en 5°K	40
B. MANGAANCHLORIDE	
1 Inleiding	42
2 Algemene gegevens	42
3 Metingen boven 14°K	45
4 Metingen in vloeibaar helium	47
C. MANGAANBROMIDE	
1 Inleiding	55
2 Metingen boven 14°K	55
3 Metingen in vloeibaar helium	57

HOOFDSTUK IV

TOETSING VAN DE THEORIE AAN DE MEETRESULTATEN

A. UITBREIDING VAN DE BEREKENINGEN VOLGENS HOOFDSTUK I, 3 VOOR WILLEKEURIGE WAARDE VAN S	
1 Het veld evenwijdig aan de x -as	63
2 Het veld evenwijdig aan de y -as	67
3 Berekening van de ap -kromme	68
4 Berekening van de bp -kromme	69
5 De energie van de grondtoestand	70
B. TOEPASSING VAN HET VOORGAANDE OP DE MEETRESULTATEN	
1 Mangaanchloride	71
2 Koperchloride	76
3 Mangaanbromide	77
4 Verdere vergelijking van de resultaten met de theorie	78
5 De invloed van de short range order	81
6 Enkele slotopmerkingen	85

SUMMARY	86
---------	----

LITERATUUR	88
------------	----

INLEIDING

Sinds NÉEL in 1932 ter verklaring van het verloop van de susceptibiliteit van metalen en legeringen van de overgangsgroep een negatief moleculair veld invoerde, waaruit het begrip 'antiferromagnetisme' is voortgekomen, is, vooral na ongeveer 1950, een gestadig groeiende reeks publicaties aan dit onderwerp gewijd. Reeds eerder hadden WOLTJER en WIERSMA (1925) cryomagnetische anomalieën gevonden bij anhydrische chloriden van Fe, Co, Ni en Cr, die later een parallel bleken te hebben in een afwijkend gedrag van de soortelijke warmte van deze zouten (TRAPEZNIKOWA en SCHUBNIKOW 1935). LANDAU (1933) onderstelde ter verklaring een ferromagnetisme, optredend in lagen die afwisselend een tegengestelde richting van de magnetisatie zouden hebben. Ongeveer te zelfder tijd hadden KRAMERS (1933) en HULTHÉN (1936, 1939) een negatieve exchangekoppeling ingevoerd, die tot een antiparallelle ordening van de spins bleek te voeren.

Karakteristieke kenmerken van het antiferromagnetisme zijn o. a.:

- * het optreden van een overgangstemperatuur, meestal néeltemperatuur genoemd. Beneden deze temperatuur volgt het zout niet langer een wet van Curie-Weiss: de susceptibiliteit neemt niet meer toe met dalende temperatuur;
- * een grote anisotropie tussen de verschillende richtingen in het kristal. Veelal gaat één der susceptibiliteiten bij dalende temperatuur naar nul;
- * de afhankelijkheid van deze laatste susceptibiliteit van het uitwendige magneetveld;
- * het soms voorkomen van hysteresevervalselen.

Ook niet-magnetische anomalieën treden op. Wij noemen slechts het verschijnen van een lambda-vormige piek in de soortelijke warmtekromme (b.v. STOUT en ADAMS 1942; FRIEDBERG 1952); het veranderen van het door neutronendiffractie verkregen verstrooiingspatroon (b.v. SHULL en SMART 1949; SHULL, STRAUER en WOLLAN 1951) en het anisotroop veranderen van de afmetingen van de eenheidscel van het kristal bij het passeren van het néelpunt (FoËX 1948).

Uit deze opsomming blijkt, dat er zeer verschillende manieren zijn om het verschijnsel van het antiferromagnetisme experimenteel te onderzoeken. En dan zijn de belangrijke magnetische resonantiemetingen nog niet genoemd.

In dit proefschrift wordt op één van de facetten, n.l. het verloop van de magnetisatie, nader ingegaan. In hoofdstuk I wordt een beknopt overzicht gegeven van enkele theoretische aspecten van het antiferromagnetisme; steeds is gepoogd datgene te onderstrepen, wat de mogelijkheid van een toetsing met de experimentele gegevens toelaat. In hoofdstuk II wordt de experimentele opstelling beschreven; de resultaten van de metingen hiermede aan koperchloride, mangaanchloride en mangaanbromide, zijn in hoofdstuk III vermeld. De discussie van de resultaten ten slotte, en de toetsing aan de huidige stand van de theorie, vindt plaats in hoofdstuk IV.

HOOFDSTUK I

ENKELE THEORETISCHE ASPECTEN VAN HET ANTIFERROMAGNETISME

PAR. 1. DE THEORIE VAN HET MOLECULAIRE VELD VOLGENS NÉEL en VAN VLECK

De theorieën, waarmede een redelijke verklaring van de experimenten kan worden verkregen, berusten veelal op het model, dat NÉEL in 1932 en 1936 voorstelde. Analoog aan de uitbreiding die WEISS (1907) gaf aan de wet van Curie, door te onderstellen dat het effectieve veld H' op een ion, mede bestaat uit een bijdrage tengevolge van de magnetisatie van de omgeving, en gelijk is aan

$$H' = H + \alpha M \quad (1.1)$$

(H = uitwendige veld, M = magnetisatie per ion, α = constante > 0), gaat NÉEL uit van een negatieve wisselwerking tussen de ionen. Daartoe verdeelt hij het kristalrooster in twee onderroosters, die ieder het halve aantal ionen bevatten. De magnetische momenten van de ionen uit onderrooster A geven een resulterende magnetisatie, evenals die uit onderrooster B, welke laatste echter tegengesteld is aan die van A. De richting waarlangs de spins uit beide roosters zijn gericht, noemt men de voorkeursrichting. Het is duidelijk, dat een anisotropie moet worden geïntroduceerd, om deze voorkeur te bewerkstelligen. Neemt men nu verder aan, dat de verdeling van de ionen over A en B zó is, dat een naaste buur uit A steeds een ion uit B is, en omgekeerd *), dan kan men het moleculaire veld op de volgende wijze afleiden.

Indien men de plaatsruilenergie tussen twee spins i en j , die respectievelijk behoren tot rooster A en B, gelijk stelt aan

$$V_{ij} = -\frac{1}{2}J (1 + 4\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j), \quad (1.2)$$

waarbij $J < 0$ is voor een antiferromagnetische wisselwerking (VAN VLECK 1941), vindt men voor de potentiële energie, die

*) Deze verdeling is niet bij elk rooster mogelijk, doch we denken voorlopig b.v. aan een enkelvoudig kubisch rooster, waarin deze splitsing wel mogelijk is.

spin i ondervindt van de z naaste buren \mathbf{S}_j (onder weglating van de constante term):

$$V_i = -2J\mathbf{S}_i \cdot \sum_j \mathbf{S}_j . \quad (1.3)$$

In de moleculaire-veldbenadering wordt slechts rekening gehouden met een gemiddelde invloed van de z naaste buren, zodat we (1.3) nu kunnen schrijven als:

$$V_i = -2Jz\mathbf{S}_i \cdot \bar{\mathbf{S}}_j . \quad (1.4)$$

Deze energie blijkt formeel te kunnen worden beschouwd als de energie van de spin \mathbf{S}_i in een moleculair veld ter sterkte $2Jz\bar{\mathbf{S}}_j/g\beta$, zodat we voor het effectieve veld op een ion uit het onderrooster A kunnen schrijven, in analogie met (1.1):

$$\mathbf{H}' = \mathbf{H} + \frac{2Jz}{g^2\beta^2}\mathbf{M}'' = \mathbf{H} - \alpha\mathbf{M}'', \quad (1.5)$$

waarin $\mathbf{M}'' = g\beta\bar{\mathbf{S}}_j$ de magnetisatie per ion uit rooster B is (g is de Landé-factor, β het magneton van Bohr). Uit (1.4) volgt voor de gemiddelde plaatsruilenergie, per paar ionen, tussen de magnetisaties \mathbf{M}' en \mathbf{M}'' der beide roosters:

$$E_e = \bar{V}_i = -2Jz\bar{\mathbf{S}}_i \cdot \bar{\mathbf{S}}_j = -\frac{2Jz}{g^2\beta^2}\mathbf{M}' \cdot \mathbf{M}'' . \quad (1.6)$$

Deze energie is minimaal indien $\mathbf{M}' = -\mathbf{M}''$. De magnetische energie van \mathbf{M}' en \mathbf{M}'' in een uitwendig veld \mathbf{H} is gelijk aan:

$$E_H = -\mathbf{H} \cdot (\mathbf{M}' + \mathbf{M}'') . \quad (1.7)$$

Beschouwing van (1.6) en (1.7) leert, dat zonder verdere voorwaarden de energetisch voordeligste positie die is, waarbij de magnetisaties der beide roosters loodrecht op het uitwendige veld staan. Invoering van een anisotropie-energie, waarvan de eenvoudigste vorm kan zijn:

$$E_a = -K \cos^2\phi ,$$

waarin ϕ de hoek is tussen \mathbf{M}' (of \mathbf{M}'') en de voorkeursrichting, toont dat bij kleine uitwendige velden langs deze as, \mathbf{M}' en \mathbf{M}'' evenwijdig aan het veld blijven gericht. NÉEL (1936) toonde aan, dat indien $H > H_d = 2K\alpha$ (α volgens (1.5)) de magnetisaties de

voorkeursas verlaten en ongeveer loodrecht op \mathbf{H} komen te staan. De effectieve velden der beide onderroosters worden dus gegeven door:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}' &= \mathbf{H} - \alpha \mathbf{M}'' \\ \mathbf{H}'' &= \mathbf{H} - \alpha \mathbf{M}' \end{aligned} \quad (1.8)$$

De néeltemperatuur vindt men door een oplossing te zoeken waarbij de roosters ook bij $H = 0$ een magnetisatie hebben. Dit blijkt het geval te zijn, indien $T = \frac{1}{2}\alpha C$, waarbij C de constante van Curie is. Boven deze temperatuur T_N treedt normaal paramagnetisme op volgens:

$$NM = N(M' + M'') = \frac{CH}{T + \frac{1}{2}C\alpha} = \frac{CH}{T - \theta}$$

Hier is blijkbaar $T_N = -\theta$, ofwel $|\theta/T_N| = 1$. Het verloop van de magnetisatie, zoals die uit dit eenvoudige model volgt is in figuur 1.1 weergegeven. $\sigma_{//}$ is de magnetisatie in de richting van de voorkeursas, σ_{\perp} die in richtingen loodrecht hierop.

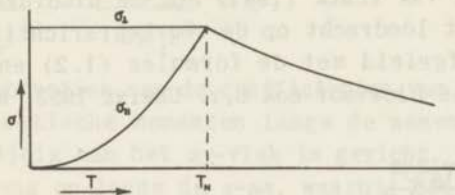


FIG. 1.1

De magnetisaties bij constant veld (kleiner dan het drempelveld H_d) volgens de moleculaire veldtheorie als functie van het uitwendige veld.

NÉEL heeft in 1948 een uitbreiding gegeven aan deze theorie, door ook bijdragen van de ionen uit het eigen rooster in de beschouwing te betrekken. Het effectieve veld op een ion uit rooster A wordt dan:

$$\mathbf{H}' = \mathbf{H} - \alpha \mathbf{M}'' - \gamma \mathbf{M}' \quad (1.9)$$

en analoog voor rooster B. De néeltemperatuur blijkt hier te liggen bij $T_N = \frac{1}{2}(\alpha - \gamma)C$; de curietemperatuur $\theta = -\frac{1}{2}(\alpha + \gamma)C$, zodat:

$$\theta/T_N = (\gamma + \alpha)/(\gamma - \alpha). \quad (1.10)$$

Deze beschouwing is in wezen gelijk aan het model van LANDAU (1933), want indien $\gamma < 0$ duidt dit op een ferromagnetische wisselwerking tussen de ionen, tot één onderrooster behorend. De verhouding (1.10) kan echter niet willekeurig groot gemaakt worden, door $(\gamma - \alpha)$ klein te maken. Indien γ/α een bepaalde waarde overschrijdt, blijkt het energetisch gunstiger te zijn, dat de spins een andere configuratie innemen. We mogen ons dan niet meer tot twee onderroosters beperken, doch dienen meerdere onderroosters te beschouwen. Wij zullen hier echter aan deze berekeningen voorbijgaan. Samenvattende artikelen hierover zijn o.a. te vinden bij VAN VLECK 1951, STREET 1951 en SMART 1953. Bij al deze modellen moet volgens de berekeningen worden verwacht, dat beneden de néeltemperatuur de susceptibiliteit loodrecht op de voorkeursrichting gelijk is aan de waarde bij T_N (vgl. figuur 1.1). Het blijkt echter niet noodzakelijk te zijn, dat één der susceptibiliteiten nul is bij het absolute nulpunt, zoals bij het model met twee onderroosters het geval is. Indien er meer dan twee onderroosters zijn, behoeven deze namelijk niet alle dezelfde voorkeursrichting te hebben. We ontlenen aan VAN VLECK (1941) nog de uitdrukkingen voor de susceptibiliteit loodrecht op de voorkeursrichting, χ_{\perp} en voor T_N , die zijn afgeleid met de formules (1.2) en volgende als uitgangspunt (zie hiervoor ook b.v. UBBINK 1953, hoofdstuk I.2):

$$\chi_{\perp} = \frac{Ng^2\beta^2}{4z|J|} \quad (1.11)$$

$$T_N = \frac{2}{3} |J| z k^{-1} S(S+1). \quad (1.12)$$

De uitdrukking (1.11) voor de loodrechte susceptibiliteit blijft ook gelden in het geval, dat er een wisselwerking is volgens (1.9).

PAR. 2. THEORIE VAN HET MOLECULAIRE VELD MET ANISOTROPE SPIN (I)

Terwijl tot nu toe uitsluitend isotrope wisselwerkingen en een isotrope spin werden beschouwd, zal nu ook het algemene geval worden gezien. Er kan dan worden ingevoerd een anisotroop moleculair veld met de componenten:

$$(-\alpha_x M_x'', -\alpha_y M_y'', -\alpha_z M_z'') \text{ resp. } (-\alpha_x M_x', -\alpha_y M_y', -\alpha_z M_z'). \quad (1.13)$$

De voorkeursrichting wordt vastgelegd door $\alpha_x \mu_x^2 > \alpha_y \mu_y^2 > \alpha_z \mu_z^2$. Voor het geval dat het kristal orthorombisch is, hebben GORTER en HAANTJES (1952) voor $T = 0$ verdere berekeningen gegeven. Speciaal zijn hierbij uitgewerkt de verschijnselen rond het drempelveld H_d , zoals deze bij koperchloride optraden. Indien het uitwendige veld groter is dan H_d zijn de magnetisaties van de onderroosters niet langer parallel aan de voorkeursas gericht, doch oriënteren zij zich ongeveer loodrecht op het uitwendige veld, wat een sterke verhoging van de magnetisatie langs deze as tengevolge heeft.

Uit de berekeningen van GORTER en HAANTJES volgt een verband tussen de grootte van het drempelveld en de hoek die \mathbf{H} maakt met de x -as, die hier en later steeds als voorkeursas wordt genomen. Verschillende gevallen kunnen zich voordoen, al naar gelang \mathbf{H} evenwijdig is aan het xy -vlak of aan het xz -vlak. Indien \mathbf{H} parallel staat aan het xz -vlak, treedt een drempelveldovergang op bij die waarden van \mathbf{H} , die voldoen aan de vergelijking van een hyperbool, die men in de \mathbf{H} -ruimte kan tekenen:

$$\frac{H_x^2}{(c/\mu_x)^2} - \frac{H_z^2}{(a/\mu_z)^2} = 1. \quad (1.14)$$

a en c zijn combinaties van de coëfficiënten van het moleculaire veld en de magnetische momenten langs de assen.

Indien \mathbf{H} evenwijdig aan het xy -vlak is gericht, treedt uitsluitend een overgang op langs de x -as, waarbij dit kritische veld dan eveneens door (1.14) wordt bepaald. Voor een uitgebreidere beschouwing kan, behalve naar het oorspronkelijke artikel, worden verwezen naar UBBINK (1953). Verschillende aspecten van het verloop van de magnetisaties van koperchloride konden met behulp van deze theorie worden begrepen en kwantitatief worden vergeleken (VAN DEN HANDEL, GIJSMAN en POULIS 1952).

PAR. 3. THEORIE VAN HET MOLECULAIRE VELD MET ANISOTROPE SPIN (II)

Een volgende stap is de invoering van de wisselwerking tussen ionen van eenzelfde onderrooster, zoals in (1.9) voor het isotrope geval geschiedde. We hebben dan dus een moleculair veld met als componenten:

$$(-\alpha_x M_x'' + \gamma_x M_x', -\alpha_y M_y'' + \gamma_y M_y', -\alpha_z M_z'' - \gamma_z M_z'), \quad (1.15)$$

en een dergelijke uitdrukking voor het tweede onderrooster. GORTER en TINEKE VAN PESKI (1956) ontwikkelden vanuit dit uitgangspunt een overzicht van de verschillende mogelijkheden die bij een systeem als dit kunnen optreden. De beide auteurs behandelen uitsluitend het geval, dat $S = \frac{1}{2}$. Het blijkt echter mogelijk een uitbreiding te geven voor willekeurige waarden van S . Daar dit in hoofdstuk IV wordt beschreven, is hier afgezien van een bespreking van de gevolgde methode en zullen alleen de voorname resultaten worden vermeld.

Indien de energie per gramion gegeven is door:

$$E = \frac{1}{2} N \sum_{x,y,z} A_x \frac{M'_x M''_x}{\mu_x^2} - D_x \frac{M_x'^2 + M_x''^2}{2 \mu_x^2}, \quad (1.16)$$

kunnen de effectieve velden op een ion uit onderrooster A, resp. B worden voorgesteld door:

$$H'_x = H_x - A_x \frac{M''_x}{\mu_x^2} + D_x \frac{M'_x}{\mu_x^2} \quad (\text{enz.})$$

$$H''_x = H_x - A_x \frac{M'_x}{\mu_x^2} + D_x \frac{M''_x}{\mu_x^2} \quad (\text{enz.}) \quad (1.17)$$

De A 's en de D 's zijn de coëfficiënten van het moleculaire veld; deze hebben dezelfde rol als α en γ uit (1.13) waarbij

$$A_i = \alpha_i \mu_i^2 \quad \text{en} \quad D_i = -\gamma_i \mu_i^2 \quad (i = x, y, z).$$

D_x, D_y en $D_z > 0$ betekent ferromagnetische, < 0 antiferromagnetische interactie in een onderrooster. De vergelijkingen die in combinatie met (1.17) het systeem beschrijven, zijn dan:

$$\frac{M'_x}{\mu_x} = \frac{H'_x}{W'} \operatorname{tgh} \frac{W'}{kT} \quad (\text{enz.})$$

$$\frac{M''_x}{\mu_x} = \frac{H''_x}{W''} \operatorname{tgh} \frac{W''}{kT} \quad (\text{enz.}) \quad (1.18)$$

$$W' = (\mu_x^2 H_x'^2 + \mu_y^2 H_y'^2 + \mu_z^2 H_z'^2)^{1/2} \quad \text{en} \quad W'' = (\mu_x^2 H_x''^2 + \mu_y^2 H_y''^2 + \mu_z^2 H_z''^2)^{1/2},$$

welke grootheden de energiesplitsing geven van een magnetisch moment (μ_x, μ_y, μ_z) in een magnetisch veld H' resp. H'' (KRAMERS 1930).

Indien we ons beperken tot het geval dat H langs de x -as is gericht, blijken er drie soorten oplossingen te bestaan.

1. de paramagnetische

$$\text{oplossing : } M'_x = M''_x ; M'_y = M''_y = M'_z = M''_z = 0 \quad (1.19a)$$

2. de α -oplossing : $M'_x \neq M''_x ; M'_y = M''_y = M'_z = M''_z = 0 \quad (1.19b)$

3. de b -oplossing : $M'_x = M''_x ; M'_y = -M''_y ; M'_z = M''_z = 0 \quad (1.19c)$

Hierbij is aangenomen, dat de x -as de voorkeursrichting is en dat

$$A_x + D_x > A_y + D_y > A_z + D_z .$$

De p -oplossing wordt gevonden door $H'_x = H''_x = H_x - (A_x - D_x)M_x/\mu_x^2$ te substitueren in (1.18) en hieruit $M'_x = M''_x = M''_x$ op te lossen. Voor kleine waarden van H/T is de magnetisatie gegeven door:

$$M_x = \frac{\mu_x^2 H_x}{k\{T + (A_x - D_x)/k\}} . \quad (1.20)$$

De overgang van paramagnetisme naar antiferromagnetisme treedt, indien het uitwendige veld nul is, op bij $T_N = (A_x + D_x)/k$. De verhouding $|\theta/T_N| = (A_x - D_x)/(A_x + D_x)$, in overeenstemming met (1.10).

Bij de α -oplossing zijn de beide onderroosters ongelijk gemagnetiseerd; het verband tussen de verschillende, in (1.17) en (1.18) voorkomende grootheden kan op een elegante wijze worden geïllustreerd (fig. 1.2).

De beide magnetisaties M'_x en M''_x voldoen aan:

$$M'_x = \mu_x \operatorname{tgh} \frac{H'_x}{kT} \quad \text{en} \quad M''_x = \mu_x \operatorname{tgh} \frac{H''_x}{kT} .$$

De resulterende magnetisatie $M_x^+ = \frac{1}{2}(M'_x + M''_x)$ bevindt zich op het midden van het lijnstuk, dat M'_x en M''_x verbindt. Deze lijn heeft een helling $\mu_x^2/(A_x + D_x)$ ten opzichte van de H -as, omdat

$$M'_x - M''_x = \frac{\mu_x^2}{A_x + D_x} (H'_x - H''_x) .$$

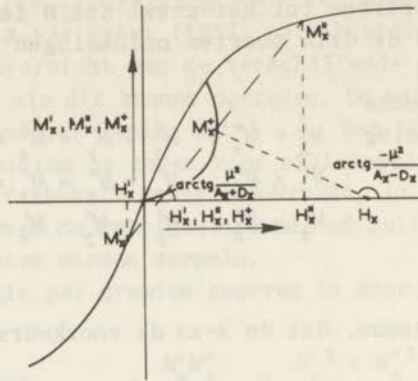


FIG. 1.2

Het verband tussen de magnetisaties der onderroosters M'_x en M''_x als functie van de inwendige velden H'_x en H''_x . M_x^+ is de resulterende magnetisatie als functie van H_x^+ .

De meetkundige plaats van de punten M_x^+ geeft de antiferromagnetische magnetisatie als functie van $H_x^+ = \frac{1}{2}(H'_x + H''_x)$. Waar deze kromme de tangens hyperbolicus snijdt, gaat de a -oplossing over in de paramagnetische: de magnetisaties van de beide onderroosters vallen hier samen. Het bij een bepaalde waarde van M_x^+ behorende uitwendige veld H_x vindt men volgens:

$$H_x = H_x^+ + (A_x - D_x)M_x^+/\mu_x^2.$$

M_x^+ en H_x liggen dus op een lijn, die een hoek $\arctg\{-\mu_x^2/(A_x - D_x)\}$ maakt met de H -as.

Voor de b -oplossing volgt uit de berekeningen van Gorter en Mevrouw van Peski, dat deze een van de temperatuur onafhankelijke magnetisatie heeft volgens:

$$M_x = M'_x = \frac{\mu_x^2 H_x}{A_x - D_x + A_y + D_y}. \quad (1.21)$$

M'_y en M''_y zijn ongelijk aan nul en zullen, indien H_x toeneemt, langzamerhand van de $\pm y$ -as naar de x -as toedraaien. Indien $M'_y = M''_y = 0$ gaat de b -oplossing over in de paramagnetische.

Welke oplossing gerealiseerd is, hangt bij een bepaalde keuze

van de A 's en de D 's nog af van H_x en T . Van de fasesdiagrammen, die de verschillende overgangen tussen de oplossingen geven in het H_x - T -vlak, is voor een bepaald geval er één getekend in figuur 1.3. Rekening houdend met de thermodynamische voorwaarde,

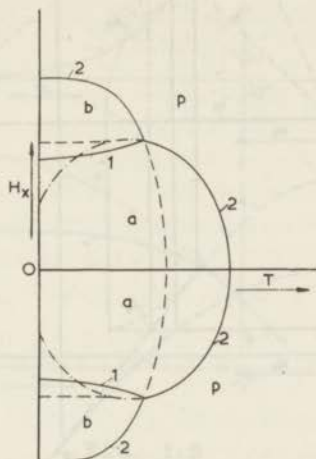


FIG. 1.3

Fasesdiagram indien $D_x = \frac{1}{2}A_x$; $A_y + D_y = A_x$. De cijfers bij de lijnen geven de orde van de overgang aan. De gestippelde krommen zijn niet-gerealiseerde overgangen.

(Fig. 1.3, 1.4 en 1.5 zijn overgenomen uit: C.J. GORTER en TINKE VAN PESKI-TINBERGEN 1956)

dat voor een stabiele oplossing de functie $G^* = U - TS + pV - HM$ een lagere waarde dient te hebben dan voor een niet-stabiele, zijn slechts de getrokken overgangen gerealiseerd. In deze figuur zijn de overgangen van de a - naar de p -fase van de tweede orde (continu in $\partial G^*/\partial H$), doch de overgang van de a - naar de b -oplossing, die met het drempelveldverschijnsel overeenkomt, van de eerste orde (niet continu in $\partial G^*/\partial H$). Voor dezelfde keuze van A 's en D 's als in figuur 1.3 is in figuur 1.4 de magnetisatie geschetst bij een zodanige temperatuur, dat het systeem achtereenvolgens de drie verschillende toestanden a , b en p doorloopt. Bij een hogere temperatuur zal blijkens figuur 1.3 geen drempelveld optreden, doch zal de magnetisatie zonder sprong in de paramagnetische overgaan, zoals figuur 1.5 laat zien.

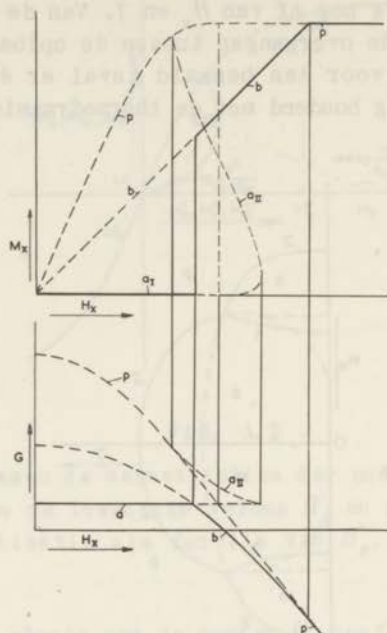


FIG. 1.4

De a -, b - en p -oplossing indien $T = 0,1 T_N$; $A_x = 2D_x = A_y + D_y$
 boven: de magnetisatie als functie van het uitwendige veld,
 onder: de corresponderende vrije enthalpie.

Nog andere overgangen zijn mogelijk. Zo kan bij een bepaalde keuze van de A 's en de D 's een overgang van de eerste orde tussen de a - en de p -oplossing optreden. De magnetisatie komt dan met een discontinuïteit in de paramagnetische oplossing. Ook kan bij lagere temperaturen een overgang binnen de a -fase optreden, welke van de eerste orde is. Op al deze mogelijkheden zullen we niet verder ingaan, doch ze naar voren brengen bij de bespreking van de resultaten van de metingen, waar dat nodig mocht zijn.

Soortgelijke berekeningen als de hiervoor genoemde zijn uitgevoerd door NAGAMIYA, YOSIDA en KUBO (1955). Zij voeren een anisotropieveld H_a in, dat met de anisotropie-energie is verbonden door de vergelijking:

$$E_a = -H'_a \cdot M' - \Pi''_a \cdot M'' \quad (1.22)$$

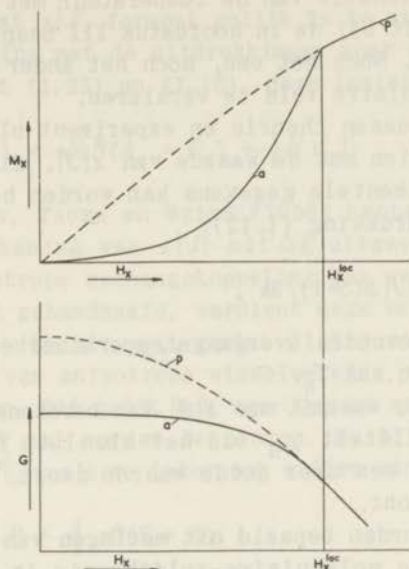


FIG. 1.5

De α - en de p -oplossing indien $T = 0,4 T_N$; $D_x = \frac{1}{9} A_x$

waarin $E_a = -K\gamma^2$ voor uniaxiale anisotropie en $E_a = K_1\beta^2 + K_2\gamma^2$ voor orthorombische anisotropie. β en γ zijn richtingscosinussen van M' en M'' . Hun resultaten zijn analoog aan die van GORTER en HAANTJES (1952) en van GORTER en TINEKE VAN PESKI (1956). Ook de wijze waarop de overgang van de antiferromagnetische naar de paramagnetische toestand wordt berekend wijkt niet aanmerkelijk af en geeft vergelijkbare uitkomsten.

PAR. 4. ENKELE RESULTATEN UIT ANDERE THEORIEËN

Hoewel de moleculaire-veldbenadering een geschikt uitgangspunt is om het gedrag van het spinsysteem beneden de néeltemperatuur te beschrijven, kan toch niet worden verwacht, dat deze theorie in detail een juiste beschrijving zal geven van de experimentele resultaten. De correlatie tussen naburige spins, de 'short range order', wordt hier geheel verwaarloosd; de spins worden als statistisch onafhankelijk beschouwd. Dat deze ordening boven T_N aanwezig is, blijkt onder meer uit de vorm van de soortelijke warmtekromme, en uit het niet-samenvallen van het maximum van de

magnetisatie als functie van de temperatuur met de néeltemperatuur, gelijk we dit bij de in hoofdstuk III besproken resultaten zullen aantreffen. Noch het een, noch het ander is met de theorie van het moleculaire veld te verklaren.

De discrepantie tussen theorie en experiment blijkt verder uit het volgende: indien men de waarde van $z|J|$, die op enkele manieren uit experimentele gegevens kan worden bepaald, substitueert in de uitdrukking (1.12):

$$T_N = 2z|J|S(S+1)/3k ,$$

blijkt de aldus gevonden overgangstemperatuur een vrij slechte benadering te zijn van T_N .

Het eerste gegeven, waaruit men $z|J|$ kan berekenen, is de waarde van de susceptibiliteit χ_{\perp} bij het absolute nulpunt (1.11), welke uitdrukking een zeer goede waarde geeft, zoals de spingolftheorie aantoont.

Voorts kan $z|J|$ worden bepaald uit metingen van de soortelijke warmte. Volgens de moleculaire-veldtheorie is de energie van de grondtoestand, blijkens (1.6), gelijk aan:

$$-NS^2z|J| , \quad (1.23)$$

daar bij de volkomen geordende toestand \bar{S} door S kan worden vervangen. Men kan aantonen dat de energie van de werkelijke grondtoestand, E_0 , deze uitdrukking tot bovenste grens heeft en dat een onderste grens wordt gegeven door:

$$-NS^2z|J|(1 + \frac{1}{zS}) , \quad (1.24)$$

zoals ANDERSON (1951) aantoonde. KUBO (1952) en ZIMAN (1952) hebben met behulp van de spingolftheorie E_0 voor enkele roosters berekend. Hun waarden liggen ongeveer midden tussen (1.23) en (1.24) in. Voor het energieverval ΔE dat nodig is om het systeem van de volledig geordende toestand bij $T = 0$ te brengen naar de thermodynamisch ongeordende toestand ($T \gg T_N$), kan men dus in goede benadering de absolute waarde van (1.23) nemen. De waarde ΔE volgt uit integratie van de soortelijke-warmtekromme; hieruit kan dus $z|J|$ worden berekend. Indien we de bovenstaande beschouwing vergelijken met het in par. 3 besproken algemene model, dat zijn de beide uitdrukkingen voor de overgangstemperatuur voor $S = \frac{1}{2}$:

$$T_N = \frac{1}{2} z|J|/k = (A_x + D_x)/k , \quad (1.25)$$

waaruit volgt, dat $z|J|$ formeel gelijk is te stellen aan $2(A_x + D_x)$, in overeenstemming met de uitdrukkingen voor de energie bij het absolute nulpunt (1.23) en (1.16), deze laatste met $M'_x = M''_x = \mu_x$:

$$E(T=0) = -\frac{1}{2}N(A_x + D_x) = -\frac{1}{4}Nz|J| \quad (1.26)$$

HOFMANN, PASKIN, TAUER en WEISS (1956) hebben voor een aantal zouten de berekening van $z|J|$ uit ΔE uitgevoerd. Daar in het geval van anisotrope exchangekoppeling het verband tussen ΔE en $z|J|$ dus blijft gehandhaafd, verdient deze bepaling van $z|J|$ de voorkeur boven die uit χ_{\perp} , omdat (1.11) niet meer geldig is voor het geval van anisotrope wisselwerking, waar we dan (1.21) moeten gebruiken. Dit geldt ook voor hogere waarden van S , zoals in hoofdstuk IV zal worden besproken. Nu blijkt, dat men deze waarden van $z|J|$, zoals we later ook zullen vinden, steeds geldt:

$$kT_N/|J| < \frac{2}{3} zS(S+1).$$

Betere benaderingen voor $kT_N/|J|$ zijn berekend door BROWN en LUTTINGER (1955), die de cluster-methode van WEISS (1948) en LI (1951) gebruikten. Hierbij beschouwt men een spin S_i uit onderrooster A, die omgeven is door z spins S_j uit rooster B. De koppeling tussen de centrale spin en zijn burens wordt nu exact in rekening gebracht, evenals de wisselwerking van de $(z+1)$ spins met het uitwendige veld \mathbf{H} . De wisselwerking tussen de buitenste spins van het cluster en de rest van het kristal wordt vervangen door een inwendig veld \mathbf{H}''_{inw} , waarvan de grootte uit consistentievoorwaarden kan worden afgeleid. Het thermodynamisch gedrag van het kristal wordt dan beschreven met behulp van de volgende effectieve hamiltoniaan:

$$\mathcal{H}' = -2J S_i \cdot \sum_j S_j - g\beta \mathbf{H}'' \cdot \sum_j S_j - g\beta \mathbf{H} \cdot S_i,$$

waarbij $\mathbf{H}'' = \mathbf{H} + \mathbf{H}''_{inw}$, en een analoge uitdrukking voor \mathcal{H}'' . De berekening van $kT_N/|J|$ werd door hen op twee wijzen uitgevoerd, n.l. op een quantummechanische en op een klassieke manier. De laatste komt overeen met spin $S = \infty$.

KASTELEIJN en VAN KRANENDONK (1956) berekenden het verloop van verschillende grootheden met een analoog model, waarbij in plaats van een cluster van $(z+1)$ spins, een paar, bestaande uit twee naburige spins S_i en S_j , resp. uit rooster A en B, wordt beschouwd. Het uitgangspunt is dan de effectieve hamiltoniaan:

$$\mathcal{H} = -2J S_i \cdot S_j - g\beta (\mathbf{H}' \cdot S_i + \mathbf{H}'' \cdot S_j).$$

De door hen gegeven berekeningen leveren waarden voor $kT_N/|J|$, die in goede overeenstemming zijn met de door BROWN en LUTTINGER gegeven waarden. In tabel 1.1 worden enkele van hun resultaten onderling en met die van de moleculaire-veldbenadering vergeleken.

TABEL 1.1

$T_N/T_{N(m.v.)} = 3 kT_N/2z J S(S+1)$				
S	z	mol.veld	clustermodel	paarmodel
$\frac{1}{2}$	6	1	0,670	0,677
	8	1	0,790	0,791
$\frac{5}{2}$	6	1	-	0,806
	8	1	-	0,860
∞	6	1	0,813	0,813
	8	1	0,864	0,864

Voor de zouten, waarvan HOFMANN, PASKIN, TAUER en WEISS (1956) de waarde van ΔE , en dus van $z|J|$, berekenden, blijkt een goede overeenstemming aanwezig te zijn met de resultaten van deze berekeningen. Indien W/NkT_N , volgens (1.23) gelijk aan $zS^2|J|/kT_N$, wordt uitgezet als functie van S , blijkt, dat de experimentele waarden steeds op of tussen de met de waarden van $kT_N/|J|$ berekende curven voor $z=6$ en $z=8$ liggen. Alleen $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wijkt sterk af, en wel in de richting van een kleinere waarde van het coördinatiegetal z . Dit is in overeenstemming met de conclusie van FRIEDBERG (1952), die uit de metingen van de soortelijke warmte bij $T > T_N$ de schatting $z \approx 3$ maakte.

De door HOFMANN, PASKIN, TAUER en WEISS uit ΔE afgeleide waarden van $z|J|/k$ leveren nog een interessante bijzonderheid. Voor zouten, die isomorf zijn, doch een verschillend spingetal S hebben, liggen de waarden van $z|J|/k$, uitgezet als functie van S , op één kromme (b.v. NiF_2 , MnO_2 , FeF_2 en MnF_2). Dit biedt de mogelijkheid een schatting te maken van $z|J|$, voor die zouten waarvan geen calorische gegevens bekend zijn. Indien wel de néeltemperatuur bekend is, kan ook een schatting van ΔE worden gemaakt. Op deze wijze werden ΔE en $z|J|$ berekend voor CoO (isomorf met NiO , FeO en MnO) en voor FeCl_2 en MnCl_2 (isomorf met NiCl_2).

Voortbouwend op de berekeningen van BROWN en LUTTINGER (1955) berekende PASKIN (1957) de fracties van de energie en van de entropie tussen T_N en $T = \infty$. KASTELEIJN en VAN KRANENDONK (1956) geven eveneens deze beide fracties op, die zij berekenden met behulp van het paarmodel voor $S = \frac{1}{2}$. In tabel 1.2 zijn de op beide manieren berekende gegevens met elkaar vergeleken. Tevens zijn de resultaten vermeld van latere (niet gepubliceerde) berekeningen van KASTELEIJN voor $S = \frac{5}{2}$.

TABEL 1.2

Fracties van de energie en van de entropie tussen T_N en $T = \infty$

S	z	entropie		energie	
		P	K	P	K
$\frac{1}{2}$	6	0,370	0,496	0,725	0,885
	8	0,213	0,257	0,479	0,543
$\frac{5}{2}$	6	0,107	0,106	0,288	
	8	0,070	0,071	0,203	

P = PASKIN; K = KASTELEIJN en VAN KRANENDONK

De door PASKIN verrichte numerieke controle van de genoemde fracties met experimentele gegevens geeft een redelijke overeenstemming. Van een aantal van de door hem beschouwde zouten of oxyden is uit neutronen-diffractiemetingen z bekend (zie b.v. LIDIARD 1954), zodat een vergelijking met de waarden uit tabel 1.2 mogelijk is. Het enige beschikbare zout met $S = \frac{1}{2}$ is koperchloride, waarvan gevonden wordt, dat dit weer afwijkt naar een waarde van $z < 6$. Hij gebruikt hierbij echter een fractie van de entropie boven T_N van ongeveer 0,45, hetgeen niet in overeenstemming is met de door FRIEDBERG opgegeven waarde van $1/3$. PASKIN geeft echter niet nader aan, op welke wijze de door hem gebruikte waarde is verkregen.

Bij gebrek aan andere gegevens is het dus niet mogelijk iets naders te zeggen over de juistheid van de waarden uit tabel 1.2 voor $S = \frac{1}{2}$.

De grootte van de susceptibiliteit bij T_N , die uit de berekeningen van KASTELEIJN en VAN KRANENDONK volgt, is kleiner dan de

waarde van χ_{\perp} die men vindt volgens de moleculaire-veldbenadering en met de spingolftheorie voor bij het absolute nulpunt. De verhouding $\chi_{T_N} / \chi_{\perp}$ bedraagt volgens hun berekeningen

voor $S = \frac{1}{2}$: $z=6$: 0,84; $z=8$: 0,92 ;

voor $S = \frac{5}{2}$: $z=6$: 0,975; $z=8$: 0,985.

Alleen bij MnF_2 is door GRIFFEL en STOUT (1950) gevonden, dat χ_{\perp} een geringe daling vertoont met stijgende temperatuur. Aan de betrouwbaarheid van dit gegeven kan echter worden getwijfeld, omdat de beide susceptibiliteiten uit anisotropiemetingen werden bepaald, dus uit $\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$.

Het verband tussen de uit de diverse modellen berekende susceptibiliteiten blijkt uit figuur 1.6.

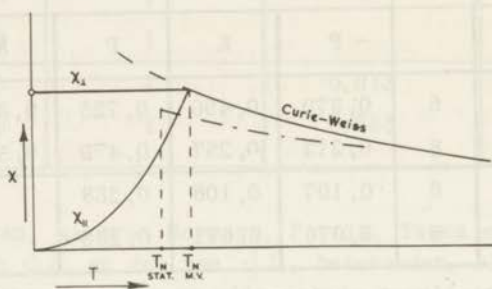


FIG. 1.6

Het verloop van de susceptibiliteit als functie van de temperatuur in de moleculaire-veldtheorie (—), volgens de berekeningen van KASTELEIJN en VAN KRANENDONK (---) en de waarde van de loodrechte susceptibiliteit volgens de spingolftheorie bij $T = 0$ (O).

Tabel 1.1 laat zien, dat het paarmodel en de clustermethode voor de verhouding kT_N/J onderling zeer goed overeenstemmende resultaten geven. De gevonden fracties van de entropie en de energie zijn voor $S = \frac{1}{2}$ echter minder fraai in overeenstemming. Het feit dat voor calorische grootheden de overeenstemming minder goed is dan voor magnetische, wordt enigszins plausibel gemaakt, door dat de laatste bepaald worden door het statistisch gedrag van individuele spins en de eerste door de correlatie tussen naburige spins. Het is echter niet mogelijk een voorkeur voor één van beide theorieën uit te spreken, wat betreft hun geldigheid in de omgeving van T_N . Wel kan er nog op worden gewezen, dat

voor hogere temperaturen ($T > T_N$) het paarmodel tot betere uitkomsten leidt voor de susceptibiliteit, wat blijkt uit het zeer nauwkeurig aansluiten van de uitdrukking voor deze grootte aan de exacte reeksontwikkeling, waarvan OPECHOWSKI (1937) en ZEHLER (1950) een aantal termen berekenden (KASTELEIJN en VAN KRANENDONK 1956).

Tenslotte kan voor temperaturen $\ll T_N$ nog de spingolftheorie worden genoemd. Zoals reeds eerder werd vermeld, geeft deze theorie bij het absolute nulpunt dezelfde uitdrukking voor χ_{\perp} als VAN VLECK (1.11). Eveneens wordt gevonden, dat in eerste benadering χ_{\perp} onafhankelijk is van T ; een tweede benadering geeft een geringe daling met stijgende temperatuur. In het algemeen is deze theorie slechts bruikbaar, indien $kT \ll z|J|S$ (KUBO 1952). Er kan nog op worden gewezen, dat de berekening van χ_{\perp} met behulp van de spingolftheorie zelfs bij $T = 0$ niet exact is, omdat de antiferromagnetische grondtoestand niet volledig geordend is, en deze quantummechanische afwijkingen van de volledig geordende toestand met de spingolftheorie niet exact kunnen worden berekend. Een recent overzicht van de spingolftheorie is gepubliceerd door VAN KRANENDONK en VAN VLECK (1958).

HOOFDSTUK II

MEETMETHODE EN EXPERIMENTELE OPSTELLING

PAR. 1. METHODE

Het meten van de susceptibiliteit van de onderzochte stoffen geschiedde volgens de ponderomotorische methode. Zoals bekend, berust deze op het meten van de kracht, op een preparaat uitgeoefend, wanneer deze zich in een inhomogeen magneetveld bevindt.

Is de veldsterkte ter plaatse van het preparaat \mathbf{H} , en is \mathbf{M} het magnetisch moment per volume-eenheid, dan wordt de kracht op het zout gegeven door:

$$K = \int_V (M_x \text{grad } H_x + M_y \text{grad } H_y + M_z \text{grad } H_z) dV.$$

De kracht in verticale richting is dus:

$$K_z = \int_V (M_x \frac{\partial H_x}{\partial z} + M_y \frac{\partial H_y}{\partial z} + M_z \frac{\partial H_z}{\partial z}) dV.$$

Indien men onderstelt dat \mathbf{H} langs de x -as is gericht en dat $\partial H_y / \partial z = \partial H_z / \partial z = 0$ krijgen we:

$$K_z = \int_V M_x \frac{\partial H_x}{\partial z} dV.$$

Bij een klein preparaat vervangen we dit door het gemiddelde over het zout:

$$K_z = M_x V \partial H_x / \partial z = m \sigma_x \partial H_x / \partial z$$

(m = massa, σ = magnetisatie van het zout per gram.)

In het geval dat H_x langs een der magnetische assen van de stof is gericht, en dus $\chi_x = \sigma_x / H_x$, schrijven we dit als:

$$K_z = m \chi_x H_x \partial H_x / \partial z.$$

WOLF (1957) heeft er echter op gewezen, dat verwaarlozing van $\partial H_z / \partial z$ niet altijd verantwoord is. Bij kristallen met een grote anisotropie kan verwaarlozing van deze term in sommige gevallen een oorzaak zijn van vrij grote fouten. Een schatting van de fout in ons geval toonde aan, dat invloed van $M_z \partial H_z / \partial z$ slechts te verwaarlozen is, indien $\chi_z \gg \chi_x$. Indien $\chi_z = 5 \chi_x$ is de fout in de bepaling van χ_x hoogstens 1%. Wij hebben hier echter geen rekening mee gehouden.

De plaats van het zout is dusdanig, dat het zich bevindt in het maximum van $H \partial H / \partial z$, zodat dus kleine onnauwkeurigheden in de juiste positie van het zout een zo gering mogelijke invloed hebben. Bij de gebruikte elektromagneet was dit maximum tamelijk vlak. Een eventuele afwijking uit het maximum van 0,4 mm zou een verandering van ca. 0,5% in de waarde van $H \partial H / \partial z$ ten gevolge hebben. De juiste positie van het preparaat werd voor elke meting bepaald met behulp van een kathetometer, en is op ongeveer 0,2 mm nauwkeurig.

De meting van de op het zout uitgeoefende krachten geschiedde met een balans; hiervan zijn twee verschillende uitvoeringen voor de in dit proefschrift vermelde metingen gebruikt. Deze worden in de beide volgende paragrafen beschreven.

PAR. 2. EERSTE BALANS

Een gedeelte van de metingen werd verricht met de sinds jaren in het laboratorium gebruikte balans. Deze is reeds meermalen beschreven (GORTER e.a. 1933; VAN DEN HANDEL 1940), doch volledigheidshalve, en ook omdat in de loop der jaren enkele verbeteringen zijn aangebracht, volgt hier nog een korte bespreking.

Figuur 2.1 toont deze balans. In een cuvetje van kwarts bevindt zich het te onderzoeken zout, hetzij in poedervorm, hetzij als monokristal. De diameter van de kristalruimte is 5 mm, de hoogte 3 mm; afhankelijk van de susceptibiliteit varieert de vulling van 10 - 100 mg. Bij een meting aan een monokristal wordt dit in het cuvetje vastgezet met een propje watten. Bij kristallen die gemakkelijk vervloeien, zoals $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ en $MnBr_2 \cdot 4H_2O$, wordt bovendien het cuvetje bijgevuld met zuivere paraffine-olie. In de meeste gevallen blijkt het dan mogelijk gedurende geruime tijd het kristal te conserveren. Bovendien heeft deze methode het voordeel dat de bij afkoeling vast ge-

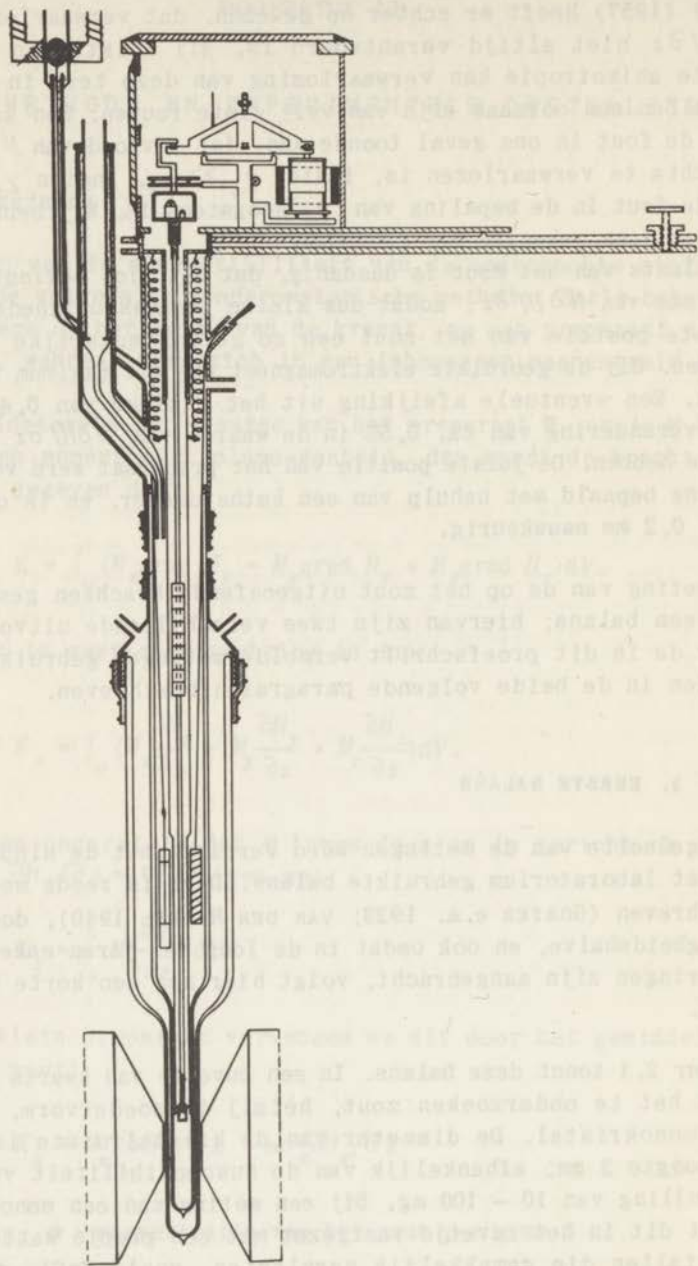


FIG. 2.1

worden olie draaiing van anisotrope kristallen in een magnetisch veld voorkomt. Het cuvetje wordt door middel van een platina pennetje bevestigd aan een kwartsstaaf (lengte ongeveer 70 cm). Door middel van een opgekit schroefstukje is deze staaf aan de onderzijde van de schaal geschroefd, die aan de ene zijde van het juk van de balans hangt. Aan de andere zijde van het juk hangt een spoel, die in verticale richting kan bewegen in een vaste spoel.

De bewegende spoel bestaat uit twee tegengesteld gewikkelde delen, zodat het veld van de elektromagneet geen kracht op deze spoel kan uitoefenen, daar men kan aannemen, dat de verandering van $\partial H / \partial z$ ter plaatse mag worden verwaarloosd, hetgeen experimenteel wordt bevestigd. Beide spoelen zijn in serie geschakeld, zodat de kracht, die de beide spoelen op elkaar uitoefenen evenredig is met het kwadraat van de stroomsterkte. De evenredigheidsfactor wordt bepaald door een gewichtje op de schaal van de balans te plaatsen en deze bekende kracht te compenseren met een stroomverandering door de spoelen. Hij bedraagt ongeveer $0,01 \text{ dyne/mA}^2$. Een stroomverandering van 10 naar 11 mA correspondeert dus met een kracht van 0,2 dyne; van 100 naar 101 mA met 2 dyne. De stroom door de spoelen wordt afgelezen op een Weston-milliampèremeter, die voorzien is van verschillende shunts met meetgebieden van 75 mA tot 1,5 A. Steeds wordt een zo klein mogelijke shunt gebruikt. De afleesfout van deze meter kan bij volle uitslag $1/3000$ bedragen. Het blijkt dat, indien een gunstige shunt is gekozen, de onzekerheid in $\Delta(i^2)$ tengevolge van de afleesonauwkeurigheid ongeveer 2% bedraagt.

De nulstand van de balans, die correspondeert met de juiste positie van het zout in het magnetische veld, wordt waargenomen door op het juk een spiegeltje te monteren, dat een lichtbundel reflecteert op een dubbel foto-element met een doorsnede van 35 mm. Dit is verbonden met een lichtvlekgalvanometer (zie

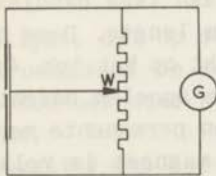


FIG. 2.2

fig. 2.2). Door het foto-element te verschuiven of het contact W te verplaatsen wordt bij de juiste hoogte van het cuvetje de uitslag van de galvanometer nul gemaakt.

In de meeste gevallen blijkt het noodzakelijk onderaan het cuvetje een platte veer aan te brengen om te voorkomen dat dit door zijwaartse krachten weggetrokken zou worden; zie figuur 2.3. Deze veer A wordt gesneden uit fosforbronsplaat

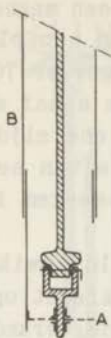


FIG. 2.3

van 0,06 mm dikte en geëtsd in salpeterzuur om de stijfheid in axiale richting te verminderen. Bij metingen in vloeibare stikstof, ethyleen e.d. wordt bovendien de buis B gesloten met een glazen buisje, waaraan een platina busje is gelast, dat aan de buis B wordt gesoldeerd. Dit geschiedt, omdat bij deze metingen het cuvetje niet in rechtstreeks contact met de vloeistof mag komen wegens de optredende onregelmatigheden bij het koken en om invloed van sporen zuurstof in de stikstof uit te sluiten.

De hierboven beschreven balans bleek in de loop van de tijd verschillende bezwaren te hebben. De constructie van het juk met messen en pannen bracht mede, dat de balans zeer gevoelig was voor mechanische stoten, die tijdens de metingen niet geheel te vermijden zijn. Hierdoor veranderde dan de positie van het schaal-tje t.o.v. het juk enigszins, waardoor aan de nauwkeurigheid en de reproduceerbaarheid van de metingen schade werd gedaan. Een andere balans is daarom ontworpen, waarbij is getracht deze gevoeligheid voor stoten te verminderen en de balans als geheel minder kwetsbaar te maken bij het noodzakelijke transport naar de heliumliquefactor.

PAR. 3. TWEEDE BALANS

Bij de constructie van deze balans werd er van uit gegaan dat er geen delen mochten voorkomen waarvan de onderlinge positie niet duidelijk was bepaald. Er werd daarom afgezien van een constructie met messen en pannen. Het juk van de balans - een messing staafje van 12 cm lengte - is opgehangen aan twee bandjes van beryllium-koper van 0,03 mm dikte en 15 mm lengte. Deze beide bandjes zijn bevestigd aan een asje loodrecht op het juk. Op dit asje zijn ter weerszijden van het juk twee spoelen bevestigd, die zich ieder bevinden in het veld van een permanente magneet van ticonal. Elke spoel met bijbehorende magneet is volkomen analoog aan het draaispoelsysteem van een gelijkstroommeter (fig. 2.4). De beide spoelen zijn tegengesteld gewikkeld en de beide magneten zijn tegengesteld geplaatst, zodat bij stroomdoorgang een gelijkgericht koppel wordt uitgeoefend op het juk.

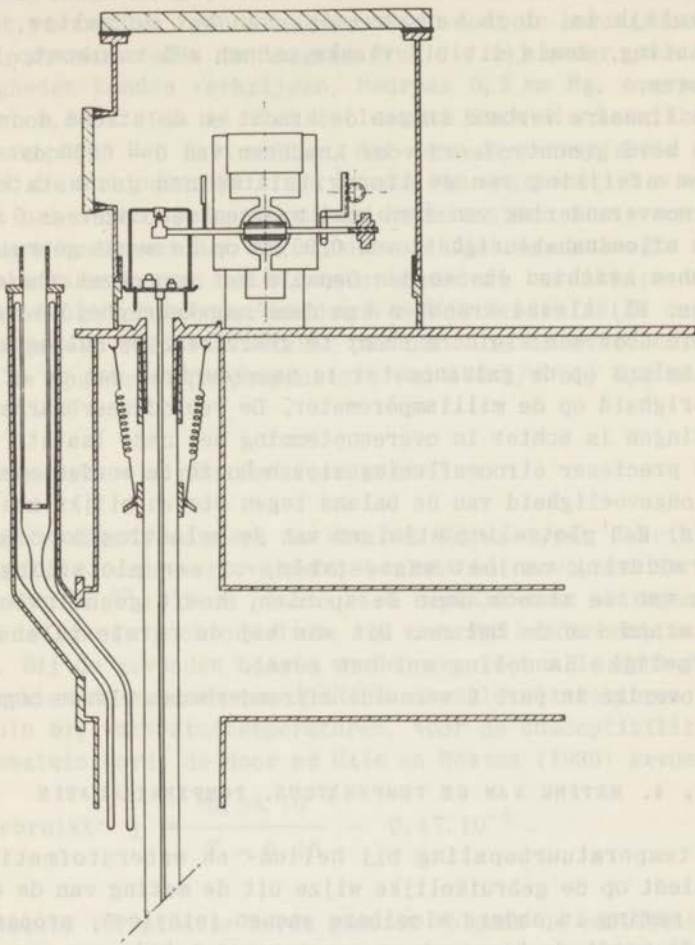


FIG. 2.4

Het blijkt, dat op deze manier de invloed van het veld van de elektromagneet op de spoelen volkomen is te elimineren. De stroomtoevoer naar de spoelen geschiedt door de beide torsiebandjes.

De ophanging van het schaalpje met de kwartsstaaf geschiedt op de volgende wijze: in plaats van een mes is ter weerszijden van het juk een saffier geplaatst. Beide saffieren dragen het schaalpje in een kegelvormige, respectievelijk wigvormige pan van agaat. De bewegingsmogelijkheid van het schaalpje is hier-

door volkomen vrij om een as loodrecht op het juk, zoals noodzakelijk is, doch verschuiving van het schaal-tje, of zelfs draaiing, zoals dit bij vlakke pannen wel voorkomt, is uitgesloten.

Het lineaire verband tussen de kracht en de stroom door de spoelen werd gecontroleerd voor krachten van 0 - 6000 dyne. Er kon geen afwijking van de lineariteit worden geconstateerd. Een stroomverandering van 1 mA komt overeen met ongeveer 6 dyne. Met een afleesnauwkeurigheid van 0,05 mA op de meest gebruikte shunt kunnen krachten dus worden bepaald met een onzekerheid van 0,6 dyne. Bij kleine krachten kan deze nauwkeurigheid worden opgevoerd door een kleinere shunt te gebruiken. De nulinstelling van de balans op de galvanometer is nauwkeuriger dan de afleesnauwkeurigheid op de milliampèremeter. De reproduceerbaarheid van de metingen is echter in overeenstemming met deze laatste, zodat op een precieser stroomaflezing niet behoeft te worden overgegaan. De ongevoeligheid van de balans tegen stoten blijkt zeer goed te zijn. Een plotseling wijzigen van de belasting door een snelle verandering van het magneetveld, of een plotselinge variatie van de stroom door de spoelen, heeft geen invloed op de nulstand van de balans. Dit was bij de eerste balans bij een dergelijke handeling wel het geval.

De overige in par. 2 vermelde bijzonderheden bleven ongewijzigd.

PAR. 4. METING VAN DE TEMPERATUUR. POMPINSTALLATIE

De temperatuurbepaling bij helium- en waterstofmetingen geschiedt op de gebruikelijke wijze uit de meting van de dampdruk. Bij meting in andere vloeibare gassen (ethyleen, propaan, stikstof) wordt de temperatuur gemeten met behulp van een platina-weerstandsthermometer (weerstand bij kamertemperatuur circa 30 ohm) die nabij het zout is aangebracht. Tengevolge van de optredende onregelmatigheden bij het koken van deze vloeistoffen is, zoals bekend, de bepaling van de temperatuur uit de dampdruk minder geschikt.

De laagste druk die boven het vloeibare helium kon worden bereikt met een van de centrale pompen van het laboratorium bedroeg ongeveer 2 mm kwikdruk ($1,4^{\circ}\text{K}$). Daar het antiferromagnetische overgangspunt van gehydrateerd mangaanchloride slechts weinig daarboven ligt ($1,6^{\circ}\text{K}$), dienden lagere drukken te kunnen worden verkregen. Hiervoor wordt een Edwards' Booster pomp, type 9B3, gebruikt, die door middel van een buis van 100 mm doorsnede wordt verbonden met de cryostaat. Het laatste gedeelte,

dat aansluit aan de cryostaatkap, heeft een middellijn van 70 mm. Het voorvacuum voor deze pomp wordt door de bovengenoemde centrale pomp verschaft. De laagste druk die wij onder gunstige omstandigheden konden verkrijgen, bedroeg 0,2 mm Hg, overeenkomend met 1,05°K. Dit is niet de laagste druk die bereikbaar is met deze pomp. Het feit echter, dat door de aanwezigheid van de magneet de verbindingsbuis een lengte van ongeveer 1,5 m moet hebben en het feit dat de gebruikte cryostaat een niet-verzilverde staart heeft met het oog op de mogelijkheid de hoogte van het preparaat te kunnen meten, beïnvloeden de bereikbare druk ongunstig. De geschatte verdamping van het helium in de cryostaat - ongeveer 0,15 l vloeistof per uur - is in overeenstemming met de opgegeven pompcapaciteit van 100 l/s bij 0,2 mm.

PAR. 5. BEPALING VAN DE HULPGROOTHEDEN

De gebruikte elektromagneet is van het Weiss-type, fabrikaat Oerlikon. Zoals reeds werd vermeld, bevindt het zout zich in het maximum van $H\partial H/\partial z$. Deze plaats werd bepaald door metingen te doen met de ijkstof, chromaluin, op verschillende hoogten in het veld. Bij de gevonden hoogte worden dan voor alle gebruikte stroomsterkten de waarden van $H\partial H/\partial z$ bepaald uit metingen met chromaluin bij waterstoftemperaturen. Voor de susceptibiliteit van chromaluin wordt de door DE HAAS en GORTER (1930) gevonden

$$\text{waarde gebruikt: } \chi = \frac{36,58 \cdot 10^{-4}}{T - 0,16} - 0,47 \cdot 10^{-6} .$$

De veldsterkte ter plaatse wordt gemeten volgens de ballistische methode met een klein spoeltje dat ongeveer dezelfde grootte heeft als het preparaat, en dat in het veld wordt omgeklapt.

Om de absolute waarde van de susceptibiliteit te kunnen berekenen, moet verder het verband tussen de stroomsterkte door de balans en de kracht bekend zijn. Deze wordt bepaald met een bekend gewichtje. De Weston ampèremeter wordt geijkt met behulp van een compensatiebank, een normaal-element en een normaal-weerstand.

Hoewel de reproduceerbaarheid van de metingen over het algemeen goed was, en ook de gevonden waarden met verschillende kristallen van eenzelfde zout gevonden, i.h.a. binnen 1% met elkaar overeenstemden, kan deze nauwkeurigheid voor de absolute waarden van de susceptibiliteiten niet worden verwacht. Fouten van ongeveer 2% zijn hier zeer wel mogelijk.

HOOFDSTUK III

DE RESULTATEN VAN DE METINGEN

III A. KOPERCHLORIDE

PAR. 1. VROEGERE METINGEN

Het eerste antiferromagnetische zout waaraan uitvoerige susceptibiliteitsmetingen zijn verricht, is koperchloride ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), dat een orthorombische eenheidscel heeft en mede hierdoor, in tegenstelling tot de later te bespreken mangaanzouten, het voordeel heeft een overzichtelijke kristalstructuur te hebben. POULIS en HARDEMAN (1952a, b) vonden bij hun metingen van de kernresonantie aan dit zout aanwijzingen voor een antiferromagnetisch gedrag in het heliumgebied. Later werd door hen de overgangstemperatuur bepaald op $4,33^\circ\text{K}$ (POULIS 1952, POULIS en HARDEMAN 1953). De bepalingen van de susceptibiliteit, die naar aanleiding van deze metingen zijn uitgevoerd, zijn beschreven door VAN DEN HANDEL, GIJSMAN en POULIS (1952) en de resultaten zijn later nogmaals besproken in het artikel van POULIS en GORTER in 'Progress in Low Temperature Physics', deel I (1955). Intussen had FRIEDBERG (1952) de soortelijke warmte van koperchloride gemeten en vond hierin een maximum bij $4,31^\circ\text{K}$. Omdat het koperchloride nog altijd het meest geschikte uitgangspunt is voor een bespreking van het verloop van de susceptibiliteiten (magnetisaties) van een antiferromagnetisch kristal, herhalen wij hier nogmaals kort de voornaamste resultaten zoals die indertijd zijn gevonden.

a. Er treedt een maximum op in de magnetisatie bij constant magneetveld als functie van de temperatuur (fig. 3.1)*). De magnetisatie langs de *a*-as gaat bij dalende temperatuur naar nul en die langs de *b*- en *c*-as bereiken een constante waarde. De grootte van de magnetisatie bij $4,3^\circ\text{K}$ is slechts $2/3$ van de waarde, die volgt uit de wet van Curie-Weiss, bepaald uit metingen bij waterstoftemperaturen en hoger.

b. Indien de veldsterkte een bepaalde waarde overschrijdt,

*) Magnetisaties en susceptibiliteiten worden steeds gegeven in c.g.s.-eenheden per gram zout.

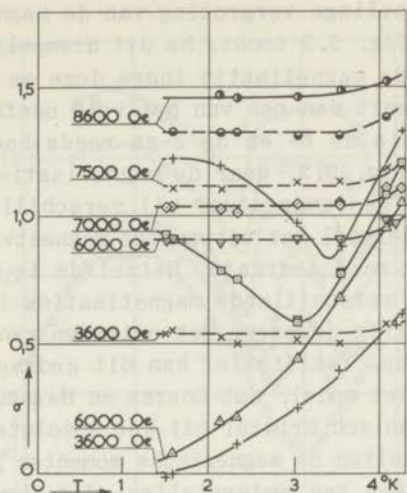


FIG. 3.1

De magnetisatie van koperchloride bij verschillende veldsterkten als functie van de temperatuur.

— a-as; - - - - b-as

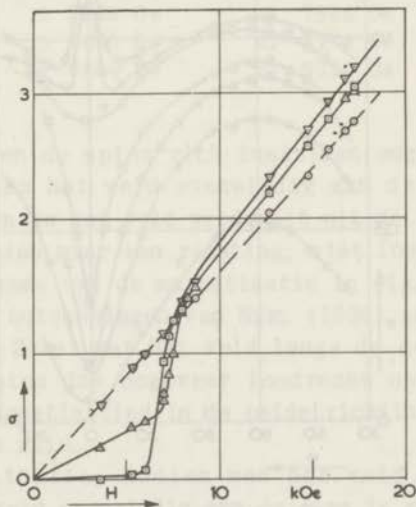


FIG. 3.2

De magnetisatie van koperchloride bij verschillende temperaturen als functie van de veldsterkte.

\square 1,59 $^{\circ}$ K } a-as; \circ 1,59 $^{\circ}$ K b-as
 \triangle 3,02 $^{\circ}$ K }
 ∇ 4,10 $^{\circ}$ K }

treedt een plotselinge vergroting van de magnetisatie langs de a -as op, zoals fig. 3.2 toont. Na dit drempelveld H_d gepasseerd te zijn, wordt de magnetisatie langs deze as evenredig met het veld. De a -as heeft dan een van het veld onafhankelijke susceptibiliteit, zoals de b - en de c -as reeds hadden. Deze sprong blijkt ook uit fig. 3.3, waar de magnetisaties in de veldrichting bij eenzelfde temperatuur bij verschillende veldsterkten zijn uitgezet, terwijl het uitwendige magneetveld in het ab -vlak van het kristal werd gedraaid. Hetzelfde is het geval in fig. 3.4, waar nu de verschillende magnetisaties in de veldrichting in het ac -vlak zijn gegeven. Het optreden van 'plateaus' om de a -as valt hier op. Kwalitatief kan dit gedrag worden verklaard met behulp van het model, dat GORTER en HAANTJES (1952) opstelden voor een rombisch kristal bij het absolute nulpunt: Indien $H < H_d$, zullen de magnetische momenten georiënteerd staan langs de a -as. Men kan onderstellen, dat twee subroosters optreden, die resp. in de $+a$ - en $-a$ -richting zijn gemagnetiseerd.

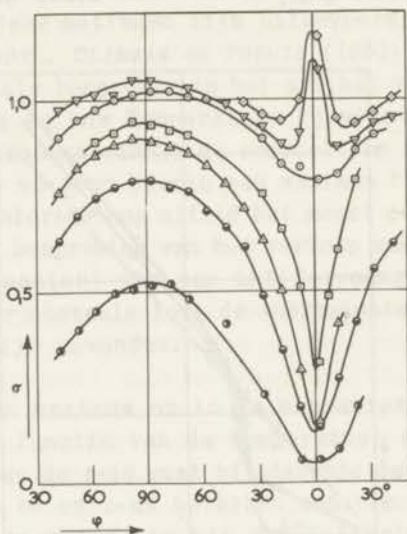


FIG. 3.3

De magnetisatie van koperchloride in het ab -vlak als functie van de hoek tussen het veld en de a -as. $T = 2,1^{\circ}\text{K}$.

- | | |
|-----------|-----------|
| ● 3600 Oe | ○ 7000 Oe |
| ● 5300 Oe | ▽ 7250 Oe |
| △ 6000 Oe | ◇ 7450 Oe |
| □ 5300 Oe | |

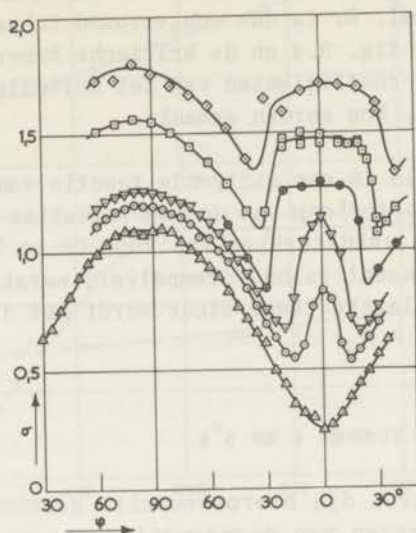


FIG. 3.4

De magnetisatie van koperchloride in het ac -vlak als functie van de hoek tussen het veld en de a -as. $T = 2,1^\circ\text{K}$.

\triangle 5660 Oe	\oplus 7560 Oe
\circ 6640 Oe	\square 8175 Oe
∇ 6880 Oe	\diamond 9225 Oe

Als $H > H_d$, zullen de spins zich instellen ongeveer in de $\pm b$ -richtingen, indien het veld evenwijdig aan de a -as staat gericht. Wanneer men nu het veld wegdraait uit de a -richting, zullen de spins draaien naar een richting, niet loodrecht op \mathbf{H} , wat tot de snelle afname van de magnetisatie in fig. 3.3 leidt. Een vergelijking met berekeningen van NÉEL (1936) gaf een redelijke overeenstemming. Zowel met het veld langs de a -as als langs de b -as staan de spins dus ongeveer loodrecht op het uitwendige veld, zodat de magnetisaties in de beide richtingen ook ongeveer even groot zullen zijn.

Anders is de situatie, indien men het veld in het ac -vlak draait. Als het veld evenwijdig aan de a -as is gericht, staan de spins weer langs de b -as, indien de veldsterkte groter is dan het drempelveld. Draaiing van het veld heeft nu geen invloed op de magnetisatie, daar de magnetisaties der onderroosters voor eerst ongeveer langs de b -as blijven gericht. Het blijkt dat er pas weer een vermindering optreedt, indien het veld kleiner wordt dan het drempelveld, waarvan de grootte, zoals GORTER en

HAANTJES berekenden, afhankelijk is van de richting van het veld t.o.v. het kristal. Er is dus een verband tussen de breedte van de 'plateaus' in fig. 3.4 en de kritische hyperbool (1.14). Een schatting van de coëfficiënten van het moleculaire veld, α_x , α_y en α_z uit (1.13), kon worden gemaakt.

c. Het drempelveld is een stijgende functie van de temperatuur. Dit verklaart het verloop van de magnetisaties langs de a -as in fig. 3.1 voor de veldsterkten van 7000 Oe en 7500 Oe. Komende van het overgangspunt is het drempelveld eerst groter dan deze waarden, en bij lagere temperatuur wordt het drempelveld kleiner, en is dus $H > H_d$.

PAR. 2. METINGEN TUSSEN 4 EN 5°K

Hoewel de metingen, die hierboven zijn geresumeerd, een vrij volledig beeld geven van de magnetisaties van koperchloride langs de kristalassen, ontbraken nog metingen boven het normale kookpunt van helium, 4,2°K, dus juist ter weerszijden van de nêeltemperatuur.

In 1954 zijn daarom nog aanvullende metingen verricht boven 4,2°K, door de cryostaat op overdruk te brengen. In de directe omgeving van T_N blijkt geen maximum in de magnetisatie langs de a - of de b -as op te treden. Er zijn echter aanwijzingen dat dit, wat de a -as betreft, voor 10 kOe bij ongeveer 4,9°K ligt, zoals fig. 3.5 laat zien. Het was niet mogelijk bij nog hogere temperaturen te meten, daar de constructie van cryostaat en balans geen grotere overdrukken dan ca. 1 atm toeliet. Metingen van VAN DER MAREL, VAN DEN BROEK, WASSCHER en GORTER (1955) tonen echter eveneens aan, dat het maximum niet samenvalt met dat der soortelijke warmte en bij ongeveer 5,2°K ligt. Hun metingen geven echter de susceptibiliteit bij $H = 0$; het verschil in ligging kan wellicht worden verklaard door aan te nemen, dat er hier sprake is van een verschuiving van het maximum van de magnetisatie indien H toeneemt. Dat deze verschuiving voor de voorkeursrichting groter is dan voor de richting loodrecht hierop, is dan in overeenstemming met fig. 3.5. De later te bespreken mangaanzouten vertonen deze verschuiving eveneens.

Ter controle werden ook nog waterstofmetingen gedaan, die dezelfde waarden voor χ_a gaven als vroeger. De waarden van χ_a in het heliumgebied sloten niet geheel aan bij de vroegere metingen; die voor χ_b echter wel. Mogelijk zijn kleine structuurverschillen tussen de gebruikte kristallen hiervan de oorzaak.

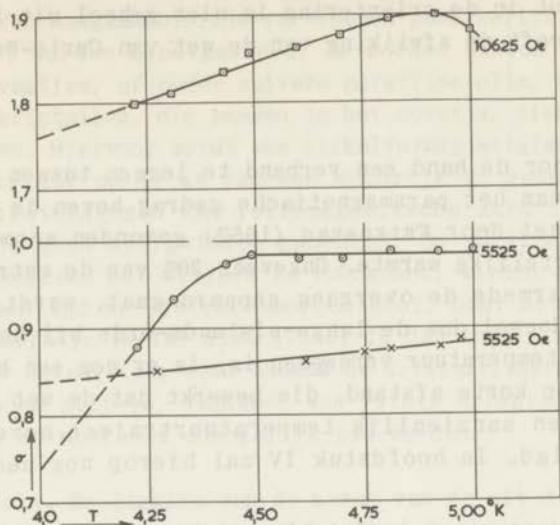


FIG. 3.5

De magnetisatie van koperchloride langs de a - en b -as als functie van de temperatuur boven $4,2^{\circ}\text{K}$. De gestippelde lijnen zijn extrapolaties met hellingen volgens de metingen van 1952.

○ en □ a -as; × b -as

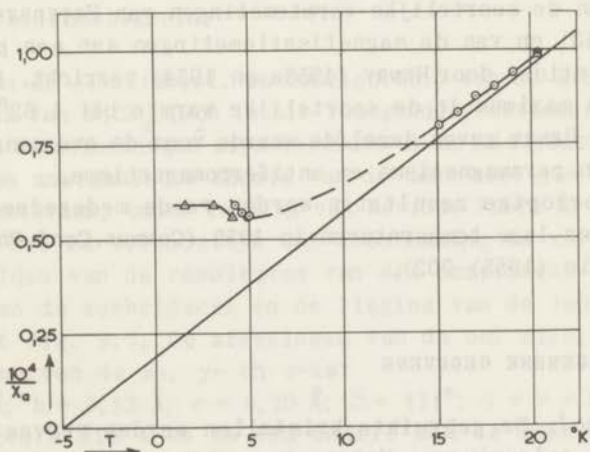


FIG. 3.6

De afwijking van de wet van Curie-Weiss voor de voorkeursrichting (a -as) van koperchloride.

△ metingen 1952 ○ metingen 1954

Ook een fout in de oriëntering is niet geheel uit te sluiten. Fig. 3.6 geeft de afwijking van de wet van Curie-Weiss tussen 0 en 20°K.

Het ligt voor de hand een verband te leggen tussen deze grote afwijking van het paramagnetische gedrag boven de néeltemperatuur en het door FRIEDBERG (1952) gevonden anomale gedrag van de soortelijke warmte. Ongeveer 30% van de entropieverandering, waarmede de overgang gepaard gaat, wordt verkregen boven T_N . Hoewel dus de lange-afstands-orde bij het bereiken van de néeltemperatuur verdwenen is, is er nog een belangrijke koppeling op korte afstand, die bewerkt dat de wet van Curie-Weiss in een aanzienlijk temperatuurtraject boven T_N niet wordt gevolgd. In hoofdstuk IV zal hierop nog nader worden ingegaan.

III B. MANGAANCHLORIDE

PAR. 1. INLEIDING

De magnetisatiemetingen aan $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ zijn uitgevoerd naar aanleiding van de soortelijke-warmtemetingen van FRIEDBERG en WASCHER (1953) en van de magnetisatiemetingen aan een poeder van mangaanchloride, door HENRY (1953a en 1954) verricht. De eersten vonden een maximum in de soortelijke warmte bij 1,62°K; de metingen van HENRY gaven dezelfde waarde voor de overgangstemperatuur tussen paramagnetisme en antiferromagnetisme.

Enkele voorlopige resultaten werden reeds medegedeeld op het Congres voor lage temperaturen in 1955 (Commun. Conf. Phys. basses Temp., Paris (1955) 202).

PAR. 2. ALGEMENE GEGEVENS

a. Materiaal. De gebruikte kristallen werden vervaardigd uit verzadigde oplossingen. Het zout werd betrokken van Brocades-Stheeman & Pharmacia en van Hopkins and Williams in de zuiverst verkrijgbare vorm. Het uitkristalliseren tot monokristallen gaf in het algemeen geen moeilijkheden, mits de temperatuur maar constant werd gehouden.

Kristallen van mangaanchloride vervloeien gemakkelijk, indien ze aan de lucht worden blootgesteld. Ze worden daarom bewaard in afgesloten vaatjes, of onder zuivere paraffine-olie. Het slijpen tot kleine kristallen, die passen in het cuvetje, dient met zorg te geschieden. Hiervoor wordt een cirkelvormig matglazen schijfje gebruikt, dat op de as van een motortje is gemonteerd. Om geen verontreinigingen van ferromagnetische aard te introduceren, wordt geen slijpmiddel gebezigd. Om vervloeien van de kristallen tijdens het slijpen te voorkomen, worden deze voortdurend bevochtigd met tetrachloorkoolstof. Daar het uiteindelijke kristalletje veelal niet groter is dan enkele mm^3 , is dit laatste zeer belangrijk, daar anders de kristalvlakken niet herkenbaar zouden blijven, waardoor een juiste oriëntatie tijdens het slijpen en monteren onmogelijk zou worden.

b. Kristalvorm. De ligging van de assen van de uit de oplossing verkregen kristallen werd bepaald in het Geologisch Instituut te Leiden *). De kristallografische gegevens zijn te vinden in P. GROTH, Chem. Kristallographie I (1906), blz. 245. De kristalstructuur is monoklien-prismatisch; de hoek tussen de *a*- en *c*-as is $99^{\circ}25'$. Daar het *bc*-vlak het duidelijkste vlak van het kristal is, geeft het slijpen van een kristalletje voor metingen in dit vlak geen bijzondere moeilijkheden. Het slijpen evenwijdig aan het *ac*-vlak, loodrecht op de *b*-as, is veel moeilijker. Dat het *bc*-vlak de eerste en tweede voorkeursas bevat, is een gelukkige bijkomstigheid.

c. Bouw van de eenheidscel. De configuratie van de atomen in de eenheidscel van $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is uit röntgendiffractiemetingen bekend. Deze onderzoeken zijn verricht in het laboratorium voor algemene en anorganische chemie van de Gemeentelijke Universiteit te Amsterdam, onder leiding van Mevrouw Prof. Dr C.H. MACGILLAVRY, die zo vriendelijk was toestemming te verlenen tot het vermelden van de resultaten van dit onderzoek.

De vorm van de eenheidscel en de ligging van de ionen hierin blijkt uit fig. 3.7. De afmetingen van de cel zijn, resp. in de richting van de *x*-, *y*- en *z*-as:

$$a = 11,9 \text{ \AA}; b = 9,53 \text{ \AA}; c = 6,20 \text{ \AA}; \beta = 111^{\circ}; \alpha = \gamma = 90^{\circ}.$$

De hier gebruikte *x*-as is een andere dan de door GROTH aldus benoemde. Ionen bevinden zich op de plaatsen: (*x*, *y*, *z*); (-*x*, -*y*, -*z*); ($x+\frac{1}{2}$, $-y+\frac{1}{2}$, *z*) en ($-x+\frac{1}{2}$, $y-\frac{1}{2}$, -*z*), met de onderstaande waarden voor *x*, *y* en *z*.

*) Deze bepalingen werden verricht door de heer A.C. Tobi, geol. drs.

	x	y	z
Mn	0,268	0,328	0,256
Cl _I	0,118	0,133	0,159
Cl _{II}	0,438	0,194	0,534
O _I	0,133	0,457	-0,022
O _{II}	0,134	0,122	0,560
O _{III}	0,195	0,379	0,539
O _{IV}	0,347	0,268	0,00

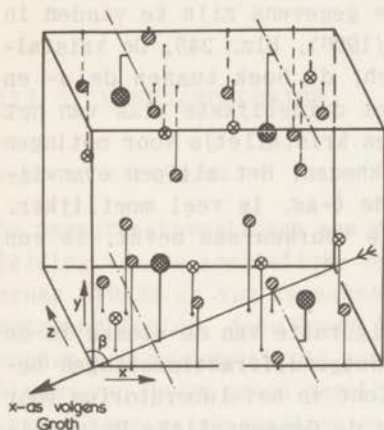


FIG. 3.7

De eenheidscel van $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

- = mangaan
- ⊗ = chloor
- ⊙ = zuurstof

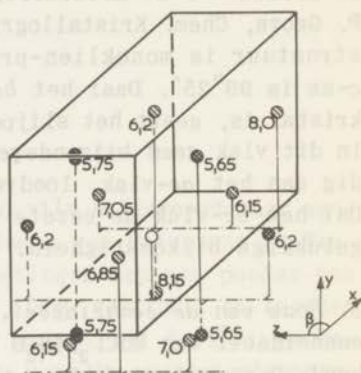


FIG. 3.8

Afstanden tot naburige mangaanionen, gerekend vanaf het niet-gearceerde ion. De dubbelgearceerde ionen liggen met het niet-gearceerde ongeveer in het vlak $x = \frac{1}{4}$.

De afstanden van een mangaanion tot zijn burens kunnen uit deze coördinaten worden berekend. In fig. 3.8 zijn de afstanden van het ion (0,268; 0,328; 0,256) tot enkele omringende ionen aan-

gegeven. De figuren 3.9 geven tenslotte enkele afbeeldingen van het rooster van de mangaanionen.

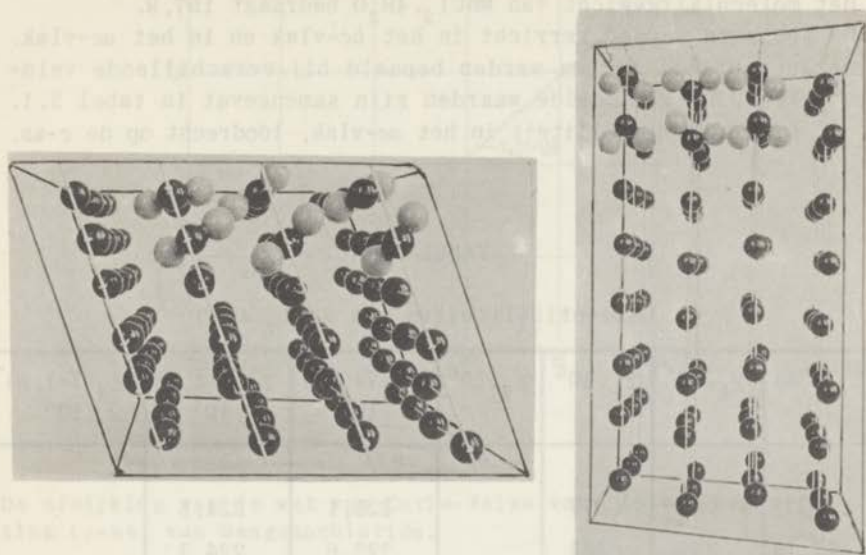


FIG. 3.9

Het rooster van de mangaanionen in $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. De lichte bollen zijn chloorionen.

- a: doorsnede // xz -vlak
- b: doorsnede // xy -vlak

PAR. 3. METINGEN BOVEN 14°K

Als regel was de eerste meting aan een kristal er een bij een zo laag mogelijke temperatuur in het heliumgebied, om de ligging van de kristalassen te bepalen. Het verschil in susceptibiliteit is immers daar zeer aanzienlijk, omdat de voorkeursas beneden T_N met een zeer kleine susceptibiliteit correspondeert.

In de richting van de beide aldus gevonden assen werden dan metingen verricht bij waterstof- en stikstoftemperaturen en bij kamertemperatuur. De diamagnetische susceptibiliteit werd berekend uit door SELWOOD (Magnetochemistry) opgegeven waarden: $\text{Cl}^- = -23,4 \cdot 10^{-6}$ per mol; $\text{H}_2\text{O} = -0,70 \cdot 10^{-6}$ per gram, en uit de door JAGANNADHAM (1950) berekende waarde voor $\text{Mn}^{++} = -20,7 \cdot 10^{-6}$ per mol, met als resultaat: $\chi_{\text{dia}} = -0,60 \cdot 10^{-6}$ per gram. Alleen de susceptibiliteit bij kamertemperatuur werd hiermede gecorri-

geerd, daar bij andere temperaturen deze correctie van geen betekenis is.

Het moleculairgewicht van $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bedraagt 197,9.

De metingen werden verricht in het bc -vlak en in het ac -vlak. De susceptibiliteiten werden bepaald bij verschillende veldsterkten. De gemiddelde waarden zijn samengevat in tabel 3.1. χ_3 is de susceptibiliteit in het ac -vlak, loodrecht op de c -as.

TABEL 3.1

Susceptibiliteiten van $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$T(^{\circ}\text{K})$	$\chi_b \cdot 10^6$	$\chi_c \cdot 10^6$	$\chi_3 \cdot 10^6$	$\chi_b(T+2,4) \cdot 10^4$	$\chi_c(T+1,5) \cdot 10^4$	$\chi_3(T+1,8) \cdot 10^4$
290	77	77		225,1	224,5	
77,75	279	283		223,6	224,3	
67,48	317	323		221,5	222,8	
20,42	982	1014	1003	223,9	222,1	222,7
17,85	1093	1144		221,3	221,4	
15,42	1254	1324		223,2	223,7	
14,99		1335	1330		220,2	223,5

De waarden van θ werden met de methode der kleinste kwadraten uit deze metingen bepaald. Het verloop van $1/\chi - T$ blijkt uit fig. 3.10. Een wet van Curie-Weiss wordt dus gevolgd tot in het waterstofgebied, en de afwijking van deze wet bij de néeltemperatuur is maar gering.

De gevonden waarden van $\chi(T - \theta)$ voor de waterstof- en stikstofmetingen en voor de drie richtingen gemiddeld, levert ons: $(222,6 \pm 1,2)10^{-4}$. Hieruit volgt voor het magnetisch moment van het Mn^{++} -ion: $5,94 \beta$, wat binnen de meetnauwkeurigheid gelijk is aan de 'spin-only'-waarde voor $S = 5/2$, n.l. $5,92 \beta$.

Uit de tabel blijkt dat voor de verschillende richtingen geen anisotropie in de μ -waarde optreedt, in overeenstemming met het feit, dat het grondniveau een S -term is.

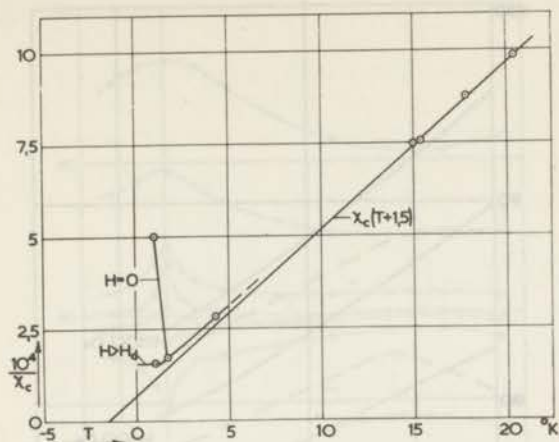


FIG. 3.10

De afwijking van de wet van Curie-Weiss voor de voorkeursrichting (*c*-as) van mangaanchloride.

PAR. 4. METINGEN IN VLOEIBAAR HELIUM

De resultaten van de metingen in het heliumgebied zijn samengevat in de figuren 3.11, 3.12 en 3.13. Beschouwen we fig. 3.11, dan zien we hierin al direct het verloop, dat kenmerkend is voor een antiferromagneticum. De magnetisatie langs een der assen wordt constant als T afneemt; die in de andere richting gaat naar nul. De positie der beide assen werd tevoren bepaald uit een draaidiagram, zoals fig. 3.12 dit geeft voor $1,02^{\circ}\text{K}$.

a. Met de voorkeursrichting van het kristal blijkt de *c*-as te corresponderen. De loodrecht hierop staande *a*s is dus de *b*-as. Dit resultaat is in overeenstemming met dat van DANIELS en LE BLANC (1958), die uit de anisotropie van γ -straling, uitgezonden door $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dat radioactief ^{54}Mn bevat, tot dezelfde voorkeursrichting concludeerden.

b. Uit fig. 3.11 valt verder af te leiden, dat het drempelveld H_d tussen 7000 en 7800 Oe moet liggen, en voorts, dat de afhankelijkheid van H_d van de temperatuur aanzienlijk kleiner is dan bij koperchloride. Een vorm van de σ - T -kromme als die voor 7000 Oe in fig. 3.1 ontbreekt hier.

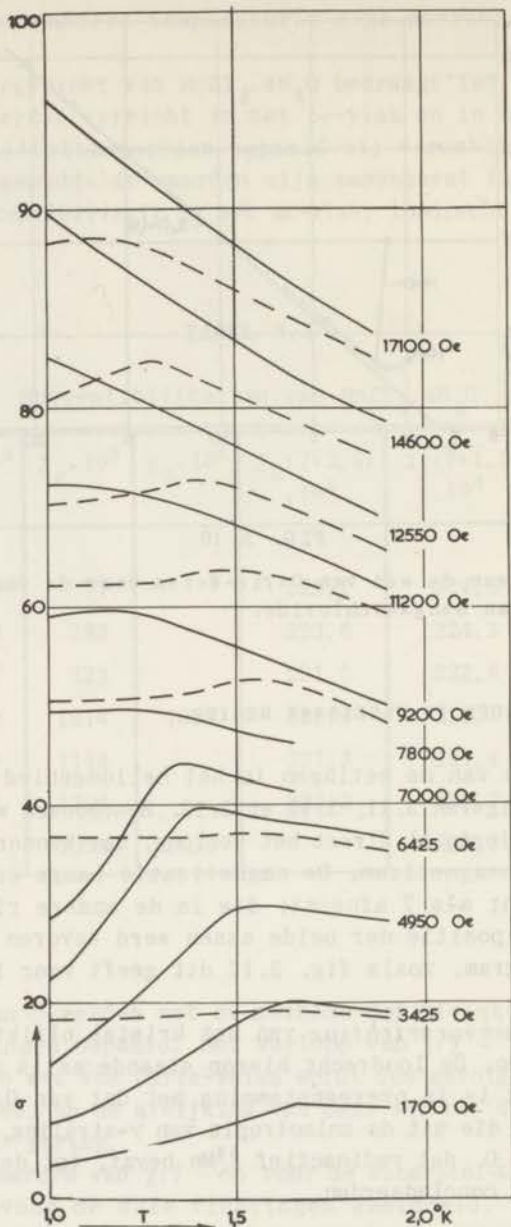


FIG. 3.11

De magnetisatie van mangaanchloride bij verschillende veldsterkten als functie van de temperatuur.

————— *c*-as; - - - - - *b*-as

De meetpunten zijn duidelijkheidshalve niet getekend.

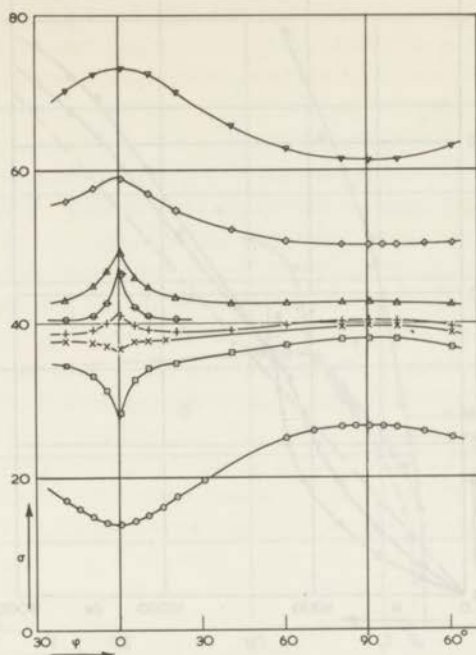


FIG. 3.12

De magnetisatie van mangaanchloride in het bc -vlak als functie van de hoek tussen het veld en de c -as. $T = 1,02^{\circ}\text{K}$.

- | | | | |
|---|---------|---|----------|
| ○ | 4950 Oe | ⊖ | 7550 Oe |
| □ | 7000 Oe | △ | 7800 Oe |
| × | 7250 Oe | ◇ | 9200 Oe |
| + | 7400 Oe | ▽ | 11200 Oe |

Een andere methode om het drempelveld waar te nemen levert ons het in fig. 3.12 getekende draaidiagram. Hier is bij 7400 Oe het 'omklappen' van de spins reeds te zien, indien H langs de c -as staat, doch het criterium om de juiste waarde te bepalen, ontbreekt. Evenmin blijkt dit uit fig. 3.13, waar de snelle toename van de magnetisatie langs de c -as in een vrij breed interval van de veldsterkte plaats vindt, hoewel hier een overgang van de eerste orde optreedt. Nauwkeuriger informatie over de waarde van H_d is hier dus niet te vinden.

We willen er nog op wijzen, dat ook de in fig. 3.13 gegeven kromme voor $1,4^{\circ}\text{K}$ bij 6000 Oe een stijging vertoont; dit zou kunnen duiden op de aanwezigheid van een drempelveld, dus een a - b -overgang, doch evenzeer op een continue a - p -overgang (vgl. de figuren 1.4 resp. 1.5).

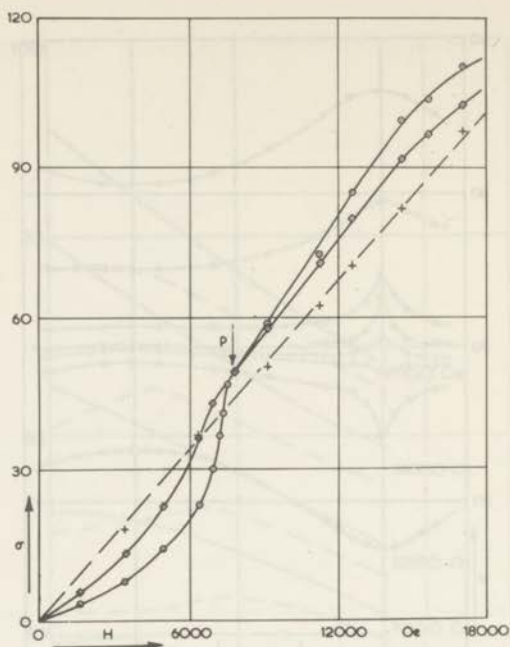


FIG. 3.13

Het verloop van de magnetisatie van mangaanchloride als functie van de veldsterkte bij verschillende temperaturen.

○ 1.02°K c-as + 1.02°K b-as
 □ 1.40°K
 P = drempelveld volgens Poulis bij 1.02°K

POULIS *) heeft in 1956 echter aan een van onze kristallen metingen met behulp van magnetische kernresonantie verricht. Het uitwendige veld was hierbij langs de c-as gericht. Bij deze metingen kon niet alleen de overgang van antiferromagnetisme naar paramagnetisme worden bepaald uit het verdwijnen van de antiferromagnetische kernresonantielijne, doch ook is het drempelveld te localiseren wegens het optreden van elektronenresonantie bij lage frequenties, indien $H = H_d$. Men zie bijv. POULIS en HARDEMAN 1954; HARDEMAN en POULIS 1955. Uit deze metingen blijkt een geringe afhankelijkheid van H_d van de temperatuur: $T = 1,039^\circ\text{K}$: $H_d = 7870$ Oe; $T = 1,121^\circ\text{K}$: $H_d = 7912$ Oe; $T = 1,212^\circ\text{K}$: $H_d = 7969$ Oe. Zijn waarde bij $1,02^\circ\text{K}$ correspondeert met de door P aangeduide veldsterkte in figuur 3.13.

*) Dr. Ir. N.J. POULIS was zo vriendelijk, deze niet gepubliceerde metingen ter beschikking te stellen.

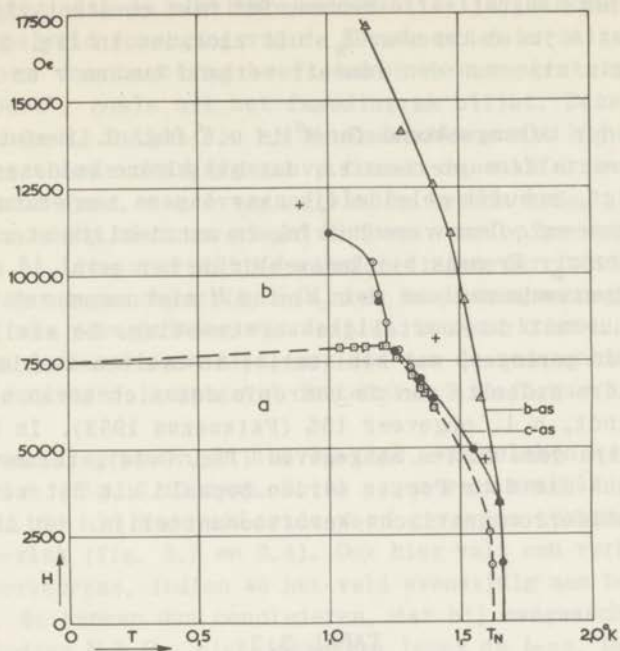


FIG. 3.14

Fasediagram van mangaanchloride

- maxima van de magnetisaties langs de *c*-as
- △ maxima van de magnetisaties langs de *b*-as
- elektronenresonantie (Poullis)
- overgang van antiferro- naar paramagnetisme (Poullis)
- + maxima in de soortelijke warmte (Hartmans)

In de terminologie van de fasediagrammen van GORTER en MEVROUW VAN PESKI vormt het drempelveld de scheiding tussen de *a*- en de *b*-fase. In figuur 3.14 zijn de waarden van H_d zoals die door POULLIS zijn bepaald, in de linker tak ingetekend.

c. Bij nauwkeurige beschouwing van fig. 3.13 valt het op, dat de lijn van de magnetisatie langs de *c*-as voor $1,02^\circ\text{K}$, voorbij het punt P, niet door de oorsprong gaat. Dit zou in tegenspraak zijn met de verwachting, dat de susceptibiliteit in de *b*-toestand constant is. Inderdaad zou dit het geval zijn, indien de magnetisatie (susceptibiliteit) het ideale gedrag volgens fig. 1.1 zou hebben. Uit fig. 3.11 blijkt echter, dat bij $1,02^\circ\text{K}$ alleen voor 7800 Oe de susceptibiliteit onafhankelijk van de temperatuur is geworden en dat dus de andere veldsterkten een

(nog) te hoge magnetisatie hebben. Dit niet constant zijn van de magnetisatie juist beneden T_N , uit zich dus in fig. 3.13 door het afwezig zijn van een lineair verband tussen σ en H .

d. Een ander belangwekkend facet is uit fig. 3.11 af te lezen. Het *maximum in de magnetisaties*, dat bij kleine veldsterkten bij 1,66°K ligt, schuift geleidelijk naar lagere temperaturen, indien H toeneemt. Deze verschuiving is aanzienlijk sterker voor σ_c dan voor σ_b . Evenals bij koperchloride het geval is, valt ook hier het genoemde maximum voor kleine H niet samen met de néeltemperatuur uit de soortelijke-warmtemeting. De afwijking is hier echter geringer, wat kwalitatief in overeenstemming is met het kleinere gedeelte van de entropie dat zich boven het néelpunt bevindt, n.l. ongeveer 15% (FRIEDBERG 1953). In het H - T -diagram zijn deze maxima aangegeven (fig. 3.14), tezamen met de H - T -waarden die door POULIS werden bepaald uit het verdwijnen van de antiferromagnetische kernresonantielij. Het is echter

TABEL 3.2

top magnetisatiekrommen (°K)			T_N (°K) uit kernresonantie	
H (Oe)	c -as	b -as	H (Oe)	c -as
1700	1,66	1,66	1645	1,62
3425	1,65	1,65	2586	1,61
4950	1,55		6135	1,40
6425	1,40	1,57	7294	1,31
7000	1,35		7813	1,27
7800	1,25		8603	1,22
9200	1,18 ₅	1,53	9409	1,19
11175	1,00	1,47	10371	1,17
12550		1,40	T_N uit soortelijke warmte (poeder)	
14575		1,28	4,77 kOe	1,59
17100		1,15	8,14	1,41
			12,0	0,88

merkwaardig, dat de elektronenresonantielij, die door hem als een drempelveld (overgang van de eerste orde) wordt geïnterpreteerd, een voortzetting heeft boven de temperatuur van het 'tripelpunt', zoals uit het fasediagram blijkt. Deze lijn was waar te nemen, indien $T < 1,4^{\circ}\text{K}$. Daarboven smelt hij samen met de bovengenoemde overgangscurve tussen de antiferro- en paramagnetische fase, een overgang van de tweede orde.

Tenslotte mogen niet onvermeld blijven voorlopige metingen van HARTMANS *), die soortelijke-warmtemetingen verrichtte aan een poeder van mangaanchloride, dat zich in een magneetveld bevond. Hij vond een verschuiving van de piek in deze kromme. De resultaten van deze metingen zijn, met die van de resonantie- en magnetisatiemetingen, samengevat in tabel 3.2 en figuur 3.14.

e. De draaidiagrammen in het bc -vlak, vergeleken met die uit het ac -vlak (fig. 3.12 resp. 3.15) geven weer eenzelfde verschil als eertijds bij koperchloride werd gevonden tussen het ab -, resp. bc -vlak (fig. 3.3 en 3.4). Ook hier valt een verbreding op om de voorkeursas, indien we het veld evenwijdig aan het ac -vlak draaien. We kunnen dus concluderen, dat bij mangaanchloride de spins, indien $H > H_d$, zich instellen langs de b -as. De magnetisatie is nu onafhankelijk van de hoek, die \mathbf{H} maakt met de c -as en blijft dus constant totdat bij een zekere hoek, die bij koperchloride werd bepaald door een kritische hyperbool (1.14), de spins zich weer langs de c -as richten.

Er schijnen blijkens fig. 3.15 aanwijzingen te zijn, dat de magnetische assen zich iets draaien als het veld stijgt. De a - en de c -as staan niet loodrecht op elkaar en men zou kunnen veronderstellen dat de spins, indien het zout de overgang naar het paramagnetisme nadert - wat hier volgens fig. 3.14 bij ongeveer 11 kOe plaats vindt - niet langer aan de c -as zijn gebonden, doch bijvoorbeeld aan een richting loodrecht op de a -as. Hierover zijn echter geen verdere gegevens beschikbaar. Het is bovendien zeer moeilijk om na de montage van het kristal in het cuvetje de richtingen van de beide assen nog precies te kennen. Ook is een keer aan de hand van draaidiagrammen nagegaan (bij mangaanbromide) of de ligging van de assen verandert met de temperatuur. Een kleine verschuiving leek op te treden, doch was - indien reëel - slechts van de orde van 5° tussen $4,2$ en $1,0^{\circ}\text{K}$. Enkele numerieke gegevens van de heliummetingen zijn vermeld in tabel 3.3.

*) Wij zijn hem erkentelijk voor zijn medewerking om deze resultaten reeds te kunnen vermelden.

TABEL 3.3

T ($^{\circ}\text{K}$)	$\chi_b \cdot 10^4$	$\chi_c \cdot 10^4$	$\chi_3 \cdot 10^4$
4,23	33,6	35,4	33,6
1,66	56,0	58,6	56,0
1,02	55,0	63,5 ^{*)} 20,0 ^{**)}	55,0

*) $H > H_d$
 **) $(\partial\sigma / \partial H)_{H=0}$

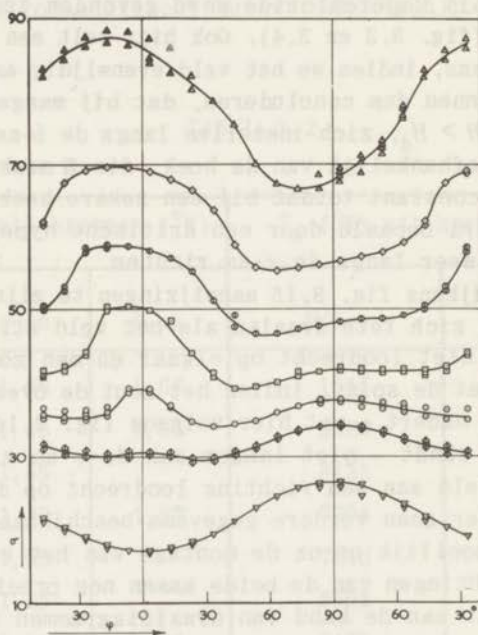


FIG. 3.15

De magnetisatie van mangaanchloride in het ac -vlak als functie van de hoek tussen het veld en de c -as. $T = 1,11^{\circ}\text{K}$.

- ∇ 4900 Oe
- \diamond 6700 Oe
- \circ 7250 Oe
- \square 8100 Oe
- \circ 9200 Oe
- \diamond 10200 Oe
- \triangle 12550 Oe

De waarden die volgen uit de wet van Curie-Weiss, die in par. 2 is gegeven, zijn:

$$\text{bij } 4,23^{\circ}\text{K:} \quad \chi_b = 34,1 \cdot 10^{-4} \quad \chi_c = 39,5 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{bij } 1,66^{\circ}\text{K:} \quad \chi_b = 55,7 \cdot 10^{-4} \quad \chi_c = 71,5 \cdot 10^{-4}$$

Blijkbaar treedt afwijking van de genoemde wet hoofdzakelijk voor de waarden van de *c*-as op (fig. 3.10). Voor deze as bedraagt de afwijking bij $4,23^{\circ}\text{K}$ 9,5% en bij $1,66^{\circ}\text{K}$ 18%. Eenzelfde gedrag is ook gevonden bij mangaanbromide (zie aldaar, par. 3).

III C. MANGAANBROMIDE

PAR. 1. INLEIDING

De bij mangaanchloride in par. 1 en 2a beschreven bijzonderheden zijn ook hier van toepassing. HENRY (1953b, 1954) vond een overgangstemperatuur van $2,2^{\circ}\text{K}$. Soortelijke-warmtemetingen zijn verricht door KAPADNIS (1956); de top van de kromme ligt bij $2,136^{\circ}\text{K}$.

$\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is isomorf met $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; de hoek $\beta = 99^{\circ}6'$. Gegevens uit röntgendiffractiemetingen zijn niet bekend, maar men mag wel aannemen, dat deze niet aanzienlijk zullen afwijken van die van het chloride (mededeling van Prof. Dr C.H. MacGillavry aan Prof. Gorter.

PAR. 2. METINGEN BOVEN 14°K

Bepalingen van de susceptibiliteit langs de *b*- en de *c*-as werden verricht bij temperaturen van vloeibare waterstof, stikstof en ethyleen en bij kamertemperatuur. De diamagnetische susceptibiliteit werd berekend als bij mangaanchloride met een waarde voor Br^- van $-34,6 \cdot 10^{-6}$ per mol, met als uitkomst: $\chi_{\text{dia}} = -0,50 \cdot 10^{-6}$ per gram.

Het moleculairgewicht bedraagt 286,8.

Tabel 3.4 geeft de gevonden waarden van de verschillende susceptibiliteiten.

De grafiek van $1/\chi - T$ (fig. 3.16) laat zien, dat de afwijking bij de néeltemperatuur niet groot is.

TABEL 3.4

Susceptibiliteiten van $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$T(^{\circ}\text{K})$	$\chi_b \cdot 10^6$	$\chi_c \cdot 10^6$	$\chi_b(T+2,5)10^4$	$\chi_c(T+1,3)10^4$
294,1	51,7	52,0	153,3	153,6
169,5	90,0	89,8	154,8	153,4
77,50	196,0	196,5	156,6	154,8
64,95		229,7		152,2
20,45	669	702	153,5	152,7
18,20	735	781	152,1	152,3
15,40	853	917	152,7	153,1

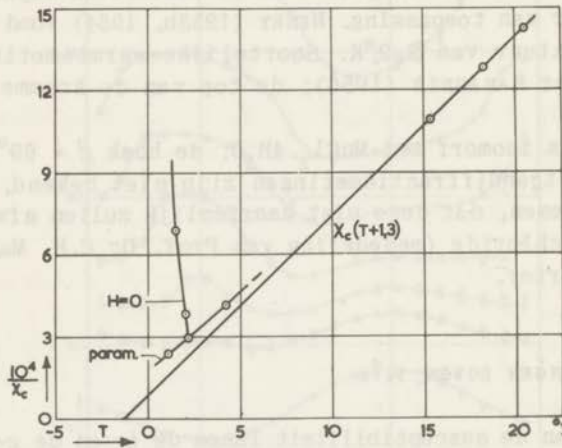


FIG. 3.16

De afwijking van de wet van Curie-Weiss voor de voorkeursrichting (c -as) van mangaanbromide.

Voor het magnetisch moment volgt uit het gemiddelde van de laatste twee kolommen van tabel 3.4 voor $\chi(T - \theta) = (153,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$ de waarde: $5,93\beta$, wat gelijk is aan de te verwachten waarde. Zoals uit de tabel blijkt, werd geen anisotropie in het magnetisch moment gevonden.

PAR. 3. METINGEN IN VLOEIBAAR HELIUM

Ten aanzien van de resultaten van de metingen van de magnetisaties van $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bij heliumtemperaturen kan, na de voorafgaande bespreking van die van $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, met een korte beschrijving worden volstaan.

Zoals uit de figuren 3.17 en 3.18 blijkt, is het algemene gedrag van dit zout gelijk aan dat van het chloride. De voorkeursrichting blijkt weer de *c*-as te zijn. De maxima van de magnetisaties als functie van de temperatuur, zoals die uit de genoemde figuren volgen, zijn:

TABEL 3.5

Top van de magnetisatiekrommen van $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

<i>H</i> (Oe)	<i>c</i> -as	<i>b</i> -as
3300	2,14°K	2,14°K
6500	2,00	2,10
9350	1,75	2,05
11400	1,55	
12850	1,25	2,00
14900		1,90
17450		1,78

De waarde bij kleine velden, 2,14°K, wijkt dus vrijwel niet af van de door KAPADNIS (1956) gevonden waarde (vgl. par. 1). In figuur 3.19 zijn de waarden van deze tabel nog eens in beeld gebracht. Vergelijking van dit fasediagram met de overeenkomstige van mangaanchloride (fig. 3.14) brengt nog eens duidelijk naar voren, wat ook al uit fig. 3.17 blijkt, n.l. dat er in het gebied boven 1,0°K geen drempelveldovergang optreedt. De *b*-toestand ontbreekt hier dus. Wij hebben uitsluitend te maken met overgangen van de *a*- naar de *p*-fase en figuur 3.20 correspondeert dus met een overgang zoals fig. 1.5, ontleend aan de publicatie van GORTER en MEVROUW VAN PESKI, die weergeeft.

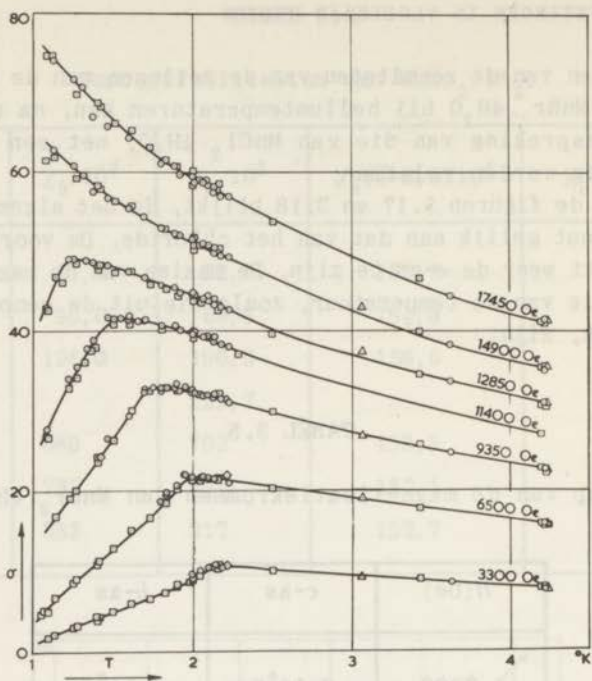


FIG. 3.17

De magnetisatie langs de *c*-as van mangaanbromide bij verschillende veldsterkten als functie van de temperatuur. De meetpunten van verschillende kristallen zijn onderscheiden.

Metingen met behulp van kernresonantie, die bij mangaanchloride inlichtingen omtrent de overgangen konden verschaffen, zijn hier niet uitgevoerd. Wij laten nu nog enkele getalwaarden volgen van de beide susceptibiliteiten bij enkele heliumtemperaturen:

TABEL 3.6

Susceptibiliteiten van $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$T(^{\circ}\text{K})$	$\chi_b \cdot 10^4$	$\chi_c \cdot 10^4$
4,22	22,2	24,0
2,14	30,0	33,8
1,12	27,8	5,6 ^{*)}
		43,0 ^{**)}

*) $(\partial\sigma/\partial H)_{H=0}$

**) als $H = 17 \text{ kOe}$

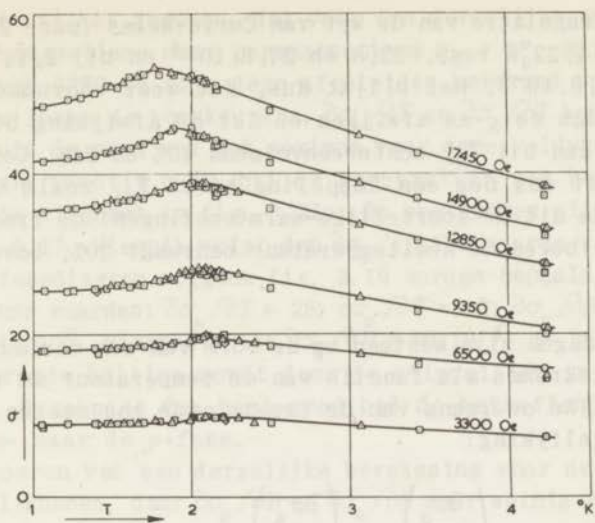


FIG. 3.18

Als figuur 3.17, voor de *b*-as van mangaanbromide

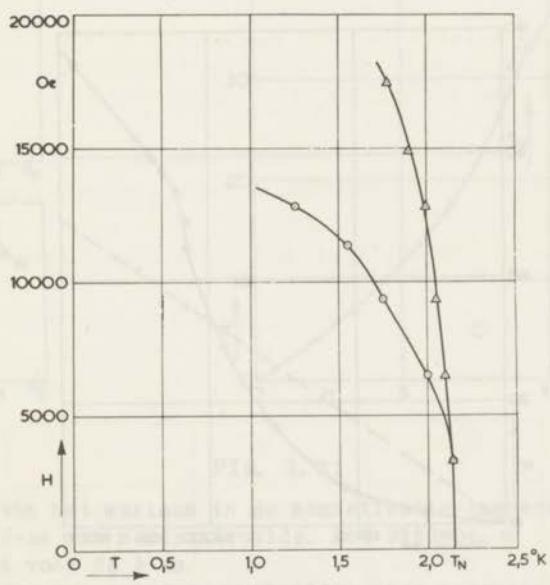


FIG. 3.19

Fasediagram van mangaanbromide
 \circ *c*-as Δ *b*-as

Uit een extrapolatie van de wet van Curie-Weiss (par. 2) zouden volgen bij $4,22^\circ\text{K}$ resp. $22,8$ en $27,8 \cdot 10^{-4}$ en bij $2,14^\circ\text{K}$ resp. $33,1$ en $44,6 \cdot 10^{-4}$. Het blijkt dus, dat weer voornamelijk de waarden langs de c -as afwijken en dat de afwijking bij $4,2^\circ\text{K}$ kleiner is dan bij T_N , achtereenvolgens 13% en 24%. Ook in dit zout bestaat dus nog een koppeling boven T_N , zoals KAPADNIS concludeerde uit de soortelijke-warmtemetingen: de fractie van de entropie boven de néeltemperatuur bedraagt 20%; boven $4,5^\circ\text{K}$ slechts 3%.

Enkele meetdagen zijn besteed om de vorm van een maximum van de magnetisatiekromme als functie van de temperatuur na te gaan. Een dergelijke overgang van de tweede orde zou moeten voldoen aan de vergelijking:

$$-\frac{dH}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial \sigma_p}{\partial T}\right)_H - \left(\frac{\partial \sigma_a}{\partial T}\right)_H}{\left(\frac{\partial \sigma_p}{\partial H}\right)_T - \left(\frac{\partial \sigma_a}{\partial H}\right)_T}$$

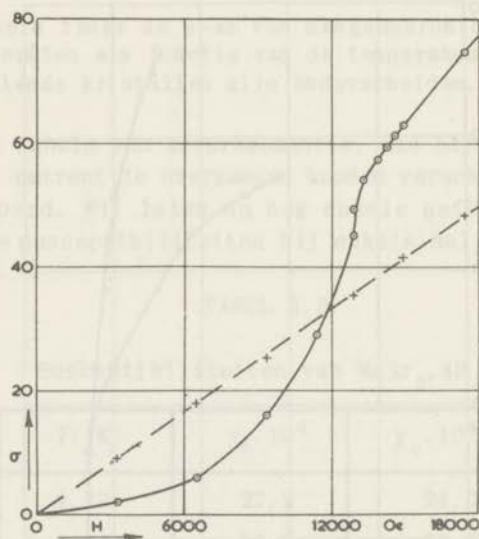


FIG. 3.20

Het verloop van de magnetisatie van mangaanbromide als functie van de veldsterkte. $T = 1,12^\circ\text{K}$.

○ c -as

+ b -as

die volgt uit het gegeven, dat voor een dergelijke overgang van antiferromagnetisme naar paramagnetisme $\sigma_a = \sigma_p$. Bij een veldsterkte van 9350 Oe zijn deze afgeleiden berekend voor de magnetisatie langs de voorkeursas. $\partial\sigma_p/\partial T$ en $\partial\sigma_a/\partial T$ konden worden bepaald uit de vorm van het maximum voor deze veldsterkte (fig. 3.21a). De functie $\sigma(H)$ bij de temperatuur van het maximum, $1,75^\circ\text{K}$, is uitgezet in fig. 3.21c. De meetpunten zijn afkomstig uit fig. 3.17. Hieruit volgt dan $\partial\sigma_a/\partial H$. De waarde van dH/dT kan uit het fasediagram volgens fig. 3.19 worden bepaald. We vinden de volgende waarden: $\partial\sigma_a/\partial T = 28$; $\partial\sigma_p/\partial T = -2$; $\partial\sigma_p/\partial H = 43 \cdot 10^{-4}$; $dH/dT = 11 \cdot 10^3$. Hieruit volgt $\partial\sigma_a/\partial H = 70 \cdot 10^{-4}$; de hiermede corresponderende helling wordt door de stippellijn in fig. 3.21c gegeven. Deze past dus heel goed bij de betreffende overgang van de *a*- naar de *p*-fase.

Het uitvoeren van een dergelijke berekening voor de *b*-as stuit op moeilijkheden, daar $\partial\sigma_p/\partial H$ en $\partial\sigma_a/\partial H$ zeer weinig verschillen,

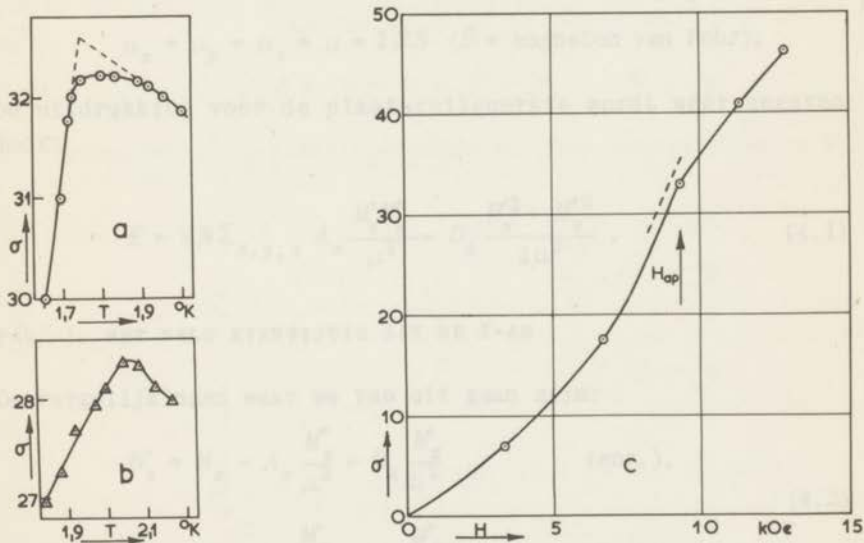


FIG. 3.21

- a: De vorm van het maximum in de magnetisatie-temperatuur kromme voor de *c*-as van mangaanbromide. $H = 9350$ Oe.
 b: Als boven voor de *b*-as.
 c: De overgang van antiferromagnetisme naar paramagnetisme in de magnetisatie-veld kromme, bij de temperatuur die door fig. a wordt bepaald, $1,75^\circ\text{K}$.

H_{ap} is de met deze figuur corresponderende veldsterkte. De stippellijn geeft de berekende helling bij $H = H_{ap}$.

wat ook blijkt uit het vrijwel verticaal lopen van de $H-T$ -kromme in het fasediagram. Deze controle is dus te weinig kritisch. Het blijkt overigens uit fig. 3.21b, dat de top van het maximum voor de b -as wat smaller is.

Een opmerking over een mogelijk verschuiven der magnetische assen als functie van de temperatuur is reeds gemaakt aan het einde van de bespreking van de resultaten van mangaanchloride.



FIG. 3.21

De voor het berekenen in de magnetische-transporttheorie
 voor de a - en b -assen van mangaanchloride.
 De a - en b -assen zijn de magnetische assen.
 De a - en b -assen zijn de magnetische assen.
 De a - en b -assen zijn de magnetische assen.
 De a - en b -assen zijn de magnetische assen.

HOOFDSTUK IV

TOETSING VAN DE THEORIE AAN DE MEETRESULTATEN

IV A. UITBREIDING VAN DE BEREKENINGEN VOLGENS HOOFDSTUK I, 3 VOOR WILLEKEURIGE WAARDEN VAN S

De berekeningen, die door GORTER en TINEKE VAN PESKI-TINBERGEN (1956) zijn uitgevoerd voor $S = \frac{1}{2}$, en waarvan de resultaten in hoofdstuk I zijn besproken, zullen we nu uitbreiden voor willekeurige waarden van S . De in (1.18) en volgende formules gebruikte tgh moet dan worden vervangen door een brillouinfunctie. Aangenomen zal worden, dat het magnetisch moment isotroop is, zoals bij de beide mangaanzouten experimenteel in goede benadering is gevonden. We stellen derhalve:

$$\mu_x = \mu_y = \mu_z = \mu = 2\beta S \quad (\beta = \text{magneton van Bohr}).$$

De uitdrukking voor de plaatsruilenergie wordt weer gegeven door:

$$E = \frac{1}{2} N \sum_{x, y, z} A_x \frac{M'_x M''_x}{\mu^2} - D_x \frac{M'^2_x + M''^2_x}{2\mu^2}. \quad (4.1)$$

PAR. 1. HET VELD EVENWIJDIG AAN DE X-AS

De vergelijkingen waar we van uit gaan zijn:

$$H'_x = H_x - A_x \frac{M'_x}{\mu^2} + D_x \frac{M'_x}{\mu^2} \quad (\text{enz.}), \quad (4.2)$$

$$H''_x = H_x - A_x \frac{M''_x}{\mu^2} + D_x \frac{M''_x}{\mu^2} \quad (\text{enz.}),$$

$$M'_x = \beta \frac{H'_x}{H'} B_S \left(\frac{\beta H'}{kT} \right) \quad (\text{enz.}), \quad (4.3)$$

$$M''_x = \beta \frac{H''_x}{H''} B_S \left(\frac{\beta H''}{kT} \right) \quad (\text{enz.}),$$

waarin $B_S(u) = (2S + 1) \coth(2S + 1)u - \coth u$.

a. De paramagnetische oplossing

$$M_x = M'_x = M''_x .$$

(4.2) en (4.3) geven voor de magnetisatie:

$$M_x = \beta B_S \left(\frac{\beta H'_x}{kT} \right) = \beta B_S \left[\frac{\beta (H_x - (A_x - D_x) M_x / \mu^2)}{kT} \right] .$$

Voor kleine waarden van het argument is $B_S(u) = \frac{4}{3} S(S+1)u$, zodat de magnetisatie dan is gegeven door:

$$M_x = \frac{4S(S+1)\beta^2 H_x}{3k(T-\theta)} , \quad (4.4)$$

waarin $\theta = -\frac{S+1}{3S} (A_x - D_x) / k$

b. De antiferromagnetische a-oplossing

$$M'_x \neq M''_x ; M'_y = M''_y = M'_z = M''_z = 0 .$$

De vergelijkingen voor de magnetisaties van de onderroosters zijn nu:

$$M'_x = \beta B_S \left(\frac{\beta H'_x}{kT} \right) , \quad (4.5)$$

$$M''_x = \beta B_S \left(\frac{\beta H''_x}{kT} \right) .$$

Na eliminatie van H_x volgt uit (4.2):

$$\frac{M'_x - M''_x}{H'_x - H''_x} = \frac{\mu^2}{A_x + D_x} . \quad (4.6)$$

Het verband tussen (4.5) en (4.6) kan worden geïllustreerd, op de wijze zoals dit in figuur 1.2 is geschied. De antiferromagnetische oplossing $M_x = \frac{1}{2} (M'_x + M''_x)$ ligt met M'_x en M''_x op een lijn, waarvan de helling is gegeven door (4.6). Het bijbehorende uitwendige veld H_x is met M_x verbonden door:

$$H_x = \frac{1}{2} (H'_x + H''_x) + (A_x - D_x) M_x / \mu^2 . \quad (4.7)$$

De overgangstemperatuur in veld nul is die temperatuur, waarbij de lijn (4.6) in de oorsprong raakt aan de kromme (4.5):

$$\frac{\mu^2}{A_x + D_x} = \frac{4S(S+1)\beta^2}{3kT_N} \quad ,$$

waaruit volgt: $T_N = \frac{S+1}{3S} (A_x + D_x)/k \quad .$ (4.8)

Indien de rechte, die door (4.6) is gegeven, in enig ander punt raakt aan de kromme, treedt eveneens een overgang van antiferromagnetisme naar paramagnetisme op, daar dan $M'_x = M''_x$. Het uitwendige veld is dan echter ongelijk aan nul. Deze overgang wordt bepaald door:

$$\beta \frac{d}{dH} \left\{ B_S \left(\frac{\beta H'_x}{kT} \right) \right\} = \frac{\mu^2}{A_x + D_x} \quad .$$
 (4.9)

welke vergelijking we later zullen oplossen voor $S = 5/2$.

c. De antiferromagnetische b-oplossing

$$M_x = M'_x = M''_x \quad ; \quad M'_y = -M''_y \quad ; \quad M'_z = M''_z = 0 \quad .$$

De vergelijkingen (4.2) en (4.3) verkrijgen nu de vorm:

$$H'_x = H''_x = H_x - (A_x - D_x) \frac{M'_x}{\mu^2} \quad ,$$
 (4.10a)

$$H'_y = -H''_y = (A_y + D_y) \frac{M'_y}{\mu^2} \quad ,$$
 (4.10b)

$$M'_x = M''_x = \beta \frac{H'_x}{H'} B_S \left(\frac{\beta H'}{kT} \right) \quad ,$$
 (4.11a)

$$M'_y = -M''_y = \beta \frac{H'_y}{H'} B_S \left(\frac{\beta H'}{kT} \right) \quad .$$
 (4.11b)

Na eliminatie vinden we voor $M_x (= M'_x)$:

$$M_x = \frac{\mu^2 H_x}{A_x - D_x + A_y + D_y} \quad .$$
 (4.12)

$$\text{Tevens geldt: } M_x'^2 + M_y'^2 = \beta^2 \left[B_S \left(\frac{\beta H'}{kT} \right) \right]^2 \quad (4.13)$$

en met (4.10b) en (4.11b):

$$\frac{\mu^2 H'}{A_y + D_y} = \beta B_S \left(\frac{\beta H'}{kT} \right) . \quad (4.14)$$

Indien het uitwendige veld toeneemt, wordt M_x groter en nemen M_y' en M_y'' af in grootte. De overgang van de b - naar de p -oplossing vindt plaats indien $M_y' = M_y'' = 0$, waarbij dan geldt:

$$M_x' = \beta B_S \left(\frac{\beta H'_x}{kT} \right) = \frac{\mu^2 H'_x}{A_y + D_y} = \frac{\mu^2 H_x}{A_x - D_x + A_y + D_y} . \quad (4.15)$$

Als het uitwendige veld gelijk is aan nul heeft deze vergelijking een oplossing, indien:

$$T = \frac{S + 1}{3S} (A_y + D_y) / k , \quad (4.16)$$

bij welke temperatuur de bp -kromme de T -as snijdt.

d. De overgangen tussen de verschillende fasen, indien $T = 0$

De uitdrukkingen (4.8) en (4.16) leveren de snijpunten van de ap - en de bp -kromme met de T -as. Ten aanzien van de snijpunten met de H -as valt op te merken, dat het snijpunt van de bp -kromme onmiddellijk volgt uit (4.15) door M_x' de maximale waarde $\mu = 2\beta S$ te geven. De overgang vindt plaats, als:

$$H_x = (A_x - D_x + A_y + D_y) / \mu . \quad (4.17)$$

Het snijpunt van de ap -kromme met de H -as volgt uit (4.7) op dezelfde wijze en door de constructie in acht te nemen die onder a) is aangegeven om de overgang van de antiferromagnetische naar de paramagnetische oplossing te vinden: de lijn (4.6) raakt de kromme (4.5), die hier een rechthoekige vorm heeft bereikt, in het punt ($M_x' = M_x'' = 2\beta S$, $H_x' = H_x'' = 0$), zodat het hierbij behorende uitwendige veld volgens (4.7) gelijk is aan:

$$H_x = (A_x - D_x) / \mu . \quad (4.18)$$

De overgang van de a -fase naar de b -fase vindt plaats, als de vrije enthalpieën G^* van de beide toestanden aan elkaar gelijk zijn. Bij het absolute nulpunt bedragen deze per gramion:

$$G_a^* = -\frac{1}{2}NH_x(M'_x + M''_x) + \frac{1}{2}NA_x \frac{M'_x M''_x}{\mu^2} - \frac{1}{2}ND_x \frac{M'^2_x + M''^2_x}{2\mu^2} + G^0 = -\frac{1}{2}(A_x + D_x) + G^0,$$

$$G_b^* = -\frac{1}{2}N \frac{\mu^2 H_x^2}{A_x - D_x + A_y + D_y} - \frac{1}{2}N(A_y + D_y) \frac{M'^2_x + M'^2_y}{\mu^2} + G^0 =$$

$$= -\frac{1}{2}N \frac{\mu^2 H_x^2}{A_x - D_x + A_y + D_y} - \frac{1}{2}N(A_y + D_y) + G^0.$$

Gelijkstelling van deze beide uitdrukkingen levert als drempelwaarde bij de temperatuur nul:

$$H_x = \{(A_x - D_x + A_y + D_y)(A_x + D_x - A_y - D_y)\}^{1/2} / \mu. \quad (4.19)$$

PAR. 2. HET VELD EVENWIJDIG AAN DE Y-AS

De paramagnetische susceptibiliteit, indien het uitwendige veld langs de y -as is gericht, vinden we uit (4.4), na hierin de x en y te hebben verwisseld. De antiferromagnetische oplossing kan worden beschreven op een wijze, die geheel analoog is aan die voor de b -oplossing, eveneens na verwisseling van x en y in de formules (4.10) tot (4.16). We zullen gemakshalve de aldus verkregen oplossing aanduiden met b' . De magnetisatie in de antiferromagnetische toestand wordt derhalve gegeven door:

$$M_y = \frac{\mu^2 H_y}{A_x + D_x + A_y - D_y}. \quad (4.20)$$

Het snijpunt van de overgangskromme tussen de antiferromagnetische en de paramagnetische oplossing, de b' -kromme, ligt vanzelfsprekend bij de reeds gevonden overgangstemperatuur:

$$T_N = \frac{S + 1}{3S} (A_x + D_x) / k.$$

waar de paramagnetische en antiferromagnetische oplossingen aan elkaar gelijk zijn. De b' -kromme snijdt de H -as bij:

$$H_y = (A_x + D_x + A_y - D_y) / \mu. \quad (4.21)$$

Indien we het verband tussen de ap -overgang en H_x willen nagaan, kunnen we de berekeningen het gemakkelijkst uitvoeren, indien we gereduceerde coördinaten invoeren, die als volgt worden gedefinieerd:

$$m' = M'_x/\mu, \quad m'' = M''_x/\mu, \quad m^+ = \frac{1}{2}(m' + m''), \quad m^- = \frac{1}{2}(m' - m''); \\ h' = \mu H'_x/(A_x + D_x), \quad h'' = \mu H''_x/(A_x + D_x), \quad h^+ = \frac{1}{2}(h' + h''), \\ h^- = \frac{1}{2}(h' - h'');$$

$$t = \frac{3S \cdot kT}{(S+1)(A_x + D_x)}.$$

Verder wordt het argument van de brillouinfunctie, ter afkorting aangeduid met u' , resp. u'' , waarbij:

$$u' = \frac{\beta H'_x}{kT} = \frac{3S\beta h'}{(S+1)\mu t} = \frac{3h'}{2(S+1)t}$$

en de overeenkomstige uitdrukking voor u'' . De vergelijkingen, die de a -toestand beschrijven, zijn in deze coördinaten:

$$h = h^+ + \frac{A_x - D_x}{A_x + D_x} m^+, \quad (4.22)$$

$$m^- = h^-, \quad (4.23)$$

$$m' = \frac{1}{2S} B_S(u') \quad \text{en} \quad m'' = \frac{1}{2S} B_S(u''). \quad (4.24)$$

De rechten, die de beide magnetisaties der onderroosters verbinden, maken blijkbaar volgens (4.23) een hoek van 45° met de h -as. Dit is nog eens in beeld gebracht in figuur 4.1. Hieruit blijkt gemakkelijk, dat de ap -overgangen worden gegeven door:

$$\frac{dm'}{dh'} = \frac{1}{2S} \frac{d}{dh'} \{B_S(u')\} = \frac{3}{4S(S+1)t} \left\{ \frac{1}{\sinh u'} - \frac{(2S+1)^2}{\sinh(2S+1)u'} \right\} = 1.$$

ofwel, indien we $S = 5/2$ kiezen:

$$\frac{35}{3} t = \frac{1}{\sinh u'} - \frac{36}{\sinh 6u'}, \quad (4.25)$$

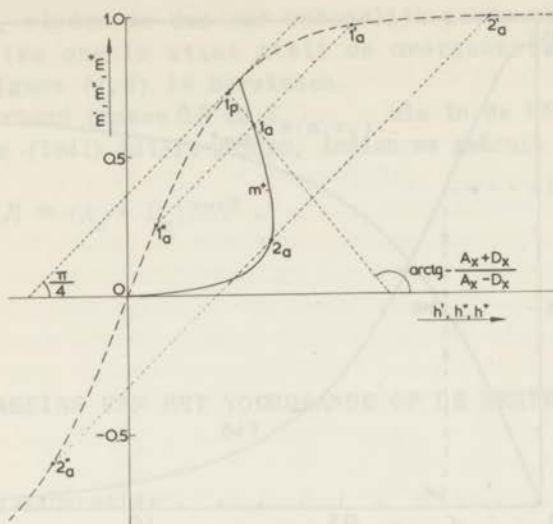


FIG. 4.1

De antiferromagnetische a -oplossing in gereduceerde coördinaten. $1'_a$ en $1''_a$, $2'_a$ en $2''_a$ zijn bij elkaar behorende magnetisaties van de onderroosters. De verbindingslijn van m' en m'' maakt een hoek van 45° met de h -as. Het midden van dit lijnstuk is de resulterende magnetisatie m^+ . 1_p is een (niet-gerealiseerde) paramagnetische oplossing.

(Overgenomen uit: C.J. GORTER en TINEKE VAN PESKI-TINBERGEN 1956)

welke vergelijking zich samen met (4.24) grafisch laat oplossen, zoals in figuur 4.2 is toegelicht. De bij elkaar behorende waarden van m^+ en h^+ kunnen aldus worden bepaald.

Met behulp van (4.22) volgt hieruit h en dus H_x .

PAR. 4. BEREKENING VAN DE BP-KROMME

De afhankelijkheid van de bp -overgang van de temperatuur kan worden bepaald uit (4.15) die voor $S = 5/2$ luidt:

$$B_S(u') = \frac{7(A_x + D_x)}{3(A_y + D_y)} tu' = \frac{\mu H_x}{A_x - D_x + A_y + D_y}, \quad (4.26)$$

waaruit het verband tussen H_x en T volgt.

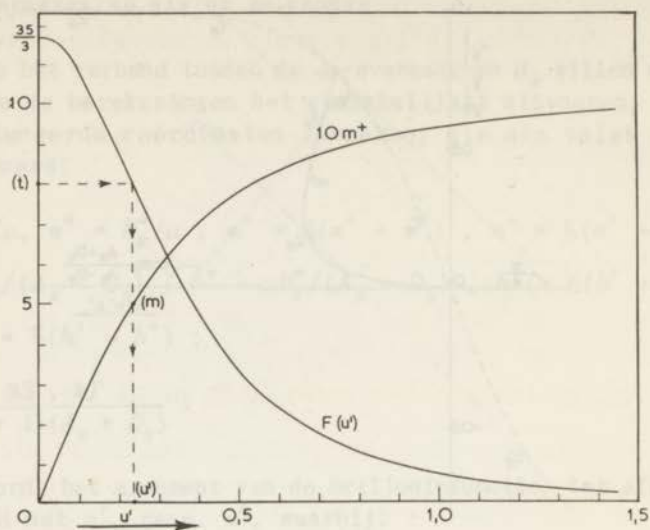


FIG. 4.2

Grafische bepaling van de ap -overgangslijn. $F(u')$ is de door het rechterlid van (4.25) gegeven uitdrukking. Bij een bepaalde waarde van $35t/3$ op de ordinaat worden de bijbehorende waarden van m^+ en van u' op de door de stippellijn aangegeven wijze berekend.

De $b'p$ -overgangslijn wordt op dezelfde wijze gevonden uit:

$$B_S(v') = \frac{7}{3} tv' = \frac{\mu H_y}{A_x + D_x + A_y - D_y} \quad (v' = \beta H_y' / kT). \quad (4.27)$$

PAR. 5. DE ENERGIE VAN DE GRONDTOESTAND

Uit (4.1) vinden we de energie bij het absolute nulpunt, door te substitueren $M'_x = -M''_x = \mu$. De energie per gramion bedraagt dus:

$$E(T=0) = -\frac{1}{2}N(A_x + D_x). \quad (4.28)$$

Zoals reeds in hoofdstuk I, par. 4 werd aangestipt, wijkt de in de moleculaire-veldtheorie gevonden waarde voor de energie van de grondtoestand weinig af van de werkelijke waarde. Bovendien wordt de afwijking geringer bij grotere waarden van zS . Door integratie van de soortelijke-warmtekromme, voor zover die door het magnetisch gedrag wordt bepaald, tussen de temperaturen nul

en oneindig, vinden we dus een behoorlijk goede waarde voor $A_x + D_x$, welke ons in staat stelt de overgangstemperatuur $T_{N(m.v.)}$ volgens (4.8) te berekenen. Hetzelfde verband tussen ΔE en $T_{N(m.v.)}$ als in de berekeningen van VAN VLECK (1941) blijft gelden, indien we gebruik maken van:

$$z|J| \equiv (A_x + D_x)/2S^2.$$

IV B. TOEPASSING VAN HET VOORGAANDE OP DE MEETRESULTATEN

PAR. 1. MANGAANCHLORIDE

Indien we de aldus verkregen resultaten willen toepassen op de experimentele gegevens, teneinde te kunnen beoordelen in hoeverre een geschikte beschrijving van het gedrag van de magnetisaties beneden de néeltemperatuur kan worden verkregen, moeten we, ter bepaling van A_x en D_x , A_y en D_y de beschikking hebben over vier onafhankelijke gegevens. Het ligt voor de hand, daarvoor zoveel mogelijk zulke gegevens te kiezen, die in de moleculaire-veldbenadering voldoen aan een uitdrukking, die ook in andere theorieën geldig, of in goede benadering geldig is. We kiezen hiervoor de twee susceptibiliteiten in de b - resp. b' -fase, het hiervoor genoemde energieverval, verkregen uit de soortelijke-warmtemetingen, en de waarde van het drempelveld bij de temperatuur nul.

De volgende vergelijkingen worden dan verkregen:

$$a) \chi_c(H > H_d) = 63,5 \cdot 10^{-4} = \frac{25N\beta^2}{M(A_x - D_x + A_y + D_y)} \quad \text{volgens (4.12),}$$

$$b) \chi_b = 55,0 \cdot 10^{-4} = \frac{25N\beta^2}{M(A_x + D_x + A_y - D_y)} \quad \text{volgens (4.20),}$$

$$c) H_d(T=0) = 7500 = \{(A_x - D_x + A_y + D_y)(A_x + D_x - A_y - D_y)\}^{1/2}/5\beta \quad \text{volgens (4.19),}$$

$$d) \Delta E = 16,85 \cdot 10^7 = \frac{1}{2}N(A_x + D_x) \quad \text{volgens (4.28).}$$

Hierin is M het moleculairgewicht. De waarde van ΔE is verkregen uit de integratie van de soortelijke-warmtekromme, na aftrek van het aandeel der roostergolven, die is uitgevoerd door HOFMANN, PASKIN, TAUER en WEISS (1956). Juist bij mangaanchloride blijkt de door hen uitgevoerde separatie van de magnetische soortelijke warmte niet geheel geslaagd te zijn, daar het bij deze kromme afgeleide entropieverschil wat kleiner was dan $R \ln 6$. Er is dus wel enige onzekerheid in de waarde van $A_x + D_x$, doch op de hierna te geven berekeningen blijkt een onzekerheid van $A_x + D_x$ van geringe betekenis te zijn. De waarden die uit de bovenstaande vergelijkingen worden verkregen, zijn:

$$\begin{array}{lll}
 A_x - D_x + A_y + D_y = 7,30k & A_x + D_x = 4,06k & A_x = 4,08k \\
 A_x + D_x + A_y - D_y = 8,50k & A_y + D_y = 3,20k & A_y = 3,82k \\
 A_x + D_x - A_y - D_y = 0,86k & A_x - D_x = 4,10k & D_x = -0,02k \\
 A_x + D_x & = 4,06k & A_y - D_y = 4,44k & D_y = -0,62k.
 \end{array}$$

Klaarblijkelijk is de koppeling tussen de magnetisaties der verschillende onderroosters in deze beschrijving aanzienlijk groter dan tussen de momenten van één rooster.

Opzettelijk is dus het gegeven, dat $T_N = 1,62^\circ\text{K}$, niet gebruikt. Uit de bovenstaande waarde voor $A_x + D_x$ volgt nu voor de overgangstemperatuur met (4.8):

$$T_{N(\text{m.v.})} = 1,89^\circ\text{K},$$

wat dus overeenstemt met het gebruikelijke resultaat, dat de moleculaire-veldbenadering een te hoge waarde voor T_N levert. De verhouding $T_N/T_{N(\text{m.v.})}$ blijkt te zijn 0,86, wat dus, volgens tabel 1.1 zou leiden tot een aantal van acht antiferromagnetische burens. PASKIN (1957) concludeerde uit de fracties van de entropie en de energie boven de néeltemperatuur af: $6 < z < 8$. Het is bij mangaanchloride echter niet mogelijk de verdeling van de magnetische ionen in twee onderroosters zonder nadere gegevens, bijvoorbeeld uit neutronendiffractie, aan te geven. Het is niet zo, dat bepaalde burens aanmerkelijk dichterbij liggen dan andere, zoals uit figuur 3.8 is gebleken.

Voor de gevonden waarden van $A_x - D_x$ en $A_y - D_y$ volgen de curie-temperaturen:

$$\begin{array}{l}
 \theta_c = -\frac{7}{15} (A_x - D_x)/k = 1,9^\circ\text{K} \text{ (experimentele waarde } 1,5^\circ\text{K)}, \\
 \theta_b = -\frac{7}{15} (A_y - D_y)/k = 2,1^\circ\text{K} \text{ (experimentele waarde } 2,4^\circ\text{K)}.
 \end{array}$$

Wij zullen aan deze afwijkingen geen grote betekenis toekennen; zij zijn niet in tegenspraak met de nauwkeurigheid, waarmede de waarden van θ enerzijds en die van $A_x - D_x$ en $A_y - D_y$ anderzijds, uit de metingen kunnen worden bepaald.

Belangrijker, en meer punten tot vergelijking geven de verschillende overgangskrommen tussen de fasen, die volgens de voorgaande berekeningen beneden de néeltemperatuur kunnen optreden. Het verloop van de overgangslijnen kan worden berekend met behulp van de gevonden coëfficiënten, op de manier die hiervóór in par. 3 en 4 is aangegeven. De op deze wijze berekende krommen hebben echter geen enkele aansluiting met de werkelijke overgangen, omdat de overgangstemperatuur $T_{N(m.v.)}$ te hoog ligt. Om nu toch een vergelijking mogelijk te maken, zoeken we een aanpassing, zodat de beide overgangstemperaturen, de werkelijke en de berekende, op elkaar komen te liggen. Dit kan worden bereikt, door zowel het gemeten als het berekende fasediagram te geven als functie van de gereduceerde temperatuur $t = T/T_N$, waarbij voor ieder diagram de erbij behorende T_N wordt genomen. Deze aanpassing kunnen we ook als volgt formuleren. Als hypothese om de berekende overgangen aan te passen aan de gevondene, nemen we aan, dat $A_x + D_x$ bij de nadering van T_N een kleinere waarde krijgt en wel zodanig, dat $T_{N(m.v.)} = \frac{7}{15} f (A_x + D_x) / k = 1,62$, waarin $A_x + D_x$ de berekende waarde heeft en f gelijk is aan de gevonden verhouding 0,86. De gereduceerde temperatuur $t = T/T_{N(m.v.)}$ wordt nu gedefinieerd door:

$$t = \frac{15}{7} kT / f(A_x + D_x)$$

en de gereduceerde veldsterkte als:

$$h = \mu H / f(A_x + D_x).$$

Op deze wijze is bereikt, dat de magnetisatie van de onderroosters weer nul is bij de overgangstemperatuur T_N . Het blijkt, dat door deze aanpassing een bepaald punt van een overgangskromme ten opzichte van de oorsprong wordt vermenigvuldigd met de factor f .

Als tweede hypothese onderstellen we, dat f afhankelijk is van de temperatuur, en wel op een zodanige wijze, dat bij het absolute nulpunt $f = 1$ is. Hiermede bereiken we, dat de snijpunten van de overgangscurven met de H -as ongewijzigd blijven, en dat de magnetisatie in de b -toestand blijft voldoen aan de hiervoor gevonden uitdrukking (4.12). Voor de overgangen, die plaats vin-

den tussen $T = 0$ en $T = T_N$, vermenigvuldigen we $A_x + D_x$ met een factor, die tussen deze twee grenzen in ligt. Hiervoor willen we proberen:

$$f = 1 - 0,14 t \quad (4.29)$$

De bp -kromme, die de T -as snijdt bij $T = \frac{7}{15} (A_y + D_y)/k$, verplaatsen we op dezelfde wijze. Het snijpunt komt te liggen bij:

$$T = \frac{7}{15} f (A_y + D_y)/k ,$$

waarbij we aan f de waarde toekennen die volgens (4.29) bij deze temperatuur behoort, n.l. $f = 1 - 0,14(A_y + D_y)/(A_x + D_x) = 0,89$. Het snijpunt van de bp -kromme komt relatief dus iets dichterbij T_N te liggen dan eerst het geval was.

Resumerende, kunnen we deze aanpassing als volgt formuleren: Ter beschrijving van de afwijkingen die er bestaan tussen de theorie van het moleculaire veld en de werkelijkheid, wordt een afhankelijkheid van de coëfficiënten van het moleculaire veld van de temperatuur ingevoerd, waartoe de uit de experimentele gegevens bij de temperatuur nul gevonden waarden worden vermenigvuldigd met een factor f , die van de temperatuur afhankelijk is. De toepassing van deze reductie wordt voorts beperkt tot de krommen, die de overgangen tussen de verschillende fasen in het H - T -diagram bepalen. Dit laatste heeft ook tot gevolg, dat de magnetisaties in de b - en b' -fase bij een overgang van anti-ferromagnetisme naar paramagnetisme een grotere waarde hebben dan bij een lagere temperatuur in hetzelfde veld. Dit is kwalitatief in overeenstemming met het in de figuren 3.1, 3.11 en 3.18 geconstateerde.

De invoering van de voorwaarde, dat $f = 1$ bij het absolute nulpunt is ter verklaring van de meetresultaten niet noodzakelijk, omdat er geen gegevens beschikbaar zijn omtrent de grootte van de veldsterkten waarbij de fase-overgangen plaats vinden bij deze temperatuur. Het lijkt echter aannemelijk, dat het hobbeltje in de b -magnetisatie bij de overgang naar het paramagnetisme bij zeer lage temperaturen niet meer aanwezig zal zijn, omdat hier een continue overgang naar de paramagnetische magnetisatie optreedt, die hier vrijwel geheel verzadigd is, en onafhankelijk van de temperatuur is geworden.

Berekenen we op de hierboven aangegeven wijze het fasediagram en tekenen we hierin tevens de waarde voor de overgangen, die in hoofdstuk IIIB zijn gevonden, dan kan een goede overeenstemming

worden geconstateerd, zoals blijkt uit figuur 4.3. De ap -, bp - en drempelveldovergang sluiten goed aan; hierbij is mede gebruik gemaakt van de door POULIS gevonden waarden. De experimentele waarden voor de $b'p$ -overgang sluiten eveneens aan, hoewel verwacht zou moeten worden, dat deze bij een wat hogere temperatuur zouden liggen, daar de maxima in de magnetisatie-temperatuur krommen steeds een wat te hoge overgangstemperatuur geven, tengevolge van het persisteren van de short range order boven T_N .

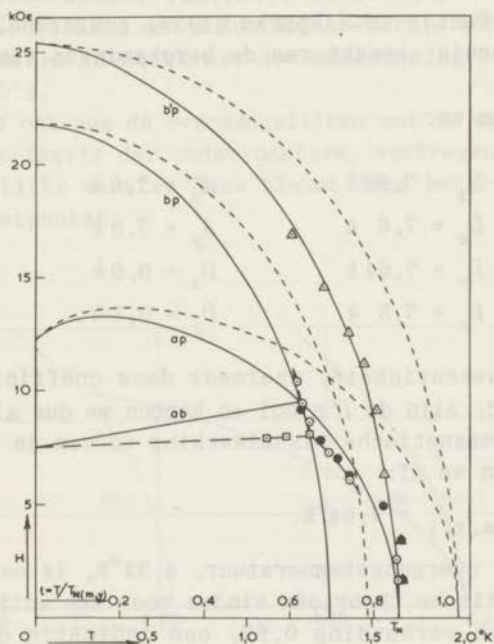


FIG. 4.3

Het berekende fasediagram van mangaanchloride. De stippellijnen geven het niet-aangepaste diagram. De getrokken lijnen zijn de met behulp van de factor f hieruit berekende. De streeplijn verbindt de meetpunten. Vergelijk figuur 3.14.

- △ maxima van de magnetisaties langs de b -as
- maxima van de magnetisaties langs de c -as
- overgangen uit kernresonantiemetingen (POULIS)
- drempelveld uit kernresonantiemetingen (POULIS)

De coëfficiënten A en D kunnen wederom worden afgeleid uit dezelfde gegevens als bij mangaanchloride hiervoor werden gebruikt:

$$\begin{aligned}
 \text{a) } \chi_a &= 170 \cdot 10^{-6} ; \quad \mu_a = 1,09 \beta : A_x - D_x + A_y + D_y = 15,2 k, \\
 \text{b) } \chi_b &= 148 \cdot 10^{-6} ; \quad \mu_b = 1,015 \beta : A_x + D_x + A_y - D_y = 15,1 k, \\
 \text{c) } H_d(T=0) &= 6500 ; \quad A_x + D_x - A_y - D_y = 0,015 k, \\
 \text{d) } \Delta E &= 31,6 \cdot 10^7 ; \quad A_x + D_x = 7,64 k.
 \end{aligned}$$

De grootte van het drempelveld bij temperatuur nul werd uit metingen van POULIS en HARDEMAN (1954) geëxtrapoléerd, Voor ΔE werd weer gebruik gemaakt van de berekeningen van HOFMANN e.a. (1956).

Hieruit vinden we:

$$\begin{array}{ll}
 A_x + D_x = 7,64 k & A_x = 7,6 k \\
 A_x - D_x = 7,6 k & A_y = 7,5 k \\
 A_y + D_y = 7,64 k & D_x = 0,0 k \\
 A_y - D_y = 7,5 k & D_y = 0,1 k.
 \end{array}$$

Binnen de nauwkeurigheid, waarmede deze coëfficiënten kunnen worden bepaald, zijn de D 's nul en hebben we dus alleen te maken met antiferromagnetische wisselwerking tussen de roosters. Uit $A_x + D_x$ leiden we af:

$$T_{N(m.v.)} = 7,64^\circ K.$$

De werkelijke overgangstemperatuur, $4,33^\circ K$, is een factor 0,57 lager; statistische theorieën vinden voor zes antiferromagnetische burens een verhouding 0,67, een indicatie dat we in het model volgens het moleculaire veld een kleinere effectieve z moeten kiezen.

De afhankelijkheid van T_N van de veldsterkte bepalen we, analoog aan de berekeningen in par. 3 en 4 van het voorgaande gedeelte, uit:

$$m' = \operatorname{tgh} u' ; \quad dm'/dh' = 1/t \cosh^2 u' = 1 ; \quad u' = h'/t,$$

voor de ap -overgang, en uit:

$$\operatorname{tgh} \frac{\mu_y H_y'}{(A_x + D_x) t} = \frac{\mu_y H_y'}{A_x + D_x} = \frac{\mu_y H_y}{A_x - D_x + A_y + D_y}$$

voor de $b'p$ -overgang en een overeenkomstige voor de bp -overgang. Van deze overgangen zijn enkele punten bepaald door POULIS, HARDEMAN en BÖLGER (1952) met behulp van magnetische kernresonantie. Daar de verhouding $(A_y + D_y)/(A_x + D_x)$ niet nauwkeurig genoeg bekend is, leggen we het snijpunt van de bp -overgang zodanig, dat deze overeenkomt met de temperatuur van het tripelpunt, $4,29^\circ\text{K}$. Nadat ook hier weer de bovenbeschreven aanpassing van het berekende diagram aan de werkelijke néeltemperatuur is toegepast, verkrijgen we het resultaat, dat in figuur 4.4 is geschetst. Een soortgelijk resultaat werd reeds eerder gegeven door NAGAMIYA, YOSIDA en KUBO (1955). Zoals zij opmerken, is het door hen gegeven model, waarin in plaats van een anisotrope plaatsruilwisselwerking een anisotropie-energie wordt ingevoerd, voor kleine velden identiek met de beschrijving met behulp van de A 's en de D 's.

Zij berekenden ook nog de overgangslijnen met de waarden voor de spontane magnetisatie der onderroosters, verkregen uit metingen van de soortelijke warmte. Deze bleken iets beter aan te sluiten aan de meetpunten.

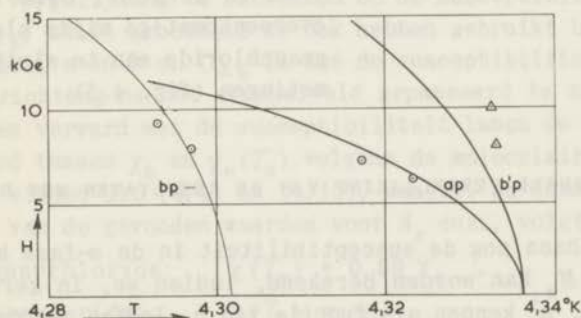


FIG. 4.4

Het aangepaste diagram voor koperchloride. De meetpunten zijn afkomstig van metingen van POULIS, HARDEMAN en BÖLGER (1952).

- α -as
- △ β -as

PAR. 3. MANGAANBROMIDE

Ten aanzien van de experimentele resultaten van mangaanbromide kan slechts worden geconstateerd, dat een kwantitatieve be-

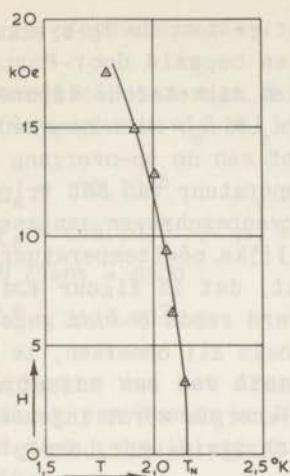


FIG. 4.5

De berekende overgangslijn voor de b -as van mangaanbromide vergeleken met de maxima van de magnetisaties.

schrijving in de trant van die voor mangaanchloride hier niet mogelijk is. Er staat ter berekening van de coëfficiënten van het moleculaire veld slechts één gegeven ter beschikking, n.l. de susceptibiliteit langs de y -as. Hieruit vinden we de waarde:

$$A_x - D_x + A_y + D_y = 11,5 k.$$

Wegens het ontbreken van een drempelveld in het onderzochte temperatuurgebied, zijn er geen gegevens beschikbaar betreffende de b -fase, en ontbreekt dus ook een waarde van het drempelveld.

We kunnen uit de gevonden waarde slechts het verloop van de b' - p -kromme afleiden, de overgangslijn dus voor het geval dat H langs de y -as is gericht. Deze blijkt op overeenkomstige wijze als bij mangaanchloride aan te sluiten aan de metingen (fig. 4.5).

PAR. 4. VERDERE VERGELIJKING VAN DE RESULTATEN MET DE THEORIE

We willen thans nog de susceptibiliteit in de a -fase bezien. De waarde van M_x kan worden berekend, indien we, in gereduceerde coördinaten, m^+ kennen als functie van h . Indien we ons beperken tot kleine uitwendige velden (dm^+/dh bij $h = 0$), dan kunnen we dit verband berekenen uit de betrekking:

$$\chi_0 = \frac{dm^+}{dh} = \frac{dm'/dh'}{1 + \gamma dm'/dh'}$$

omdat, indien $h = 0$, $m' = h'$; γ is de verhouding $(A_x - D_x)/(A_x + D_x)$. dm'/dh' kan worden berekend bij verschillende waarden van t (zie bij (4.25)) en voor verschillende waarden van S . In figuur 4.6 is $\chi_0/\chi_0(T_N)$ gegeven voor twee verschillende waarden van S , als functie van $t = T/T_N$, met $\gamma = 1$.

Een directe vergelijking van dit resultaat met de gevonden sus-

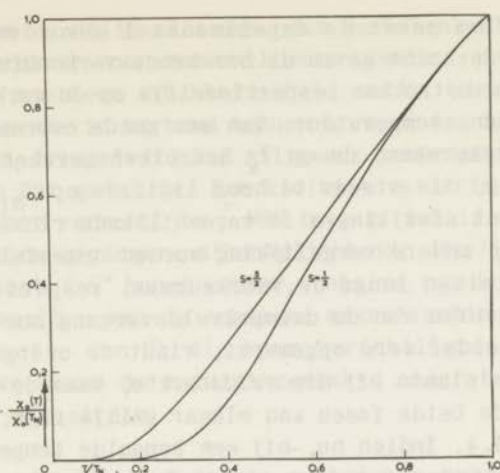


FIG. 4.6

De susceptibiliteit in de α -fase ($H = 0$) volgens de moleculaireveldtheorie, voor twee waarden van S .

ceptibiliteiten is niet zo geschikt, omdat in de buurt van T_N de susceptibiliteit zich afwijkend gedraagt. Beter lijkt het daarom de vergelijking te betrekken op de susceptibiliteit in de b -fase, χ_b , welke grootheid we ook hebben gebruikt bij de bepaling van de A 's en D 's. (χ_b is dus de susceptibiliteit langs de voorkeursrichting na het drempelveld gepasseerd te zijn, en mag niet worden verward met de susceptibiliteit langs de b -as, χ_b .) Het verband tussen χ_b en $\chi_o(T_N)$ volgens de moleculaireveldtheorie is te vinden uit (4.4) en (4.15), waaruit na substitutie van $T = T_N$ en van de gevonden waarden voor A_x enz., volgt:

voor mangaanchloride: $\chi(T_N) = 0,89 \chi_b$.

voor koperchloride: $\chi(T_N) = \chi_b$.

Indien we nu enkele vergelijkingen maken met de experimentele waarden, dan verkrijgen we de volgende resultaten:

	$T(^{\circ}\text{K})$	χ_o/χ_b	T/T_N	χ_o/χ_b	$T/T_{N(m.v.)}$	χ_o/χ_b
Mangaanchloride:	1,02	0,32	0,63	0,50	0,54	0,39
	1,40	0,54	0,86	0,75	0,74	0,62
Koperchloride:	1,59	0,03	0,37	0,10	0,21	0,00
	2,73	0,38	0,63	0,50	0,36	0,09
	3,02	0,43	0,70	0,62	0,39	0,12
	3,70	0,77	0,86	0,85	0,48	0,26

De eerste kolom geeft de experimenteel gevonden waarden. De tweede en derde kolom geven de berekende verhouding, waarbij de temperatuur is betrokken respectievelijk op de werkelijke en berekende overgangstemperatuur. Van een goede overeenstemming kan niet worden gesproken; de op T_N betrokken berekeningen leveren een verhouding, die steeds te hoog ligt; de op $T_{N(m.v.)}$ betrokken kolom toont afwijkingen in verschillende richtingen.

Er kan nog een andere vergelijking worden opgesteld, waaraan de susceptibiliteiten langs de voorkeursas, respectievelijk vóór en na het passeren van de drempelveldovergang moeten voldoen. Zoals reeds eerder werd opgemerkt, vindt de overgang van de a - naar de b -fase plaats bij die veldsterkte, waar de vrije enthalpieën G^* van de beide fasen aan elkaar gelijk zijn; zie bijvoorbeeld figuur 1.4. Indien nu, bij een bepaalde temperatuur, $G_a^*(0)$ en $G_b^*(0)$ de waarden van deze grootte voor de beide fasen in veld nul aangeven, geldt:

$$\Delta G^* = G_a^*(0) - G_b^*(0) = \int_0^{H_d} M_b dH - \int_0^{H_d} M_a dH = \frac{1}{2} \chi_b H_d^2 - \int_0^{H_d} M_a dH. \quad (4.29)$$

Bij koperchloride bleek de magnetisatie bij constante temperatuur in de a -fase in goede benadering evenredig te zijn met het uitwendige veld (fig. 3.2), zodat dan geldt:

$$2\Delta G^* = (\chi_b - \chi_a)H_d^2 = \alpha \chi_b H_d^2, \quad (\alpha = 1 - \chi_a/\chi_b) \quad (4.30)$$

De grootte α speelt een rol bij de discussie van resonantieverschijnselen, en is door UBBINK (1953) berekend uit de susceptibiliteitsmetingen aan koperchloride. α daalt van de waarde één bij temperatuur nul, tot de waarde nul bij het néelpunt. Bij mangaanchloride is (4.30) niet toepasbaar, omdat de magnetisatie bij een bepaalde temperatuur in een veld kleiner dan H_d , niet evenredig is met het veld (fig. 3.13). De uitdrukking (4.29) is wel toe te passen, doch slechts in het temperatuurgebied beneden $1,25^\circ\text{K}$, omdat daarboven geen drempelveldovergang meer plaats vindt en uitsluitend een ap -overgang optreedt, zoals uit het fasediagram is gebleken.

Dat de waarden van het berekende drempelveld hoger liggen dan de werkelijke waarden – hetgeen blijkt uit de fasediagrammen, fig. 4.3 en 4.4, waar de tripelpunten bij een hogere veldsterkte liggen dan experimenteel gevonden is – zou in verband kunnen worden gebracht met de eveneens te hoge waarden, die voor de susceptibiliteiten in de a -fase zijn gevonden, indien we de vergelijking betrekken op de met de werkelijke overgangstemperatuur berekende waarden (blz. 79).

Indien we een ogenblik aannemen, dat de afhankelijkheid van ΔG^* van de temperatuur voor verschillende waarden van S dezelfde is, zouden we de sterkere afhankelijkheid van de temperatuur van χ_0 bij koperchloride in verband kunnen brengen met het sterker toenemen van het drempelveld bij stijgende temperatuur dan bij mangaanchloride het geval is. Een kleinere variatie van χ_0 brengt ook een kleiner verschil in $\int MdH$ teweeg, wat in overeenstemming zou zijn met de geringere afhankelijkheid, die H_d van de temperatuur vertoont. ΔG^* hangt echter, behalve van de A 's en de D 's, af van het verloop van de spontane magnetisatie der onderroosters als functie van T , die voor verschillende waarden van S anders is; we mogen de zojuist gemaakte onderstelling dus niet zonder meer aanvaarden.

Hoewel er dus kwalitatief enkele punten van overeenstemming zijn, is de beschrijving van de susceptibiliteit langs de voorkeursas kwantitatief tamelijk slecht te noemen. In de volgende paragraaf zal een korte schets worden gegeven van een berekening, welke, vooral wat de beschrijving in de omgeving van de néeltemperatuur betreft, een betere aansluiting geeft aan de experimenten.

PAR. 5. DE INVLOED VAN DE SHORT RANGE ORDER

Het is duidelijk, dat het falen van de moleculaire-veldtheorie, o. a. waar het de berekening van de susceptibiliteit langs de voorkeursas betreft, voor een groot gedeelte het gevolg is van het verwaarlozen van de correlatie tussen de richtingen van naburige spins, die gewoonlijk wordt aangeduid met de term: ordening op korte afstand. Dit komt het duidelijkste uit bij koperchloride, waar de susceptibiliteit een zeer afwijkend gedrag vertoont boven de néeltemperatuur. Hoewel de magnetisaties der onderroosters bij T_N zijn verdwenen, zullen toch naburige spins anti-parallel ten opzichte van elkaar blijven gekoppeld. Deze koppeling is zó sterk, dat ze het effect van de toename van de susceptibiliteit volgens $(T - \theta)^{-1}$ te niet doet, wat aanleiding geeft tot de sterke verschuiving van het maximum in de magnetisatie bij constant veld. Op de plaats van T_N zal dan slechts een knik optreden, zoals blijkt uit de kromme voor σ_a bij 5525 Oe in figuur 3.5. De beide andere krommen zijn b' - resp. b -oplossingen. Hier kan een knik nauwelijks zichtbaar zijn, omdat de magnetisatie even beneden T_N al wat oploopt. (Zie ook de opmerking aan het einde van hoofdstuk III.)

Een eerste poging om een betere beschrijving te verkrijgen is verricht door MARSHALL (1958)*). Zijn uitgangspunt is als volgt: In koperchloride heeft ieder Cu-ion twee naaste burenen in de c -richting en vier op-één-na-naaste burenen in het ab -vlak (figuur 4.7). Uit de afmetingen van de eenheidscel ($a = 7,38 \text{ \AA}$, $b = 8,04 \text{ \AA}$, $c = 3,72 \text{ \AA}$) blijkt, dat de beide eerstgenoemde inderdaad veel dichterbij liggen dan de vier andere. MARSHALL onderstelt nu een antiferromagnetische koppeling, ter grootte J , langs de korte c -as, en een ferromagnetische, ter grootte J' , in het ab -vlak. Het aantal naaste burenen z is dus twee; het aantal op-één-na-naaste burenen z' bedraagt vier.

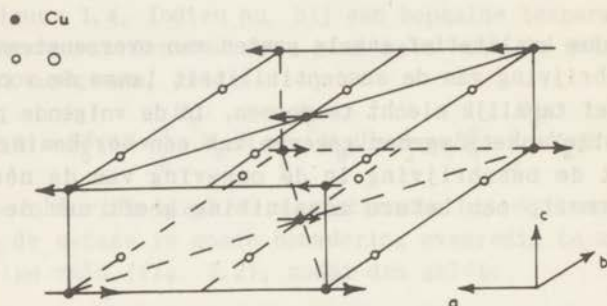


FIG. 4.7

Het rooster van de Cu-ionen in koperchloride
(Overgenomen uit: MARSHALL 1958)

In een ab -vlak staan alle spins parallel aan de a -as. De néeltemperatuur zal hoofdzakelijk worden bepaald door $z'J'$, omdat een antiferromagnetisch gekoppelde lineaire keten geen overgangstemperatuur heeft (ANDERSON 1952).

De short range order wordt bepaald door de factoren van Boltzmann $\exp(-J/kT)$ en $\exp(-J'/kT)$, die het aantal spins bepalen dat $(++)$ staat langs de c -as, resp. $(+-)$ in het ab -vlak. Bij de néeltemperatuur geldt dat $T_N \approx J'/k$, daar - wat ook uit de berekening blijkt - T_N voornamelijk wordt bepaald door J' . (Vgl. de formule van VAN VLECK voor $S = \frac{1}{2}$ en vier burenen: $T_N = 2|J|/k$, welke waarde aanmerkelijk te hoog is). Omdat verder is ondersteld, dat $J' < J$, is bij de overgangstemperatuur $\exp(-J/kT)$ klein, en zal

*) Dr. W. Marshall was zo vriendelijk het artikel reeds voor de publikatie toe te zenden.

er boven deze temperatuur dus nog een aanzienlijke ordening zijn tengevolge van de antiferromagnetische koppeling J . Hiervan uitgaande berekende MARSHALL het verloop van de susceptibiliteit langs de a -as. Dit orde-war probleem werd opgelost met de methode van BETHE (1935) en PEIERLS (1936). Het rooster wordt in twee onderroosters verdeeld. De ab -vlakken behoren afwisselend tot het ene of tot het andere rooster. In de volkomen geordende toestand bestaat het ene rooster uitsluitend uit (+) spins, het andere uit (-) spins. Beschouwd wordt nu een cluster, gevormd door een ion met zijn twee naaste burens uit de aangrenzende ab -vlakken en zijn vier op-één-na-naaste burens uit het eigen vlak. In aanwezigheid van een uitwendig veld maakt het verschil of het centrale ion tot het (+) rooster, of tot het (-) rooster behoort. Een viertal parameters wordt ingevoerd: λ_1 en ϕ_1 die aangeven of een naaste buur, resp. een op-één-na-naaste buur 'goed' of 'fout' staat ten opzichte van het centrale ion, dat behoort tot het (+) rooster, en overeenkomstig λ_2 en ϕ_2 voor het centraal ion uit het (-) rooster. Uit consistentievoorwaarden kunnen vergelijkingen voor de vier parameters worden afgeleid. Het magnetisch moment is evenredig met het aantal spins dat (+) staat verminderd met het aantal dat (-) staat. Er blijkt een kritische waarde te zijn voor de grootte $t = \exp(-J/kT)$, waarboven uitsluitend een ongeordende oplossing voorkomt. Deze waarde t_c blijkt te voldoen aan:

$$t_c^\alpha = 1 - \frac{1}{2} t_c \quad .$$

waarbij $\alpha = J'/J$. Dit bevestigt dus de bewering, dat de overgangstemperatuur naar nul gaat indien J' afneemt. Beneden de aldus bepaalde overgangstemperatuur is een geordende oplossing mogelijk. De uiteindelijk berekende susceptibiliteit zal, indien α kleiner is dan 0,21, een maximum hebben, dat boven T_N ligt. In figuur 4.8 is het verloop van de susceptibiliteit als functie van de gereduceerde temperatuur uitgezet, met de verhouding J'/J als parameter. *)

Toegepast op koperchloride, waar het maximum in de susceptibiliteit bij ongeveer 5,2°K ligt, blijkt een waarde van $\alpha = 0,138$ te volgen uit de ligging van dit maximum. De absolute waarden van de susceptibiliteit blijken beter aan te sluiten bij de waarde 0,165. MARSHALL berekende ook nog het verloop van de

*) Voor zover kon worden nagegaan, is in deze grafiek geen rekening gehouden met de waarde van de g -factor langs de a -as. In de door ons ingetekende punten is deze derhalve ook gelijk aan twee genomen.

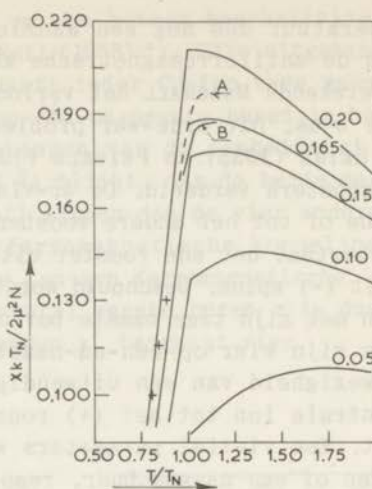


FIG. 4.8

De berekende susceptibiliteit langs de voorkeursas van koperchloride, voor verschillende waarden van J'/J , als functie van T/T_N .

A: exp. waarden uit poedermetingen (VAN DER MAREL e.a. 1955)

B: exp. waarden uit hoofdstuk IIIA; ook enkele punten bij lagere temperaturen zijn ingetekend (+).

(Overgenomen uit: MARSHALL 1958)

soortelijke-warmtekromme. Deze komt slecht overeen met de werkelijkheid. Een verbetering is te verwachten, indien in plaats van het gebruikte Ising model, de interactie volgens Heisenberg zou worden gebruikt. Indien deze verbeterde beschrijving inderdaad goed zou aansluiten aan de experimentele gegevens van koperchloride, ligt hier misschien een mogelijkheid, dit model uit te breiden, en toe te passen op mangaanchloride en -bromide. De ligging van de mangaanionen vertoont enige overeenkomst met die van koperchloride, omdat we ook bij mangaanchloride ons de bovengenoemde vlakken kunnen voorstellen, waarbinnen dan ferromagnetische koppeling op zou moeten treden; zie figuur 3.9. De voorkeursrichting bevindt zich in dit yz -vlak, langs de kortste van deze twee assen. De antiferromagnetische koppeling zou dan echter, nog altijd volgens dit model, relatief minder te betekenen hebben dan bij koperchloride, daar de afstand tussen de yz -vlakken van dezelfde orde van grootte is als de afstand tussen de ionen in deze vlakken. Het geringe verschil tussen de plaats van het maximum van de susceptibiliteit en T_N zou dan duiden op de hieruit volgende grotere waarde van J'/J . Zolang echter

niet bekend is, tot welke onderroosters de verschillende ionen in het rooster van mangaanchloride behoren, kan hierover niets naders worden gezegd.

PAR. 6. ENKELE SLOTOPMERKINGEN

De drie besproken zouten vertonen een grote overeenkomst in gedrag, zowel ten aanzien van de verschijnselen beneden de néel-temperatuur alsook daarboven. De moleculaire-veldbenadering geeft kwalitatief een goede beschrijving, doch faalt bij verschillende kwantitatieve vergelijkingen. Dit ligt in het wezen van de theorie opgesloten. Modellen, die de plaatsruilwisselwerking exacter in rekening brengen laten ons in de steek bij de interpretatie van het gedrag beneden het overgangspunt, en geven slechts enkele punten tot vergelijk hierboven. Hier ligt dus nog een groot gebied braak.

Vergelijking van de metingen aan de beide mangaanzouten met andere experimentele gegevens is niet mogelijk, daar deze niet beschikbaar zijn. BÖLGER trachtte microgolfresonantie waar te nemen, maar kon wegens de zeer grote lijnbreedte, hieruit geen conclusies trekken. Alleen door waarneming der absorptie bij relatief lage radiofrequenties kon POULIS de overgangen tussen de *a*-, *b*- en *p*-fase bepalen.

In de beschrijving waarmede de fase-overgangen konden worden aangepast aan de berekeningen uit de moleculaire-veldtheorie, door een afhankelijkheid van de temperatuur van de *A*'s en de *D*'s in te voeren, kan niet meer worden gezien dan een zuiver formele aanpassing. Weliswaar wordt hiermede op sommige punten een behoorlijke aansluiting gegeven tussen experimenten en berekeningen, doch de fysische interpretatie ontbreekt. Het zal uit een theorie, die het gedrag exact kan beschrijven, moeten blijken, of hieraan meer dan een formele functie kan worden toegekend.

SUMMARY

This thesis deals with the magnetic behaviour of three salts which become antiferromagnetic in the temperature region of liquid helium. These salts are copper chloride (transition temperature 4.33°K), manganese chloride (1.62°K) and manganese bromide (2.14°K), all hydrated.

Chapter I contains a summary of the theoretical results concerning antiferromagnetism. Special attention is given to an extension of the molecular field theory of NÉEL, by GORTER and Mrs. VAN PESKI-TINBERGEN, accepting an anisotropic exchange interaction between and inside the sublattices. Some results obtained from more refined statistical theories are mentioned. Chapter II gives a description of the experimental method and apparatus used. In chapter III the experimental results are given for the three salts separately. The results on copper chloride below 4.3°K are reviewed; the susceptibility above 4.3°K still rises with increasing temperature, passing through a maximum at about 5.2°K in weak fields.

Manganese chloride behaves generally in the same way. The results are summarized in figs. 3.10 - 3.15. A phase diagram has been drawn, giving the transition lines separating the two antiferromagnetic states from each other and from the paramagnetic state, for the applied field along the preferred axis. For the field perpendicular to the preferred axis a similar curve has been drawn giving the separation between the antiferromagnetic and the paramagnetic phase (fig. 3.14). This diagram, obtained from the maxima in the magnetization *vs* temperature curves, is in good agreement with values obtained by POULIS from nuclear magnetic resonance and by HARTMANS from the specific heat in an external field. The threshold field value is about 7800 Oe and is not very dependent upon temperature. The paramagnetic susceptibility corresponds with the theoretical value for spin $5/2$; a small deviation from the Curie-Weiss law has been found in the neighbourhood of the Néel temperature.

The results on manganese bromide are given in figs. 3.16 - 3.20. No threshold phenomenon occurs above 1°K .

In chapter IV the calculations of GORTER and Mrs. VAN PESKI are extended to arbitrary values of the spin. The experimental data of chapter III are compared with these results. The coefficients of the molecular field are computed from the values of the perpendicular susceptibility and of the parallel susceptibility above the threshold field, both at zero temperature, the

threshold field value at zero temperature and the energy obtained from specific heat measurements. The phase diagram, as calculated from these coefficients, is in good agreement with the experimental one, if one fits the two diagrams at the Néel point. The agreement between the calculated and the experimental susceptibility is not so good. This is connected with the short range order, which exists above the transition temperature and which is neglected in the molecular field theory.

A recent theoretical paper by MARSHALL on copper chloride is reviewed. In this article ferromagnetic interaction is assumed in planes perpendicular to the *c*-axis and antiferromagnetic interaction along lines parallel to that axis. A statistical treatment based on the BETHE-PEIERLS method leads to a calculated susceptibility along the preferred axis of copper chloride which is in reasonable agreement with the experimental data.

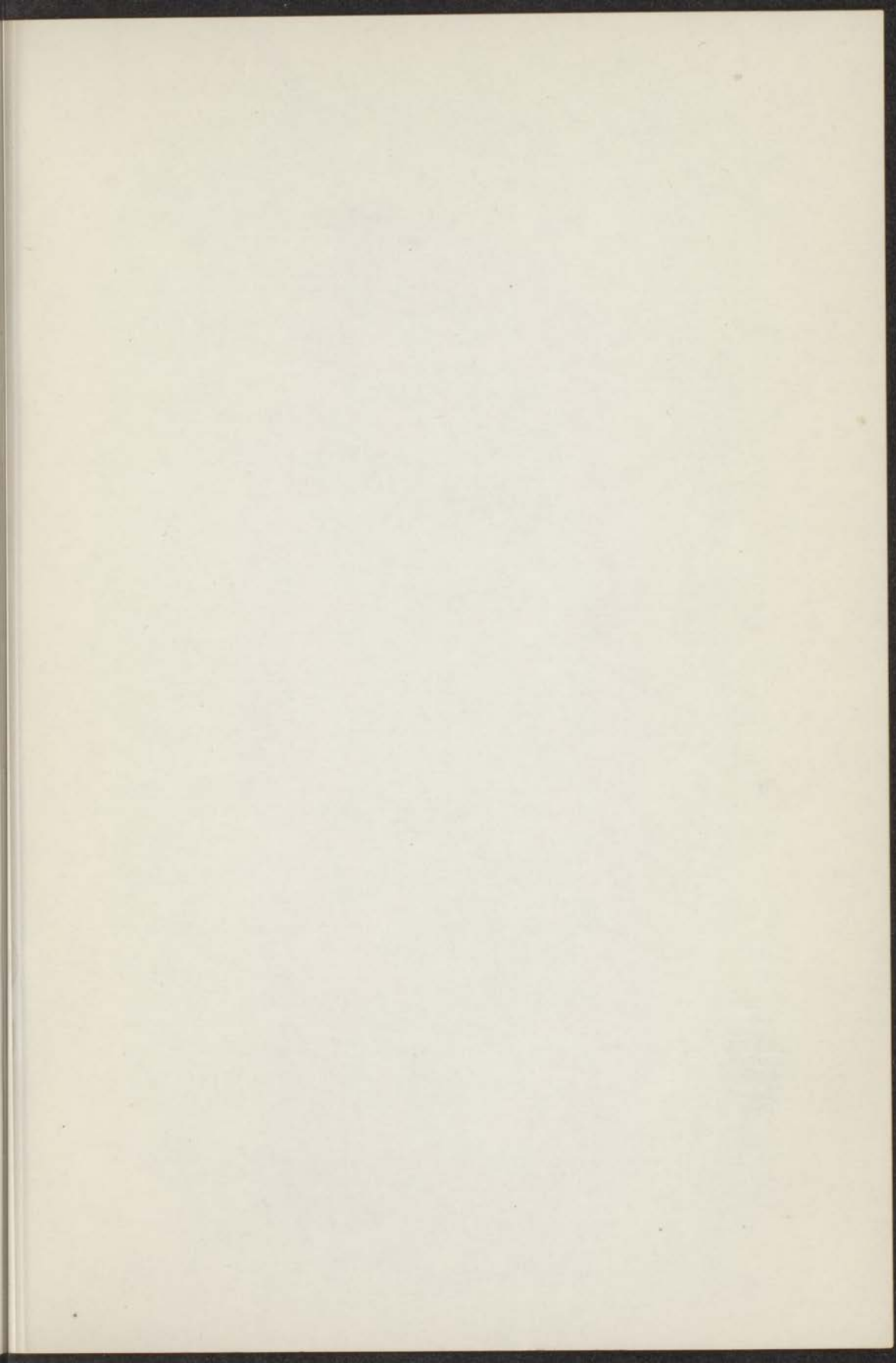
LITERATUUR

- ANDERSON, P. W., 1951 - Phys. Rev. **83**, 1260.
1952 - Phys. Rev. **86**, 694.
- BETHE, H. A., 1935 - Proc. roy. Soc., London A **150**, 552.
- BROWN, H. A. en LUTTINGER, J. M., 1955 - Phys. Rev. **100**, 685.
- DANIELS, J. M. en LEBLANC, M., 1958 - mededeling; publicatie in voorbereiding.
- FOËX, M., 1948 - C. R. Acad. Sci., Paris **227**, 193.
- FRIEDBERG, S. A., 1952 - Commun. 289d; Physica **18**, 714.
- FRIEDBERG, S. A. en WASSCHER, J. D., 1953 - Commun. 293c; Physica **19**, 1072.
- GORTER, C. J., DE HAAS, W. J. en VAN DEN HANDEL, J., 1933 - Commun. 222d; Proc. kon. Akad. Wet., Amsterdam **36**, 158.
- GORTER, C. J. en HAANTJES, J., 1952 - Commun. Suppl. 104b; Physica **18**, 285.
- GORTER, C. J. en VAN PESKI-TINBERGEN, TINEKE, 1956 - Commun. Suppl. 110b; Physica **22**, 273.
- GRIFFEL, M. en STOUT, J. W., 1950 - J. chem. Phys. **18**, 1455.
- DE HAAS, W. J. en GORTER, C. J., 1930 - Commun. 208c; Proc. kon. Akad. Wet., Amsterdam **33**, 676.
- VAN DEN HANDEL, J., 1940 - Acad. Proefschrift, Leiden.
- VAN DEN HANDEL, J., GIJSMAN, H. M. en POULIS, N. J., 1952 - Commun. 290c; Physica **18**, 862.
- HARDEMAN, G. E. G. en POULIS, N. J., 1955 - Commun. 300c; Physica **21**, 728.
- HENRY, W. E., 1953a - Phys. Rev. **91**, 435.
1953b - Phys. Rev. **92**, 844.
1954 - Phys. Rev. **94**, 1146.
- HOFMANN, J. A., PASKIN, A., TAUER, K. J. en WEISS, R. J., 1956 - J. Phys. Chem. Solids **1**, 45.
- HULTHÉN, L., 1936 - Proc. kon. Akad. Wet., Amsterdam **39**, 190
1939 - Ark. Mat. Astr. Fys. **26A**, No. 11.
- JAGANNADHAM, A. V., 1950 - Proc. Rajasthan Acad. Sci. **1**, 6; Chem. Abstr. 1951, No. 9948d.
- KAPADNIS, D. G. en HARTMANS, R., 1956 - Commun. 303c; Physica **22**, 181.

- KASTELEIJN, P. W. en VAN KRANENDONK, J., 1956 - *Physica* **22**, 317 en 367.
- KRAMERS, H. A., 1930 - *Proc. kon. Akad. Wet.*, Amsterdam **33**, 959.
1933 - *Physica* **1**, 182.
- VAN KRANENDONK, J. en VAN VLECK, J., 1958 - *Rev. mod. Phys.* **30**, 1.
- KUBO, R., 1952 - *Phys. Rev.* **87**, 568.
- LANDAU, L., 1933 - *Phys. Z. Sowjetunion* **4**, 675.
- LI, Y. Y., 1951 - *Phys. Rev.* **84**, 721.
- LIDIARD, A. B., 1954 - *Rep. Progr. Phys.* **17**, 201.
- VAN DER MAREL, L. C., VAN DEN BROEK, J., WASSCHER, J. D. en GORTER, C. J., 1955 - *Commun.* 300d; *Physica* **21**, 685.
- MARSHALL, W., 1958 - *J. Phys. Chem. Solids* (in voorbereiding).
- NAGAMIYA, T., YOSIDA, K. en KUBO, R., 1955 - *Advances in Phys.* **4**, 1.
- NÉEL, L., 1932, *Ann. Physique* (10), **18**, 5.
1936, *ibid.* (11), **5**, 232; *C.R. Acad. Sci.*, Paris **203**, 304.
1948, *ibid.* (12), **3**, 137.
- OPECHOWSKI, W., 1937 - *Physica* **4**, 181.
- PASKIN, A., 1957 - *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 232.
- PEIERLS, R., 1936 - *Proc. Camb. phil. Soc.* **32**, 477.
- POULIS, N. J., 1952 - *Acad. Proefschrift*, Leiden.
- POULIS, N. J. en HARDEMAN, G. E. G.,
1952a - *Commun.* 287a; *Physica* **18**, 201.
1952b - *Commun.* 288b; *Physica* **18**, 315.
1953 - *Commun.* 291d; *Physica* **19**, 391.
1954 - *Commun.* 294a; *Physica* **20**, 7.
- POULIS, N. J., HARDEMAN, G. E. E. en BÖLGER, B., 1952 - *Commun.* 288e; *Physica* **18**, 429.
- SHULL, C. G. en SMART, J. S., 1949 - *Phys. Rev.* **76**, 1256.
- SHULL, C. G., STRAUSSER, W. A. en WOLLAN, E. O., 1951 - *Phys. Rev.* **83**, 333.
- SMART, J. S. 1953 - *Rev. mod. Phys.* **25**, 327.
- STOUT, J. W. en ADAMS, H. E., 1942 - *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 1535.
- STREET, R., 1951 - *Sci. Progr.* **39**, 258.
- TRAPEZNIKOWA, O. N. en SCHUBNIKOW, L. W., 1935 - *Phys. Z. Sowj. Union* **7**, 66.

- UBBINK, J., 1953 - Acad.Proefschrift, Leiden; Commun.Suppl.105c; Physica 19, 919.
- VAN VLECK, J., 1941 - J.chem.Phys. 9, 85.
1951 - J.Phys.Radium 12, 262.
- WEISS, P., 1907 - J.Phys.théor.appl. (4), 6, 661.
- WEISS, P.R., 1948 - Phys.Rev. 74, 1493.
- WOLF, W.P., 1957 - J.appl.Phys. 28, 780.
- WOLTJER, H.R. en KAMERLINGH ONNES, H., 1925 - Commun.193c; Proc.kon.Akad.Wet., Amsterdam 28, 544.
- WOLTJER, H.R. en WIERSMA, E.C., 1929 - Commun.201a; Proc.kon.Acad.Wet., Amsterdam 32, 735.
- ZEHLE, V., 1950 - Z.Naturforsch. 5a, 344.
- ZIMAN, J.M., 1952 - Proc.phys.Soc.A, 65, 540 en 548.

Commun.: Communications from the Kamerlingh Onnes Laboratorium, Leiden.



- FIDRA, J., 1927 - *Arch. Physiol. (H. Liden, Götting. Suppl.)* 1927
 Physik 24, 215.
- VAN NISSE, J., 1921 - *J. chem. Phys.* 3, 25.
 1921 - *J. Phys. Colloid 11*, 222.
- NISSE, J., 1927 - *J. Phys. Colloid. vol. 11*, 4, 241.
- NISSE, J., 1928 - *Phys. Rev.* 74, 1873.
- NISSE, J., 1927 - *J. appl. Phys.* 28, 780.
- NISSE, J. & KASTNER, H., 1925 - *Comm. Phys. Soc.
 Ind. Nat. Sci., Amsterdam 22*, 244.
- NISSE, J. & NISSE, J., 1929 - *Comm. Phys. Soc. Ind. Nat.
 Sci., Amsterdam 22*, 275.
- ZWISL, G., 1920 - *J. Naturforsch.* 34, 244.
- ZWISL, G., 1922 - *Protoplasma 5*, 61, 240 or 241.

Received Communications from the Keesler's Dunes Laboratory,
 Liden.

