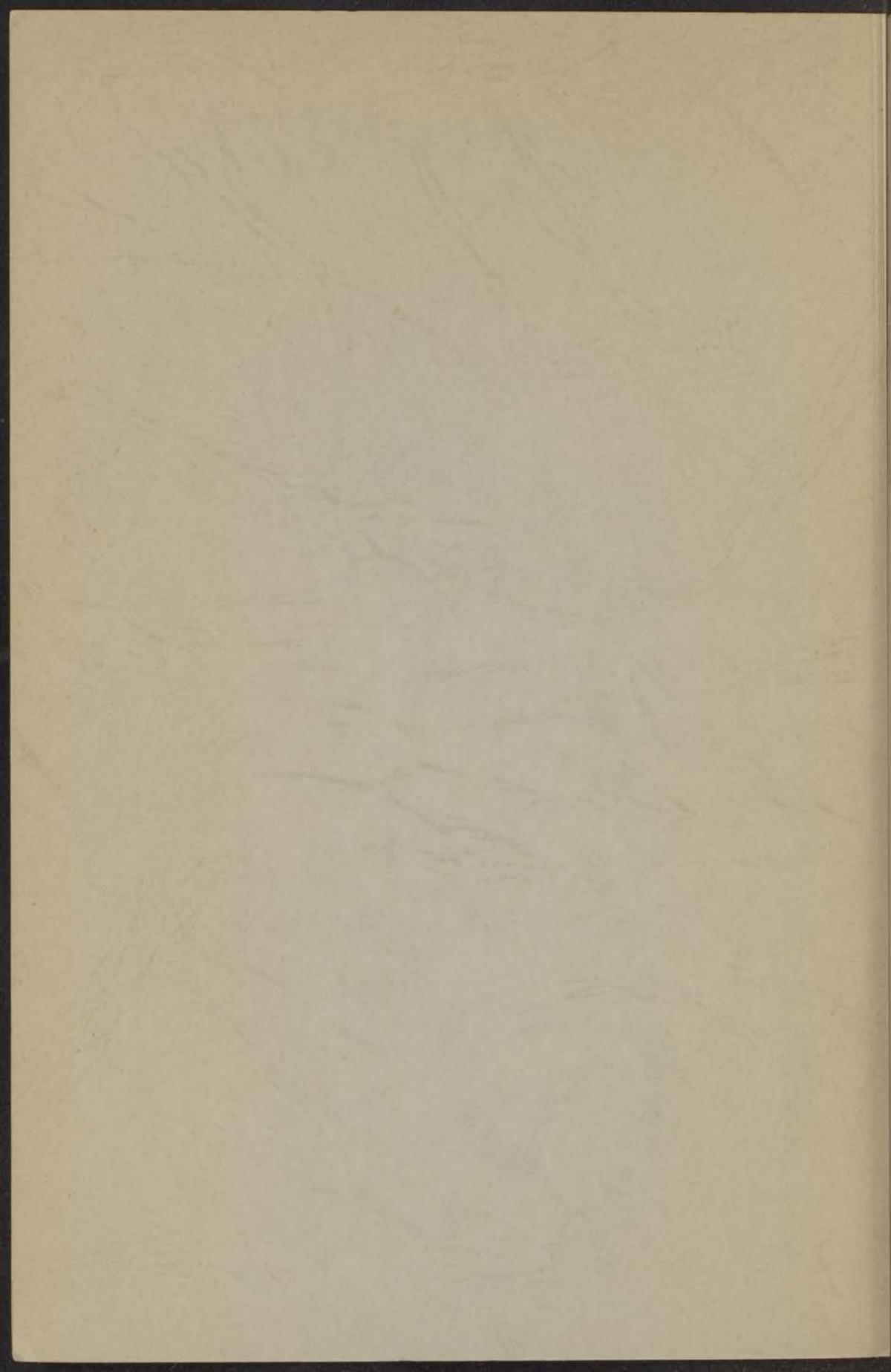


14 L

105

HET PATROON VAN DE
MAGNETISCHE KERNSPINRESONANTIE
IN ENKELE VASTE STOFFEN

W. v. D. LUGT



HET PATROON VAN DE
MAGNETISCHE KERNSPINRESONANTIE
IN ENKELE VASTE STOFFEN

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. G. SEVENSTER, HOGLERAAR IN DE
FACULTEIT DER GODGELEERDHEID, PUBLIEK TE VER-
DEDIGEN OP WOENSDAG 20 DECEMBER 1961 TE 15 UUR

DOOR

WILLEM VAN DER LUGT

GEBOREN TE AMSTERDAM IN 1929

DRUCO DRUKKERIJBEDRIJVEN - LEIDEN

HET PATROON VAN DE
MAGNETISCHE KRYSTALLEN
IN ENKEL VASTE STOFFEN

Promotor: Prof. Dr. C.J. Gorter

Dit proefschrift is bewerkt onder toezicht van Dr.Ir. N.J. Poulis

Het onderzoek, dat in dit proefschrift wordt beschreven, heeft plaatsgevonden in het kader van de Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie en werd mogelijk gemaakt door een subsidie van de Nederlandse Organisatie voor Zuiver Wetenschappelijk Onderzoek.

INHOUD

Hoofdstuk I	Inleiding	1
	1) De onderzoeksmethodiek	7
	2) De theoretische beschrijving	8
	3) De bouw-ruimte en de bouw-ruimte	8
	4) Zwaarte-constante van de kristallen en de kristallografie	11

Hoofdstuk II	Deel van de kristallen in relatie tot de zwaarte-constante	18
--------------	--	----

2.1	Deel van de kristallen	18
	1) De zwaarte-constante	18
	2) De zwaarte-constante	19
	3) De zwaarte-constante van de kristallen	19
	4) De zwaarte-constante van de kristallen	21
	5) De zwaarte-constante van de kristallen	21
	6) De zwaarte-constante van de kristallen	21

2.2	Deel van de kristallen	21
	1) De zwaarte-constante	21
	2) De zwaarte-constante	21
	3) De zwaarte-constante	21
	4) De zwaarte-constante	21

Aan mijn Ouders

Aan mijn Vrouw

Hoofdstuk III	Deel van de kristallen	21
---------------	------------------------	----

INHOUD

	blz.
Hoofdstuk I Inleiding	7
1) De overgangswaarschijnlijkheid	7
2) De klassieke beschrijving	8
3) De Gauss-kromme en de Lorentz-kromme	9
4) Fysische oorzaken van lijnverbreding en lijnsplitsing	11
Hoofdstuk II Enkele aspecten van kernresonantie in metalen en in magnetische éénkristallen	16
II a Metalen	16
1) Het huideffect	16
2) Quadrupoleffecten	17
3) De polarisatie van de geleidingselectronen	19
4) De kernspin-rooster relaxatietijd	20
5) De Knight shift	21
6) De indirecte kernspin-kernspinwisselwerking	23
II b Magnetische éénkristallen	24
7) Inleiding	24
8) Paramagnetische toestand	25
9) Vaststaande magnetische momenten	28
10) Shubnikov-groepen	32
Hoofdstuk III Meettechniek	37

Hoofdstuk IV	De meting en interpretatie van de kernresonantielijnen in verdunde koper-mangaanlegeringen	43
	1) Inleiding	43
	2) De legeringen	44
	3) Resultaten	46
	4) Vergelijking van de meetresultaten met die van andere auteurs	49
	5) Interpretatie van de lijnbreedtemetingen	49
	6) Nadere discussie van de overeenstemming tussen theorie en experiment	57
	7) Het magnetisch gedrag van de mangaanionen in het metaal	60
Hoofdstuk V	Het magnetisch phasediagram van cobaltchloride	64
	1) Inleiding	64
	2) Resultaten	64
Hoofdstuk VI	De splitsing van de magnetische protonspinresonantielijnen in azuriet	69
	1) Inleiding	69
	2) Metingen	70
	3) Interpretatie van de diagrammen	73
	4) De overgang van de paramagnetische toestand in de antiferromagnetische toestand	78
Hoofdstuk VII	De splitsing van de magnetische kernresonantielijnen in vivianiet	81
	1) Inleiding	81
	2) Metingen	83
	3) Discussie van de resultaten	95
Summary		100

HOOFDSTUK I

Inleiding.

par. 1 De overgangswaarschijnlijkheid.

Het verschijnsel van de magnetische kernresonantie komt in het kort op het volgende neer. Vele atoomkernen dragen een mechanisch spinmoment $\vec{b} = \hbar\vec{I}$, waaraan een magnetisch moment $\vec{\mu}_I = \gamma\hbar\vec{I}$ gekoppeld is. De gyromagnetische verhouding γ is karakteristiek voor iedere isotoop. De spectroscopische energie van een kern-dipool in een magnetisch veld is $-\vec{\mu}_I \cdot \vec{H}_0$. Door richtingsquantisatie ontstaan $2I + 1$ aequidistante energieniveaux met energie $-m\gamma\hbar H_0$, waarin m het magnetisch quantumgetal voorstelt ($-I \leq m \leq +I$). Met een magnetisch wisselveld $2\vec{H}_1 \cos \omega t$, dat loodrecht staat op \vec{H}_0 en waarvan de hoekfrequentie $2\pi\nu = \omega$ ten naaste bij gelijk is aan $\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \gamma H_0$ is het mogelijk overgangen te induceren tussen opeenvolgende niveaux. De energie, die daardoor aan het magnetisch wisselveld onttrokken wordt, kan met een geschikte apparatuur worden gedetecteerd. Indien het systeem zich ten tijde $t = 0$ in de toestand m bevindt, wordt de waarschijnlijkheid, dat het zich ten tijde t in de toestand $m + 1$ bevindt, gegeven door: $|c(t)|^2 = (1/\hbar^2) | \langle m | H_1 | m + 1 \rangle |^2 | (1 - \exp i \Delta \omega t) / \Delta \omega |^2 = \omega_1^2 (I - m)(I + m + 1) (\sin^2 \frac{1}{2} \Delta \omega t) / (\Delta \omega)^2$. Hierin is $\omega_1 = \gamma H_1$ en $\Delta \omega = \omega_0 - \omega$. In werkelijkheid is er een quasi-continuüm van energieniveaux met als gevolg een distributie van resonantiefrequenties ν_r in de buurt van ν_0 volgens een verdelingsfunctie $f(\nu_r) = f(\omega_r/2\pi)$. Deze functie is genormeerd door $\int_{-\infty}^{+\infty} f(\nu_r) d\nu_r = 1$. De overgangswaarschijnlijkheid per tijdseenheid is nu:

$$\begin{aligned}
 w_{m \rightarrow m+1} &= (1/t) \omega_1^2 (I - m)(I + m + 1) \times \\
 &\times \int_{-\infty}^{+\infty} \{1/(\omega_r - \omega)^2\} \{\sin^2 \frac{1}{2}(\omega_r - \omega) t\} f(\omega_r/2\pi) d(\omega_r/2\pi) = \\
 &= (\omega_1^2/4) (I - m)(I + m + 1) f(\nu) \quad (1.1.1)
 \end{aligned}$$

Nu is $w_{m \rightarrow m+1} = w_{m+1 \rightarrow m}$ wegens de gelijkheid van de corresponderende matrixelementen. Een geïsoleerd kernspinsysteem is dus gedurende slechts zeer korte tijd in staat tot energieopname uit het aangelegde magnetische wisselveld (verzadiging).

Het kernspinsysteem is echter aan verschillende relaxatiemechanismen onderhevig, die men phaenomenologisch beschrijft met twee relaxatietijden t_1 en t_2 . De longitudinale relaxatietijd t_1 beschrijft de energieuitwisseling van het kernspinsysteem met zijn omgeving. Deze omgeving bevat magnetische dipolen, die een in de tijd fluctuerend magnetisch veld veroorzaken op de plaats van een kerndipool. De spectraalcomponenten met ω_0 en $2\omega_0$ van dit inwendig wisselveld kunnen overgangen van de kernspins induceren. Laat in het geval $I = \frac{1}{2}$ het bovenste niveau n_- electronen bevatten en het onderste n_+ ; n_0 zij het verschil in bezetting bij thermisch evenwicht en n het verschil in een situatie, waarbij het thermisch evenwicht verstoord is. Dan wordt het spin-roosterrelaxatieproces beschreven door: $dn/dt = (n_0 - n)/t_1$. Voor de magnetisatie van het kernspinsysteem geldt evenzo:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{t_1} \quad (1.1.2)$$

par.2 De klassieke beschrijving.

De bewegingsvergelijking voor één kernspin in een constant magnetisch veld \vec{H}_0 luidt: $d\vec{\mu}_I/dt = \gamma(\vec{\mu}_I \times \vec{H}_0)$ (1.2.1)

De kernspin precedeert met de Larmorfrequentie $\omega_0 = \gamma H_0$ om de vector \vec{H}_0 . Een uitwendig wisselveld $2H_1 \cos \omega t$ ($H_1 \perp H_0$) is te ontbinden in twee circulair gepolariseerde velden, waarvan er één roteert met dezelfde draaizijn als de kernspin. Onder invloed van deze component treedt naast de precessie een nutatie van de kernspin op; de andere component wordt verwaarloosd. Voor de magnetisatievector $\vec{M} = \sum_j \vec{\mu}_{Ij}$ geldt naar analogie van (1.2.1) de macroscopische bewegingsvergelijking:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{H}) \quad (1.2.2)$$

\vec{H} bestaat uit de componenten $H_1 \cos \omega t$, $H_1 \sin \omega t$, H_0 . De formule (1.2.2) moet worden uitgebreid met een term (1.1.2) voor de spin-roosterrelaxatie en termen voor de z.g. transversale relaxatie, die beschreven wordt door t_2 . Voor t_2 treft men twee definities aan.

1) t_2 wordt bepaald door de breedte van de functie $f(\nu)$, die meestal een klokvorm heeft; t_2 wordt dan gedefinieerd als $\frac{1}{2} f(\nu)_{\max}$.

2) t_2 wordt bepaald door het uitsterven van een eventuele magnetisatiecomponent loodrecht op \vec{H}_0 volgens

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{t_2} \quad (1.2.3)$$

Men kan ook zeggen: t_2 is de tijd, waarin de componenten van de kernspins in het xy -vlak onderling uit fase raken. De bewegingsvergelijking (1.2.2), aangevuld met de relaxatietermen (1.1.2) en (1.2.3) vormen de bekende vergelijkingen van Bloch. In het geval van de stationnaire oplossing, waarbij de reële en imaginaire susceptibiliteiten χ' en χ'' constant zijn, geldt voor χ'' :

$$\chi'' = \frac{\gamma t_2 \chi_0 H_0}{1 + (t_2 \Delta \omega)^2 + \omega_1^2 t_1 t_2} \quad (1.2.4)$$

χ'' bepaalt de absorptie uit het wisselveld. De vorm van de absorptiekromme is een z.g. Lorentz-kromme. Vorm en breedte van de kromme zijn in overeenstemming met zowel de eerste, als de tweede definitie van t_2 . Wanneer $\omega_1^2 t_1 t_2$ niet $\ll 1$, treedt verbreding door verzadiging op. Indien de transversale relaxatie niet door formule (1.2.3) beschreven wordt, wijkt de lijnvorm af van een Lorentz-kromme en verliest de tweede definitie van t_2 zijn zin.

par. 3 De Gauss-kromme en de Lorentz-kromme.

Twee bekende mathematische functies, die een klokvorm voorstellen, zijn de Gauss-kromme $g(\nu) = a \exp - \{(\nu - \nu_0)/b\}^2$ en de

- reeds genoemde Lorentz-kromme $l(\nu) = a/[1 + \{(\nu - \nu_0)/b\}^2]$. Indien het oppervlak van beide krommen, door de keuze van a , genormeerd is op 1, onderscheiden $l(\nu)$ en $g(\nu)$ zich onderling, doordat bij $l(\nu)$ een relatief groot deel van het oppervlak zich onder de uitlopers bevindt, terwijl $g(\nu)$ juist met toenemende $|\nu - \nu_0|$ sneller afvalt. De grootte b noemen we in beide gevallen de breedteparameter. Om de breedte van een absorptiekromme $f(\nu)$ te karakteriseren gebruikt men verder wel de volgende grootheden:
- 1^e) Δ_{mm} , de afstand tussen maximum en minimum van de eerste afgeleide, is vooral van betekenis bij gebruik van een phase-gevoelige versterker.
 - 2^e) $\Delta_{\frac{1}{2}}$, de afstand tussen de punten, waar de kromme tot op de helft van de topwaarde is afgevallen, is gebruikelijk bij directe waarneming op een oscilloscoop.
 - 3^e) $\overline{\Delta\nu^2}$, het tweede moment, dat in enkele gevallen streng berekend kan worden.
 - 4^e) $1/f(\nu)_{\max}$ met $\int_{-\infty}^{+\infty} f(\nu)d\nu = 1$ sluit aan bij de eerste definitie van t_2 .

TABEL I

	Δ_{mm}	$\Delta_{\frac{1}{2}}$	$\overline{\Delta\nu^2}$	$\overline{\Delta\nu^4}$	opp.	$\frac{1}{f(\nu)_{\max}}$	t_2	$\frac{\overline{\Delta\nu^4}}{(\overline{\Delta\nu^2})^2}$
Lorentz	$\frac{2b\sqrt{3}}{3}$	$2b$	$\frac{\infty}{\pi}$ $\frac{2b^2\nu_a}{\pi}$	$\frac{\infty}{3\pi}$ $\frac{2\nu_a^3 b}{3\pi}$	πab	πb	$\frac{1}{2\pi b}$	$\frac{\infty}{8b}$ $\frac{\pi\nu_a}{8b}$
Gauss	$b\sqrt{2}$	$2b\sqrt{\ln 2}$	$\frac{b^2}{2}$	$\frac{3b^4}{4}$	$ab\sqrt{\pi}$	$b\sqrt{\pi}$	$\frac{1}{2b\sqrt{\pi}}$	3
Recht- hoek	$2b$	$2b$	$\frac{b^2}{3}$	$\frac{b^4}{5}$	$2ab$	$2b$	$\frac{1}{4b}$	$\frac{9}{5}$

In tabel I zijn deze en andere grootheden voor de in de tekst gedefinieerde $l(\nu)$ en $g(\nu)$ opgenomen. Ter vergelijking zijn dezelfde grootheden ook vermeld voor een rechthoek met breedte $2b$ en hoogte a . Het tweede en het vierde moment van een Lorentz-kromme zijn oneindig. In tabel I zijn benaderde waarden opgegeven

voor het geval we de Lorentz-kromme afsnijden voor $|\nu - \nu_0| \geq \nu_a$ met $\nu_a \gg b$. De verhouding van het vierde moment en het kwadraat van het tweede moment zegt iets over de vorm van de kromme: naarmate deze verhouding kleiner is, is het oppervlak onder de uitlopers van minder belang.

Een lijnvorm die bepaald wordt door twee, onderling onafhankelijke, verbredingsmechanismen, die ieder afzonderlijk de lijnvormen $f_1(\nu)$ en $f_2(\nu)$ ten gevolge zouden hebben, wordt weergege-

ven door: $f(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(\nu - \nu') f_2(\nu') d\nu'$. Twee Lorentz-krommen $l_1(\nu)$ en $l_2(\nu)$, op deze wijze "in elkaar gevouwen", geven een nieuwe Lorentz-kromme met een lijnbreedteparameter, die gelijk is aan de som van de oorspronkelijke lijnbreedteparameters: $b_t = \sum_i b_i$ en $1/t_{2t} = \sum_i 1/t_{2i}$. Uit twee Gauss-krommen $g_1(\nu)$ en $g_2(\nu)$ ontstaat eveneens een nieuwe Gauss-kromme, waarvan de lijnbreedteparameter b_t echter gelijk is aan $(\sum_i b_i^2)^{1/2}$.

par. 4 Fysische oorzaken van lijnverbreding en lijnsplitsing.

De cohaerentie tussen de kernspins kan worden verstoord door o.a. de volgende verschijnselen:

- A) Iedere kerndipool veroorzaakt een magnetisch veld $\vec{h}_1(x, y, z)$ in zijn omgeving. Als gevolg daarvan is het magneetveld ter plaatse van een kern k : $\vec{H}_0 + \vec{h}_1(x_k, y_k, z_k)$. De frequentie van de Larmorprecessie is hierdoor van kern tot kern verschillend, waardoor de spins onderling uit fase raken.
- B) Twee kernen j en k kunnen tegelijk een overgang naar een ander niveau maken, mits $\Delta m_j + \Delta m_k = 0$. Deze overgangen beperken de levensduur van een spin-toestand en geven daardoor eveneens aanleiding tot verbreding van de resonantielijne.
- C) De levensduur van een spin-toestand wordt evenzeer beperkt door een overgang in het kader van de spin-roosterwisselwerking. De waarde van t_2 wordt dus mede bepaald door die van t_1 . De lijnverbreding tengevolge van dit mechanisme heeft de vorm van een Lorentz-kromme, $l(\nu)$ met $b = 1/4\pi t_1$.

Naast A, B, en C kunnen nog andere oorzaken tot lijnverbreding optreden. Voor de mechanismen A en B heeft Van Vleck¹ een strenge berekening van het tweede en vierde moment gegeven voor het geval, dat de Hamiltoniaan van de wisselwerking tussen twee spins \vec{I}_j en \vec{I}_k geschreven kan worden als de som van de z.g. dipool-dipoolwisselwerking:

$\gamma_j \gamma_k \hbar^2 \{ r_{jk}^{-3} (\vec{I}_j \cdot \vec{I}_k) - 3 r_{jk}^{-5} (\vec{r}_{jk} \cdot \vec{I}_j) (\vec{r}_{jk} \cdot \vec{I}_k) \}$ en de zg. scalaire wisselwerking $A_{jk} \vec{I}_j \cdot \vec{I}_k$. Hij vindt bijv. voor een rooster, bestaande uit identieke kernspins I :

$$(\Delta\nu)^2 = (3/16\pi^2) \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2 / r_{jk}^6 \quad (1.4.1)$$

Hierin is \vec{r}_{jk} de plaatsvector tussen twee dipolen en θ_{jk} de hoek tussen \vec{r}_{jk} en het uitwendig veld. De uitdrukking voor het vierde moment is veel gecompliceerder. Voor een enkelvoudig kubisch rooster met \vec{H}_0 langs de $[1\ 0\ 0]$ -richting en voor $I = \frac{1}{2}$ vindt men $\Delta\nu^4 / (\Delta\nu^2)^2 = 2,4$, en voor \vec{H}_0 langs de $[1\ 1\ 1]$ -richting 2,85. Voor andere richtingen van \vec{H}_0 worden voor deze verhouding waarden van dezelfde orde van grootte gevonden. Vergelijking met tabel I wijst uit, dat de lijnvorm van een star enkelvoudig kubisch rooster veel op een Gauss-kromme lijkt, met een zekere tendentie in de richting van een rechthoek. De scalaire term in de Hamiltoniaan heeft geen invloed op het tweede moment. Hij vergroot echter wel het vierde moment. Dit betekent, dat het oppervlak onder de uitlopers van de resonantiekromme van meer belang wordt: de lijn gaat meer op een Lorentz-kromme lijken en wordt smaller (zie tabel I).

Stel, dat er in het rooster twee soorten spins zijn, aangegeven door k en k' , met verschillende gyromagnetische verhoudingen γ en γ' en met spins I en I' . Van het systeem met spins k wordt de lijnvorm door een resonantiemeting bepaald, terwijl de spins k' niet in resonantie verkeren. Voor dat geval heeft Van Vleck de volgende regels afgeleid:

- De bijdrage van de kernen k' tot het tweede moment van de geobserveerde lijn wordt verkregen door in formule (1.4.1) γ^4 te vervangen door $\gamma^2 \gamma'^2$, I door I' en het rechterlid met $4/9$ te vermenigvuldigen. (Het mechanisme B is niet meer werkzaam)
- Scalaire wisselwerking van de spins k' met de spins k vergroot het tweede moment van de geobserveerde lijn.
- Dipool- en scalaire wisselwerking tussen de spins k' onderling dragen bij tot het vierde en niet tot het tweede moment van de geobserveerde lijn. De lijn gaat dus meer op een Lorentz-kromme lijken en wordt smaller (zie tabel I).

Behalve kernspins kunnen vanzelfsprekend ook electronenspins bijdragen tot de genoemde wisselwerkingen. Zijn in een rooster

zowel kernspins als vrije electronenspins aanwezig, dan zou door a) een enorme lijnverbreding verwacht mogen worden. Door c) zal echter juist weer een versmalling optreden, en de lijnvorm van de Gauss-vorm afwijken in de richting van de Lorentz-vorm.

Een Lorentz-vorm kan ook verwacht worden in het geval van een magnetisch verdunde stof, waarin de spins willekeurig verdeeld zijn over het rooster. Voorwaarde hiervoor is, dat slechts een klein deel (minder dan één procent) van de hiervoor beschikbare roosterplaatsen door spins is ingenomen. De lijnbreedte $\Delta_{\frac{1}{2}}$ is dan evenredig met de concentratie van de betreffende spins. Voor concentraties van meer dan 10% wordt weer een Gauss-achtige kromme gevonden met een $\Delta_{\frac{1}{2}}$, die evenredig is met de wortel uit de concentratie. De berekeningen van K i t t e l en A b r a h a m s², berustend op de momenten-methode en de statistische berekeningen van A n d e r s o n^{3, 4} geven ongeveer gelijke resultaten voor de lijnbreedte van magnetisch verdunde stoffen.

Verder kan een Lorentz-vorm verwacht worden, wanneer door snelle veranderingen van de spinoriëntaties de inwendige velden niet constant zijn. Een kernspin, die een inwendig veld $\frac{1}{2}\Delta h$ ondervindt, raakt in een tijd t een hoek $\frac{1}{2}\gamma\Delta h \cdot t$ in phase voor op een spin, die geen inwendig veld ondervindt. Vatten we t_2 op als de tijd, waarin een groep oorspronkelijk cohaerente spins onderling uit phase raakt en kiezen we voor Δh een waarde, die ongeveer met de lijnbreedte overeenkomt, dan zal $\frac{1}{2}\gamma\Delta h \cdot t_2 \approx \pi$. Stel, dat in een star rooster met vaststaande magnetische momenten $t_2 = t_2^0$. Wanneer in datzelfde rooster door snelle veranderingen van de plaats- en spincoördinaten Δh zo snel om de waarde nul fluctueert, dat hij binnen de tijd t_2^0 vele malen positief en negatief is geweest, dan krijgen de spins a.h.w. de tijd niet om uit phase te raken. Dan wordt t_2 langer en de lijn smaller. Statistische berekeningen doen in dit geval een Lorentz-kromme verwachten, wat experimenteel bevestigd is. Hiervan hebben we al een voorbeeld ontmoet bij de berekeningen van Van Vleck. In het geval van sterke koppelingen tussen niet-resonerende dipolen (geval c) wisselt de spintoestand van die dipolen snel en veroorzaakt daardoor een versmalling van de resonantielij. Een tweede voorbeeld is, dat de omringende spins snelle rotaties en/of translaties uitvoeren (motional narrowing).

In een niet te zeer verdunde paramagnetische stof wisselen de spins i.h.a. ten gevolge van spin-spin en spin-roosterrelaxatie voldoende snel van richting, om de kernspinresonantielij zodanig te versmallen, dat hij goed waarneembaar is. Zetten we een

magnetisch veld op, dan krijgen de ionen naast een fluctuerend moment ook een constant moment in de veldrichting. Dit zg. effectieve moment veroorzaakt constante velden ter plaatse van de kernspins. Daardoor verschuift de resonantiefrequentie van de kernspins. In een geordend rooster geeft dit aanleiding tot een aantal discrete resonantielijnen. Bij een ongeordende verdeling van paramagnetische ionen over het rooster ontstaat een quasi-continuüm van resonantielijnen, d.w.z. een lijnverbreding. Dit treedt op bij de in Hoofdstuk IV behandelde metaallegeringen.

Beneden een zekere temperatuur, Curie-, resp. Neel-temperatuur genaamd, richten de spins van de magnetische ionen in een kristal zich door hun onderlinge wisselwerking spontaan langs bepaalde voorkeursassen. Een niet te groot uitwendig veld beïnvloedt de spinrichting in eerste instantie niet meer. Wanneer alle spins parallel staan, spreekt men van ferromagnetisme en Curie-temperatuur, wanneer het resulterend moment zonder uitwendig veld nul is van antiferromagnetisme en Néel-temperatuur. Een tussenvorm (ongecompenseerd antiferromagnetisme) is ferrimagnetisme. Bij een monokristal pleegt de overgangstemperatuur scherp vast te liggen ^{*)}, bij minder geordende verbindingen is er een overgangsgebied. De grootte van het gemiddelde moment van een magnetisch ion in een antiferromagnetisch kristal is afhankelijk van de temperatuur. Bij het Néel-punt is het nul, bij zeer lage temperaturen bereikt het een verzadigingswaarde. Een bekend voorbeeld van een antiferromagnetisch zout is $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, waarvan men de magnetische ionen over twee subroosters kan verdelen, zodat de ionen van het ene subrooster hun spins antiparallel aan die van het andere subrooster stellen. Beide spin-richtingen zijn evenwijdig met de a -as. Wanneer het uitwendig veld langs de a -as een zekere kritische waarde (het drempelveld H_d) overschrijdt, richten de spins van de ionen zich ongeveer loodrecht op het veld, terwijl ze ten naaste bij onderling antiparallel blijven.

Voor het beschrijven van de magnetische ordening in antiferromagnetica kan soms met vrucht gebruik gemaakt worden van de magnetische symmetriegroepen, waarover in de hoofdstukken II, VI, en VII één en ander vermeld is.

Vaak komen kernspins in de vaste stof in min of meer geïsoleerde groepen voor, zodat de afstand van de kernen binnen een groep veel kleiner is dan de afstand tussen twee groepen. De

^{*)} zie echter Hoofdstuk VI.

kernspin-kernspinwisselwerking veroorzaakt dan niet eenvoudig een lijnverbreding, maar een structuur in de resonantielijnen van ieder van de kernen. Een eenvoudig voorbeeld is een kristalwatergroep. Wanneer beide protonen hetzelfde constante veld ondervinden, treedt een lijnsplitsing op ter grootte van

$$\Delta H = \frac{3\gamma\hbar}{2r^3} (3 \cos^2\theta - 1) \quad (1.4.2)$$

Hierin is θ de hoek tussen het veld \vec{H}_0 en de verbindingslijn der protonen. Wanneer, zoals in een magnetisch éénkristal, de beide protonen een enigszins verschillend veld ondervinden, dan moet men in (1.4.2) de factor $\frac{3}{2}$ weglaten om de splitsing van ieder van de (nu niet identieke) resonantielijnen te vinden. Vooruitlopend op de hoofdstukken V en VII merken we op, dat deze splitsing in kobaltchloride en vivianiet niet is waargenomen. Een verklaring hiervoor is niet gevonden.

LITERATUUR

- 1) Van Vleck, J.H., Phys.Rev. 74 (1948) 1168.
- 2) Kittel, C. en Abrahams, E., Phys.Rev. 90 (1953).
- 3) Anderson, P.W., Phys.Rev. 82 (1951) 342.
- 4) Abragam, A., The principles of Nuclear Magnetism, Hoofdstuk IV.

HOOFDSTUK II

Enkele aspecten van kernresonantie in metalen en in magnetische éénkristallen.

IIa Metalen.

par. 1 Het huideffect.

Een hoogfrequent wisselveld dringt slechts in een oppervlakkig laagje van een geleider door. De dikte δ van dit laagje wordt bepaald door de frequentie ν van het wisselveld, en de soortelijke weerstand ρ en de permeabiliteit μ van de geleider:

$$\delta \approx 5000 (\rho/\mu_r \nu)^{1/2} \text{cm}, \quad (2.1.1)$$

waarin ρ in Ωcm en ν in sec^{-1} is uitgedrukt; μ_r is de relatieve permeabiliteit. Bij de metingen aan koper-mangaanlegeringen was δ ongeveer 5μ bij temperaturen van vloeibaar helium en vloeibare waterstof. De korrelgrootte was $\leq 75 \mu$. Minstens een derde deel van de aanwezige koperkernen leverde een bijdrage tot het absorptiesignaal.

Door het hoogfrequente wisselveld worden geleidingsstromen in het metaal veroorzaakt, die energie aan het wisselveld onttrekken. Deze energieabsorptie wordt tezamen met de kernspinabsorptie door de gebruikte kernresonantiedetector geregistreerd als deze is ingesteld op detectie van amplitudemodulatie. Dit is nagegaan door Bloembergen¹ en meer in detail door Chapman, Rhodes en Seymour². Het blijkt dat de gedetecteerde krommen evenredig zijn met $a\chi' + b\chi''$. Hierin zijn χ' en χ'' de reële en imaginaire susceptibiliteit van het kernspinsysteem; de verhouding a/b is afhankelijk van de verhouding van δ en de afmetingen van het geleidende materiaal. Een oorspronkelijk symmetrische absorptielijn wordt asymmetrisch; de top van de lijn verschuift naar lagere frequenties over een afstand $\leq 0,35 \Delta_{\text{mm}}$. De lijnbreedte Δ_{mm} kan

ongeveer 5% groter worden. a/b is het kleinst als de afmetingen van de deeltjes of veel groter, of veel kleiner zijn dan δ . Een hinderlijk gevolg van de geleidingsstromen is tenslotte, dat de qualiteitsfactor van de resonantiekring achteruit gaat.

par. 2 Quadrupoleffecten.

De koperkern heeft behalve een dipoolmoment ($I = 3/2$) ook een quadrupoolmoment met zijn as in de richting van \vec{I} . Bij aanwezigheid van een inhomogeen electricch veld ter plaatse van de kern, worden de Zeeman-niveaus verschoven. De totale energie van een kernspin in een toestand, gekarakteriseerd door het quantumgetal m , is in eerste orde:

$$E_m = -m\gamma\hbar H_0 + \frac{eQ}{4}\phi_{z'z'} \frac{3m^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \times \frac{1}{2} (3 \cos^2\theta - 1) \quad (2.2.1)$$

Hierin is e de lading van een electron, Q het quadrupoolmoment, θ de hoek tussen het uitwendig magneetveld \vec{H}_0 en het electricch veld, dat geacht wordt axiale symmetrie te bezitten en $\phi_{z'z'}$ de gradiënt van het electricch veld in de richting van de veldsterkte. De frequentie, die correspondeert met een overgang $m - 1 \rightarrow m$, wordt dus gegeven door:

$$\nu_{m-1 \rightarrow m} = \nu_0 + \frac{3eQ\phi_{z'z'}(2m-1)}{8I(2I-1)h} (3 \cos^2\theta - 1),$$

waarin $\nu_0 = \gamma\hbar H_0$ (2.2.2)

De tweede term van het rechterlid geeft de verplaatsing van de resonantielijijn t.o.v. de centrale frequentie. Voor $m = 1/2$ is deze term nul. Bij koper, waar $I = 3/2$, zijn drie overgangen mogelijk. De centrale lijijn ($m = 1/2 \rightarrow m = -1/2$) is ongevoelig voor de quadrupoolwisselwerking; de beide "satellieten" daarentegen worden verschoven, de één evenveel naar hogere frequentie als de ander naar lagere (zie fig. (2.2.1)). Wanneer het preparaat poedervormig is komen alle mogelijke waarden van θ voor, d.w.z. er treedt lijijnverbreding op. Een maat voor de verbreding is $\Delta\nu^2$, waarvoor uit (2.2.2) kan worden afgeleid: $\Delta\nu^2 = 9e^2Q^2\phi_{z'z'}^2(2m-1)^2/80I^2(2I-1)^2h^2$.

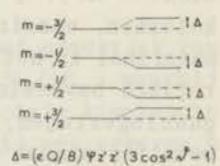


fig. 2.2.1

De verplaatsing van de lijn is $\overline{\Delta\nu} \sim \overline{(3 \cos^2 \theta - 1)} = 0$
 B l o e m b e r g e n en R o w l a n d ³ konden aantonen, dat in vele gevallen de verbreding door quadrupoolwisselwerking van dien omvang is, dat de satellietlijnen aan waarneming ontsnappen. Dit kan bijvoorbeeld optreden, indien de kubische symmetrie van het lokale elektrische veld, die in een ongestoord koperrooster aanwezig zou zijn, verstoord wordt. Dit kan gebeuren door verontreinigingen of door mechanische spanningen. Vijlen is soms voldoende, om de bijdrage van de satellietlijnen tot het signaal te doen verdwijnen. Aangezien de intensiteiten van de overgangen $m - 1 \rightarrow m$ evenredig zijn met $(I + m)(I - m + 1)$, blijft slechts 40% van het oorspronkelijke absorptiesignaal over.

De aanwezigheid van een vreemd atoom op een plaats vlak naast een koperatoom kan zulke sterke veldgradiënten oproepen, dat ook de tweede orde quadrupoolterm van belang wordt. Deze tast ook de centrale lijn aan. B l o e m b e r g e n en R o w l a n d ³ trachtten aannemelijk te maken, dat het een "alles of niets"-effect is: òf de lijnverbreding is zodanig, dat de lijn verdwijnt (vreemd atoom op naastbijgelegen of op één na naastbijgelegen roosterplaats), òf de invloed is verwaarloosbaar (vreemd atoom verder weg gelegen). De intensiteit F van de resonatielijne wordt dan gegeven door $\ln F/F_0 = n \ln(1 - c)$, waarin n het aantal roosterplaatsen rondom een vreemd atoom is, die door de aanwezigheid van dat atoom geen bijdrage tot de absorptielijne leveren, en F_0 de intensiteit voor $c = 0$. Later heeft Rowland ⁴ aangetoond, dat dit beeld te eenvoudig is. De waarde van n blijkt afhankelijk te zijn van de kolom in het periodiek systeem, waarin het vreemde atoom voorkomt en vertoont weinig correlatie met de grootte van het vreemde atoom. Dit maakt het onwaarschijnlijk, dat het vreemde atoom uitsluitend via mechanische spanningen een gradiënt van het elektrisch veld zou veroorzaken. De metingen van Rowland zijn in overeenstemming met de veronderstelling, dat de veldgradiënt $\sim eZ'/r^3$, waarin Z' het verschil is van de nummers van de kolommen, waarin het vreemde atoom en het atoom van het basis materiaal in het periodiek systeem voorkomen. Dit beeld is theoretisch bevestigd door K o h n en V o s k o ⁵. De koper-mangaanlegeringen, die in hoofdstuk IV besproken zullen worden, bevatten minder dan 1^o/₁₀₀ mangaan. De waarde van n is niet gemeten voor koper-mangaanlegeringen, maar voor Mn⁺⁺ is $n \approx 20$ te verwachten. Slechts een klein gedeelte (< 2%) van de aanwezige koperkernen zal dus door de quadrupoleffecten merkbaar beïnvloed worden.

par. 3 De polarisatie van de geleidingselectronen.

Het gedrag van de kernresonantie in een metaal wordt voor een groot deel bepaald door de wisselwerking van de kernen met de geleidingselectronen. Dit is mogelijk doordat de waarschijnlijkheidsdichtheid van een s-electron ter plaatse van de kern relatief groot is. Het ligt voor de hand, dat de energieuitwisseling tussen kernspinsysteem en rooster (t_1) door deze wisselwerking bepaald wordt. Verder reageert de kernspinresonantie gevoelig op een polarisatie van de geleidingselectronen. Wanneer deze polarisatie door het uitwendig veld \vec{H}_0 wordt veroorzaakt en dus voor ieder atoom gelijk is, wordt de koppeling kenbaar door een verschuiving van de resonantielijne (Knight shift). De beïnvloeding van kernen en electronen is wederzijds: de kerndipolen kunnen de electronen ook polariseren. Dit effect is verantwoordelijk voor een indirecte kernspin-kernspinkoppeling via de electronen. Tenslotte zullen we met de polarisatie van de geleidingselectronen door paramagnetische ionen rekening moeten houden, teneinde de meetresultaten van de koper-mangaanlegeringen te kunnen begrijpen.

Om het gedrag van de geleidingselectronen, voorzover dat van belang is voor de bij kernresonantie optredende verschijnselen, te beschrijven, maken we gebruik van een eenvoudig model. De electronen worden in eerste benadering als vrij beschouwd en geacht de Fermi-Dirac-statistiek te gehoorzamen. Wanneer de golfvector van een electron wordt aangegeven met \vec{k} , dan zal volgens dit vereenvoudigde beeld bij zeer lage temperatuur (alleen exact bij $T = 0$) de \vec{k} -ruimte binnen een bol met straal k_{\max} met gelijkmatige dichtheid gevuld zijn met electronentoestanden.

Wanneer in een volumen V van de beschouwde materie N_e electronen met massa m voorkomen, geldt $N_e = k_{\max}^3 V/3\pi^2$. De toestandsdichtheid in de \vec{k} -ruimte is

$$\rho = V/4\pi^3 \quad (2.3.1)$$

De toestandsdichtheid in de energieschaal aan het oppervlak van de beschouwde bol (de Fermi-zee) is $\mathcal{N}(E_f) = 3N_e/2E_f$, waarbij $E_f = \hbar^2 k_{\max}^2/2m$ de Fermi-energie voorstelt. De totale kinetische energie van de electronen is $E_{\text{kin}} = (3/5)N_e E_f$. Bij een gegeven k behoren twee toestanden, één met spinquantumgetal $m_s = +1/2$ en één met $m_s = -1/2$. Er zijn n_+ electronen met $m_s = +1/2$ en n_- electronen met $m_s = -1/2$. Bij afwezigheid van enig magnetisch veld is $n_+ = n_- = (1/2)N_e$. De verzamelingen van electronentoestan-

den kunnen we ondergebracht denken in twee bollen in de \vec{k} -ruimte. De toestandsdichtheid in iedere bol is de helft van die volgens formule (2.3.1). De beide bollen zijn bij afwezigheid van een magnetisch veld indentiek. Onder invloed van een magneetveld H wordt $n_- > n_+$ en dus $k_{\max}^- > k_{\max}^+$. De totale kinetische energie van de electronen verandert ook, en wel in tweede orde in $(n_- - n_+)$:

$$\Delta E_{\text{kin}} = (n_- - n_+) \frac{2 E_f}{3N_e} \quad (2.3.2)$$

Er is een magnetisatie $(n_- - n_+) \mu_B$ ontstaan. (μ_B is het magneton van Bohr). De som van de Zeeman-energie en de kinetische energie is minimaal als $n_- - n_+ = \frac{3N_e \mu_B H}{2E_f}$, waaruit volgt dat de susceptibiliteit

$$\chi_p = \frac{3N_e \mu_B^2}{2E_f} = \mu_B^2 \#(E_f) \quad (2.3.3)$$

χ_p wordt wel de Paulisusceptibiliteit genoemd en is zeer klein ($\approx 10^{-7}$ e.m.e./gram).

par. 4 De kernspin-rooster relaxatietijd.

De wisselwerking tussen de geleidingselectronen en een kern wordt beschreven door de Hamiltoniaan

$$\mathcal{H} = \frac{16\pi}{3} \mu_B \gamma \hbar I \sum_{k=1}^N \vec{s}_k \cdot \delta(\vec{r}_k) \quad (2.4.1)$$

Hierin is \vec{s}_k de spin van het k^e electron, $\delta(\vec{r}_k)$ de delta functie van Dirac, en \vec{r}_k de plaatsvector van het electron t.o.v. de kern. Naar analogie met de overeenkomstige wisselwerking in het vrije atoom wordt deze wisselwerking tussen kern en geleidingselectronen wel "hyperfijn-wisselwerking" genoemd. De grootte ervan in de metallische toestand verschilt echter van die in het vrije atoom.

K o r r i n g a ⁶ berekende t_1 en vond:

$$\frac{1}{t_1} = \frac{\pi kI}{\hbar} \left\{ \frac{E_1}{2I+1} \frac{W(E_1)}{N} \xi \right\}^2 \quad (2.4.2)$$

Hierin is

$$E_1 = \frac{8\pi}{3} \frac{2I+1}{I} \mu_B \mu_I \overline{|\psi_A(0)|^2}$$

de energie van de "hyperfijnsplitsing" in het vrije atoom, N het aantal roosterplaatsen, k de constante van Boltzmann en $\xi = \frac{|\psi_F(0)|^2}{|\psi_A(0)|^2}$.

$|\psi_F(0)|^2$ is de gemiddelde waarschijnlijkheidsdichtheid van de geleidingselectronen ter plaatse van de kern in het metaal, $|\psi_A(0)|^2$ die van de overeenkomstige electronen in het vrije atoom. Het verhoudingsgetal ξ verschijnt overal in de formules wanneer men de onbekendheid met de hyperfijnsplitsing in de metallische toestand wil verdisconteren.

par. 5 De Knight shift.

Onder Knight shift (zie bijv. K n i g h t ⁷) verstaat men het verschijnsel dat de resonantiefrequentie van een kern in een metaal anders (meestal hoger) is dan de resonantiefrequentie van dezelfde kern in een niet-metallische verbinding bij gelijk uitwendig veld H_0 . De verschuiving in frequentieëenheden blijkt evenredig te zijn met H_0 , dus $\frac{2\pi \Delta\nu}{\gamma H_0} = \frac{\Delta H}{H_0} = \text{constant}$.

T o w n e s, H e r r i n g e n K n i g h t ⁸ gaven de volgende verklaring: Het uitwendig veld veroorzaakt een magnetisatie van de electronen ter grootte van $\chi_p H_0$. χ_p stelt hierin voor de susceptibiliteit van de geleidingselectronen voor zover deze door de spin van het electron wordt veroorzaakt. Uit de formule voor de Fermi-contactterm (form. 2.4.1) volgt, dat de wisselwerking van een atoomkern met de s-electronen aequivalent is met een magneetveld op de plaats van de kern ter grootte van:

$$\Delta H = -(16/3) \pi \sum_{k=1}^{N_g} \mu_B \left| \psi_k(0) \right|^2 m_{sk} \quad (2.5.1)$$

Hierin is m_{sk} het magnetische quantumgetal van het k^{de} electron en $|\psi_k(0)|^2$ de waarschijnlijkheidsdichtheid van dat electron ter plaatse van de kern. Door de susceptibiliteit van de geleidingselectronen in te voeren, kan men (2.5.1) ook schrijven als

$$\Delta H = \frac{8\pi}{3} \frac{\chi_p H_0}{N} |\psi_F(0)|^2 \quad (2.5.2)$$

waarin N het aantal roosterplaatsen is. $|\psi_F(0)|$ kan weer worden geëlimineerd door ξ en E_1 in te voeren (zie par. II. 4). Dan wordt:

$$\frac{\Delta H}{H_0} = \frac{\chi_p \xi E_1 I}{(2I + 1) N \mu_B \mu_I} \quad (2.5.3)$$

In (2.5.3) zijn alle grootheden, behalve χ_p en ξ , goed bekend. Vaak wordt (2.5.3) dan ook gebruikt om uit de doorgaans goed bekende waarde van $\Delta H/H_0$ het product $\chi_p \xi$ te bepalen. Voor koper is de hyperfijn-koppelingsconstante $a(s) = E_1/(I + 1/2) \hat{=} 0,190 \text{ cm}^{-1}$, waaruit volgt, dat $\chi_p \xi = 0,080 \times 10^{-6} \text{ e.m.e./gram}$. Voor een schatting van χ_p kunnen we uitgaan van:

- 1) De theoretische waarde, berekend met $\chi_p = \mu_B^2 W(E_f)$. (2.3.3) Als we $W(E_f) = 3N_e/2E_f$ substitueren, vinden we voor koper: $\chi_p = 0,11 \times 10^{-6} \text{ e.m.e./g}$. De relatie (2.3.3) berust echter op een idealisering, omdat de wisselwerking tussen de electronen onderling is verwaarloosd bij de afleiding.
- 2) De soortelijke warmte c_v van een metaal. Het gedrag van c_v als functie van de temperatuur wordt gegeven door $c_v = \gamma T + aT^3$. Hierin is $\gamma = \pi^2 k^2 W(E_f)/3$, zodat met (2.3.3):

$$\chi_p = 3(\mu_B/\pi k)^2 \gamma \quad (2.5.4)$$

Ook hierbij is echter de relatie (2.3.3) gebruikt, zodat een nauwkeurige bepaling van γ geen nauwkeurige waarde van χ_p garandeert. Voor koper vindt men uit $c_v = 0,688T + 0,0478T^3 \text{ mJ/grammolecuul (C o r a k}^9)$: $\chi_p = 0,15 \times 10^{-6} \text{ e.m.e./gram}$.

- 3) De gemeten susceptibiliteit, gecorrigeerd voor baanmagnetisme en diamagnetisme. Deze methode is de minst betrouwbare, door-

dat de susceptibiliteit klein en dus moeilijk te bepalen is en voor de beide correcties slechts theoretische waarden in aanmerking komen. Voor koper vindt men aldus: $\chi_p = 0,35 \times 10^{-6}$ e.m.e./gram.

De grootte ξ is in het algemeen nog moeilijker toegankelijk dan χ_p . Knight⁷ beschouwt $\chi_p = 0,15 \times 10^{-6}$ e.m.e./g en $\xi = 0,53$ als de betrouwbaarste waarden voor koper.

Formule (2.5.3) kan ook nog in andere vorm geschreven worden. Door substitutie van (2.3.3) en $A(0) = E_1 \xi / (I + 1/2)$ wordt

$$\frac{\Delta H}{H_0} = \frac{3 N_e \mu_B A(0)}{4 N E_f \gamma \hbar} \quad (2.5.5)$$

$A(0)$ is de hyperfijn-koppelingsconstante, gecorrigeerd voor de vaste stof. Uit (2.4.2) en (2.5.3) kan een betrekking tussen de Knight shift en t_1 worden gevonden, die het eerst door Knight⁶ is afgeleid. Door substitutie van $\chi_p = \mu_B^2 W(E_f)$ en eliminatie van $E_1 W(E_f)$ wordt

$$t_1 \left(\frac{\Delta H}{H_0} \right)^2 = \frac{\hbar}{\pi k T} \left(\frac{\mu_B}{\gamma \hbar} \right)^2 \quad (2.5.6)$$

par. 6 De indirecte kernspin-kernspinwisselwerking.

De indirecte kernspin-kernspinwisselwerking via de geleidings-electronen is - voorzover hij veroorzaakt wordt door de scalaire wisselwerking tussen kernen en geleidings-electronen - berekend door Ruderman en Kittel¹⁰. De wisselwerking kan worden geschreven als $\mathcal{H} = \sum_{n > m} \sum_n A_{nm} \vec{I}_n \cdot \vec{I}_m$, waarin

$$A_{nm} = \frac{m a_n(s) a_m(s) \xi_n \xi_m \Omega^2}{4(2\pi) 3 \hbar^2 R_{nm}^4} \times \left\{ (2k_{\max} R_{nm}) \cos(2k_{\max} R_{nm}) - \sin(2k_{\max} R_{nm}) \right\} \quad (2.6.1)$$

Hierin is $a_n(s)$ de hyperfijnkoppelingsconstante van de n^e kern (zie par. II.5), m de effectieve massa van de geleidings-electronen, Ω het atoomvolumen en R_{nm} de afstand tussen de kernen n en m . De wisselwerking heeft dus de vorm van een scalaire koppeling tussen de kernen. Volgens de theorie van Van Vleck zal de indi-

recte wisselwerking, indien zij plaats vindt met ongelijke kernen, het tweede moment vergroten, en dus de resonantielijnen verbreden. Vindt zij plaats tussen gelijke kernen, dan zal het vierde moment wel, maar het tweede moment niet vergroot worden en treedt "exchange narrowing" op. Grootte en teken van de wisselwerking hangen af van de oscillerende functie van \hat{R}_{nm} in formule (2.6.1).

IIb Magnetische éénkristallen

par. 7 Inleiding.

Stel dat zich in de eenheidscel van een geordend rooster op bepaalde roosterplaatsen (x_k, y_k, z_k) atoomkernen bevinden en op andere roosterplaatsen (a_j, b_j, c_j) magnetische ionen. Een magnetisch ion j veroorzaakt ter plaatse van een kern k een magnetisch veld

$$\vec{h}_{jk} = -\frac{\langle \vec{\mu}_j \rangle}{r_{jk}^3} + \frac{3\langle \vec{\mu}_j \rangle \cdot \vec{r}_{jk}}{r_{jk}^5} \vec{r}_{jk} + \frac{A\langle \vec{\mu}_j \rangle}{\gamma \hbar \mu_B g} \quad (2.7.1)$$

Hierbij is $\langle \vec{\mu}_j \rangle$ het gemiddelde magnetische dipoolmoment van het ion j , \vec{r}_{jk} de plaatsvector van de kern met index k t.o.v. het ion j in een rechthoekig coördinatenstelsel. Formule (2.7.1) geeft een te eenvoudige voorstelling van zaken, want de twee eerste termen, die de dipool-dipoolwisselwerking beschrijven, zijn gebaseerd op de veronderstelling dat de magnetische dipolen van de ionen puntvormig zouden zijn. P o u l i s e.a.¹¹ hebben aangetoond, dat deze benadering de inwendige velden quantitatief niet juist beschrijft. De feitelijke situatie wordt beschreven door de verwachtingswaarde van \vec{h}_{jk} over de grondtoestand van het betreffende ion en zijn omgeving. Zolang deze niet of onvoldoende bekend is, geeft formule (2.7.1) een bevredigende beschrijving van de symmetrie van de inwendige velden, en van hun gedrag als functie van richting en grootte van het uitwendig veld, terwijl ook de orde van grootte van de velden met formule (2.7.1) overeenstemt. De laatste term van (2.7.1) is het veld ten gevolge van de scalaire interactie, die van belang is, als het atoom, waartoe de kern behoort, elektronen bevat, die geheel of gedeeltelijk het karakter van s -elektronen hebben en een ongecompenseerd spinmoment dragen.

Het totale inwendige veld ter plaatse van de kern k wordt ver-

kregen door in formule (2.7.1) de vectorsom over de bijdragen van alle ionen j te bepalen. We nemen nu aan dat het kristal een niet alleen geometrisch, maar ook magnetisch geordende structuur bezit en verwaarlozen effecten tengevolge van de eindige afmetingen van het kristal. Dan zal een bepaald patroon van magnetische momenten $\vec{\mu}_j$ en inwendige velden $\vec{h}_k = \sum_j \vec{h}_{jk}$ zich periodiek herhalen in het kristalrooster. Hierdoor is het mogelijk, discrete kernresonantielijnen waar te nemen. De magnetische eenheidscel is minstens gelijk aan de röntgenografische eenheidscel, maar kan daarvan ook een veelvoud bedragen. Het is natuurlijk zeer wel mogelijk, dat twee kernen in de eenheidscel een identiek magnetisch veld ondervinden.

Het optreden van discrete kernresonantielijnen in paramagnetische monokristallen is het eerst waargenomen door Bloembergen¹² in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Poullis en Hardeman^{11, 13} t/m²⁰ breidden de onderzoeken uit tot antiferromagnetische kristallen (in het bijzonder $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en legden daarmee de basis voor hetgeen in de volgende paragrafen behandeld wordt.

par. 8 Paramagnetische toestand.

Hier is de magnetische eenheidscel gelijk aan de röntgenografische. De magnetische momenten van de ionen zijn evenwijdig aan het uitwendig veld \vec{H}_0 , en worden gegeven door

$$\langle \vec{\mu}_j \rangle = \frac{\chi_j \vec{H}_0}{N_j} \quad (2.8.1)$$

Hierin is χ_j de susceptibiliteit per grammelecuul van de betreffende soort ionen (ionen, die van éénzelfde element zijn afgeleid en gelijke lading dragen, maar magnetisch niet identiek zijn, worden uiteraard niet tot één soort gerekend). N_j is het aantal ionen van deze soort per grammelecuul. Anisotropie van χ_j en paramagnetische verzadiging worden in het volgende verwaarloosd. Substitutie van (2.8.1) in (2.7.1) levert:

$$\vec{h}_{jk} = - \frac{\chi_j \vec{H}_0}{N_j r_{jk}^3} + 3 \frac{(\chi_j \vec{H}_0 \cdot \vec{r}_{jk}) \vec{r}_{jk}}{N_j r_{jk}^5} + \frac{A_j \chi_j \vec{H}_0}{\gamma \hbar \mu_B g N_j} \quad (2.8.2)$$

Het totale veld

$$\vec{H}_{t_{jk}} = \vec{H}_0 + \vec{h}_{jk} = \vec{H}_0 (1 + p_{jk} - q_{jk}) + 3(q_{jk}/r_{jk}^2)(\vec{H}_0 \cdot \vec{r}_{jk})\vec{r}_{jk}$$

waarin $p_{jk} = A_{jk} \chi_j / \gamma \hbar \mu_B g N_j$ en $q_{jk} = \chi_j / N_j r_{jk}^3$ (2.8.3)

Bij een zg. draaidiagram wordt het uitwendig veld \vec{H}_0 evenwijdig aan een bepaald vlak gedraaid en $(\gamma/2\pi)H_{t_{jk}}$ bepaald als functie van de hoek tussen het uitwendig veld en de kristalassen. Dit vlak zij het xy -vlak van een coördinatenstelsel $x y z$, dat vast ligt t.o.v. de kristalassen. We noemen nu de projectie van \vec{r}_{jk} op het xy -vlak: $\vec{r}_{//jk}$ en definiëren hoek α_{jk} door $r_{//jk} = r_{jk} \cos \alpha_{jk}$. De hoek tussen $\vec{r}_{//jk}$ en \vec{H}_0 zij ϕ_{jk} . Dan is

$$\vec{H}_{t_{jk}} = (1 + p_{jk} - q_{jk})\vec{H}_0 + \{ 3(q_{jk}/r_{jk}^2)H_0 r_{//jk} \cos \phi_{jk} \} \vec{r}_{jk}$$

(2.8.4)

Bij de berekening van de absolute waarde van $\vec{H}_{t_{jk}}$, die de resonantiefrequentie van de kernen k bepaalt worden termen met p_{jk}^2 , q_{jk}^2 en q_{jk}^2 verwaarloosd, hetgeen geoorloofd is, zolang $h_{jk} \ll H_0$. Dan is

$$(2\pi/\gamma) \nu = H_{t_{jk}} = H_0 (1 + p_{jk} - q_{jk} + 3 q_{jk} \cos^2 \alpha_{jk} \cos^2 \phi_{jk}) \quad (2.8.5)$$

Bij een draaidiagram valt dus de verplaatsing van de resonantielijn door de aanwezigheid van een inwendig veld uiteen in een anisotroop deel $3 H_0 q_{jk} \cos^2 \alpha_{jk} \cos^2 \phi_{jk}$ en een isotroop deel $H_0(p_{jk} - q_{jk})$. De anisotrope verplaatsing heeft in het draaidiagram een periode van 180° .

Wanneer de scalaire koppeling ontbreekt ($p_{jk} = 0$) is de isotrope verplaatsing negatief. De coëfficiënt waarmee de $\cos^2 \phi_{jk}$ vermenigvuldigd wordt is afhankelijk van de keuze van het xy -vlak door het optreden van de standhoek α_{jk} . Wanneer $\cos^2 \alpha_{jk} < 1/3$, en $p_{jk} = 0$, is de totale verplaatsing altijd negatief. Uit formule (2.8.5) kan worden afgeleid dat een isotrope verplaatsing, die groter is dan $-2/3$ maal de amplitude van de anisotrope verplaatsing - en dus in het bijzonder een positieve

isotrope verplaatsing - wijst op de aanwezigheid van een term $p_{jk} > 0$. Effecten door het optreden van zo'n term $p_{jk} > 0$ zijn het eerst gevonden door Shulman en Jaccarino in een aantal fluoriden van overgangselementen en door hen uitvoerig gediscussieerd. 21 t/m 24

Om het totale veld ter plaatse van een kern te berekenen, moet in formule (2.8.5) over j gesommeerd worden. Het aantal resonantielijnen, dat optreedt in een paramagnetisch kristal is gelijk aan het aantal onderling verschillende waarden van het totale veld $|H_t|$ ter plaatse van de beschouwde kernen in de eenheidscel. Dit aantal hangt af van de richting van \vec{H}_0 . Aangezien in dit proefschrift uitsluitend monokliene éénkristallen met puntgroep $2/m$ ter sprake komen wordt op de daarbij optredende mogelijkheden nader ingegaan.

a) *xy-vlak willekeurig*. De vectoren \vec{r}_{jk} , die de magnetische ionen met kernen in röntgenografisch aequivalente algemene posities verbinden, treden in de puntgroep $2/m$ uitsluitend op in stellen van vier. De vier vectoren van zo'n stel j kunnen uit elkaar worden verkregen door spiegeling t.o.v. het ac -vlak en door tweetallige rotatie t.o.v. de as die loodrecht op het spiegelvlak staat (de b -as). Ze kunnen dus worden genoteerd als:

$$\vec{P}_j (r_{ja} \ r_{jb} \ r_{jc}), \quad \vec{Q}_j (-r_{ja} \ -r_{jb} \ -r_{jc}), \quad \vec{R}_j (-r_{ja} \ r_{jb} \ -r_{jc}) \text{ en} \\ \vec{S}_j (r_{ja} \ -r_{jb} \ r_{jc})$$

Nu is $\vec{P}_j = -\vec{Q}_j$ en $\vec{R}_j = -\vec{S}_j$. Indien in formule (2.7.1) \vec{r}_{jk} door $-\vec{r}_{jk}$ vervangen wordt en $\langle \vec{\mu}_j \rangle$ gelijk blijft, verandert \vec{h}_{jk} niet. De inwendige velden die met de vectoren \vec{P}_j , \vec{Q}_j , \vec{R}_j en \vec{S}_j corresponderen zijn dus paarsgewijs gelijk. Deze redenering geldt voor ieder willekeurig stel j van vectoren; dus ook de totale magneetvelden ter plaatse van röntgenografisch aequivalente kernen, veroorzaakt door alle omringende ionen, zijn paarsgewijs gelijk.

b) *xy-vlak // ac-vlak*. Wanneer \vec{H}_0 evenwijdig aan het spiegelvlak is, geldt: $\mu_b = 0$. Substitutie van de vectoren \vec{P}_j en \vec{S}_j (die elkaars spiegelbeeld in het ac -vlak zijn) in formule (2.7.1) geeft dan twee inwendige velden die ook elkaars spiegelbeeld in het ac -vlak zijn. De twee totale velden, die ter plaatse van vier aequi-

valente posities mogelijk zijn, zijn opgebouwd uit bijdragen (waaronder \vec{H}_0), die paarsgewijs gespiegeld zijn in het ac -vlak. De twee totale velden hebben dus zelf ook deze symmetrie en zijn gelijk in grootte. Er wordt één resonantielij n gevonden. Gevolg: wordt \vec{H}_0 in een willekeurig vlak gedraaid, dan snijden de resonantielij n elkaar bij die hoek ϕ in het draaidiagram, waar \vec{H}_0 evenwijdig aan het ac -vlak is.

c) xy -vlak door de b -as. Laat ϕ_0 (en dus ook $\phi_0 + 180^\circ$) de hoek zijn in het draaidiagram, waarvoor $\vec{H}_0 \parallel$ het ac -vlak is. Het uitwendig veld worde voorgesteld door de vector \vec{H}_{01} , als het langs de hoek $\phi_0 + \phi$ gericht staat en door \vec{H}_{02} als het langs $\phi_0 - \phi$ gericht staat. ($|\vec{H}_{01}| = |\vec{H}_{02}| = |\vec{H}_0|$). Het ac -vlak is nu een vlak van spiegelsymmetrie voor \vec{H}_{01} en \vec{H}_{02} . Substitutie van \vec{H}_{01} en \vec{P}_j in formule (2.8.2) geeft een totaal veld \vec{H}_{t1} , dat het spiegelbeeld in het ac -vlak is van het totale veld \vec{H}_{t2} , dat verkregen wordt door substitutie van \vec{H}_{02} en \vec{S}_j in dezelfde formule. Dit wil zeggen, dat het draaidiagram symmetrisch is t.o.v. de hoek ϕ_0 . Bij die hoek moeten de beide curven $(\gamma/2\pi)H_{t1}(\phi)$ en $(\gamma/2\pi)H_{t2}(\phi)$ elkaar snijden, zoals reeds was opgemerkt. Precies dezelfde situatie als bij ϕ_0 treedt op bij $\phi_0 + 180^\circ$, wegens de periodiciteit van $H_{tj}(\phi)$. Een bekende regel zegt dan, dat ook $(\phi_0 + 90^\circ)$ en $(\phi_0 + 270^\circ)$ lijnen van spiegelsymmetrie in het draaidiagram zijn. Deze beide laatste richtingen komen overeen met de positieve en negatieve b -as.

par. 9 Vaststaande magnetische momenten.

Indien de magnetische momenten van de ionen langs bepaalde voorkeursrichtingen blijven staan, ook als een uitwendig veld in willekeurige richting wordt toegepast, zijn de inwendige velden ter plaatse van de kernen ook constant in richting en grootte. Deze situatie treedt bij benadering op in een antiferromagnetisch kristal mits het uitwendig veld ver onder het drempelveld blijft. Het inwendig veld, dat een ion ter plaatse van een kern veroorzaakt, wordt weergegeven door formule (2.7.1). Om de resonantiefrequentie te berekenen moet het totale inwendige veld tengevolge van alle ionen in het kristal \vec{h}_i vectorieel worden opgeteld bij het uitwendig veld \vec{H}_0 . Dan is

$$\begin{aligned} (2\pi \nu/\gamma)^2 &= H_t^2 = (h_x + H_{0x})^2 + (h_y + H_{0y})^2 + h_z^2 = \\ &= h_1^2 + H_0^2 + 2h_{//}H_0 \cos \phi. \end{aligned} \quad (2.9.1)$$

Hierin is het xy -vlak weer het vlak waarin \vec{H}_0 gedraaid wordt, h_x , h_y en h_z zijn de componenten van \vec{h}_i en H_{ox} en H_{oy} de componenten van \vec{H}_0 in het coördinatenstelsel xyz ; $\vec{h}_{//}$ is de projectie van \vec{h}_i op het xy -vlak en ϕ de hoek tussen $\vec{h}_{//}$ en H_o .

We onderscheiden drie meetmethoden.

a) *Constante frequentie.* Hierbij wordt de meetfrequentie ν constant gehouden en bij iedere hoek de waarde van H_o bepaald, die aan de resonantievoorwaarde voldoet. Formule (2.9.1) is dan de vergelijking van een cirkel in de variabelen H_{ox} en H_{oy} . De componenten h_x en h_y van het inwendig veld zijn juist tegengesteld aan de coördinaten van het middelpunt van de cirkel. De component h_z kan worden gevonden uit $H_t^2 - \rho^2 = h_z^2$, waarin ρ de straal van de cirkel is. De bepaling van h_z op deze wijze is niet zo nauwkeurig, omdat een onzekerheid in ρ veelal een grote invloed op h_z heeft. Beter is het, om h_z te bepalen uit een afzonderlijke meting, waarbij het kristal 90° gedraaid is. In het algemeen is het gunstig om ν zo laag mogelijk te houden, mede omdat afwijkingen van de spins uit hun voorkeursposities dan kleiner blijven. Wanneer ν echter te klein wordt is het niet meer mogelijk om bij alle hoeken een resonantieveld te vinden. Vijf verschillende situaties kunnen zich voordoen, afhankelijk van de waarde van ν .

- I $H_t > h_i$ De oorsprong van het assenstelsel H_{ox} , H_{oy} ligt binnen de resonantiecirkel.
- II $H_t = h_i$ De cirkel gaat door de oorsprong. Dit geval bevat de mogelijkheid tot kernresonantie zonder uitwendig veld, die later gediscussieerd wordt.
- III $h_z < H_t < h_i$ De oorsprong ligt buiten de cirkel.
- IV $H_t = h_z$ De cirkel is tot zijn middelpunt teruggebracht.
- V $H_t < h_z$ Geen resonantie meer waarneembaar.

Indien de magnetische momenten van de ionen onder invloed van het uitwendig veld afwijken van hun voorkeursrichting, zullen de meetpunten niet goed meer door een cirkel weergegeven kunnen worden; \vec{h}_i is dan niet goed bepaald.

b) *Constant uitwendig veld.* Nu is $H_t^2(\phi)$ de som van een constante term $h_i^2 + H_o^2$ en een cosinus met een periode van 360° in ϕ . h_x en h_y kunnen worden bepaald uit de amplitude en de phase van de cosinus, h_i^2 (en dus h_z^2) uit de plaats van de middellijn van de cosinus. Ook hier kan vervorming optreden, als de spins niet vast liggen langs hun voorkeursrichtingen. (zie echter par. II 4^a)

c) *Meting zonder uitwendig veld.* Bij een meting zonder uitwendig veld is $\nu = (\gamma/2\pi)h_i$. Het inwendig veld ter plaatse van een kern tengevolge van een magnetisch ion j is evenredig met het gemiddelde magnetische moment $\langle \mu_j \rangle$ van het ion. In een antiferromagnetisch kristal is $\langle \mu_j \rangle$ een functie van de temperatuur. $\langle \vec{\mu}_j \rangle = \vec{\mu}_{0j} f(T)$, waarin $\vec{\mu}_{0j}$ het magnetisch moment bij $T = 0$ voorstelt. Als deze functie voor alle ionen j dezelfde is, is het totale inwendige veld h_i evenredig met deze functie en met de spontane magnetisatie van een subrooster: $h_k = \alpha M(T)$. Hetzelfde geldt voor alle andere kernen, alleende geometrische factor α kan dan verschillend zijn. Alle functies $h_k(T)$ zijn evenredig.

Het is ook mogelijk dat niet alle magnetische momenten dezelfde afhankelijkheid van de temperatuur hebben. Stel er zijn twee systemen van ionen met spontane magnetisaties $M_1(T)$ en $M_2(T)$. Een kern k ondervindt tengevolge van de ionen van systeem I een veld $h_{k1}(T) = \alpha_1 M_1(T)$ en tengevolge van de ionen van systeem II een veld $h_{k2}(T) = \alpha_2 M_2(T)$. Het totale veld op de kern k is $h_k(T) =$

$$\left| \vec{h}_{k1}(T) + \vec{h}_{k2}(T) \right| = \{ \alpha_1^2 M_1^2(T) + \alpha_2^2 M_2^2(T) + 2 \alpha_1 \alpha_2 M_1(T) M_2(T) \cos \theta_k \}^{1/2}$$

Hierin is θ_k de hoek tussen \vec{h}_{k1} en \vec{h}_{k2} . Een andere kern l ondervindt een veld

$$h_l(T) = \{ \beta_1^2 M_1^2(T) + \beta_2^2 M_2^2(T) + 2 \beta_1 \beta_2 M_1(T) M_2(T) \cos \theta_l \}^{1/2}$$

$h_k(T)$ is in het algemeen niet evenredig met $h_l(T)$.

Algemeen geldt: Wanneer twee of meer inwendige velden gevonden worden, die bij veranderende temperatuur niet evenredig blijven, dan zijn er ook twee of meer soorten ionen, wat betreft de temperatuurafhankelijkheid van hun magnetisaties.

Het meten van het inwendig veld zonder gebruik van een uitwendig veld heeft het voordeel van grote nauwkeurigheid, maar het nadeel, dat de richting van \vec{h}_k niet goed bepaald kan worden. Bovendien is een speciale meettechniek vereist, die in Hoofdstuk III besproken wordt.

d) *Afwijking van de spins van de magnetische ionen uit hun voorkeursrichting.*

1 S u s c e p t i b i l i t e i t. Bij een antiferromagnetisch

kristal onderscheidt men veelal de "loodrechte" susceptibiliteit χ_{\perp} en de "evenwijdige" susceptibiliteit χ_{\parallel} (voor \vec{H}_0 resp. loodrecht op en evenwijdig aan de voorkeursrichting van de betreffende spins). Als $T \ll T_N$ is $\chi_{\perp} \gg \chi_{\parallel}$. De invloed op het antiferromagnetische draaidiagram wordt nu nagegaan voor het speciale geval dat \vec{H}_0 draait in een vlak door de voorkeursrichting (de y-as in fig. 2.9.1) en dat $H_0 \ll h_1$. Zonder H_0 is $\mu_x = \mu_z = 0$.

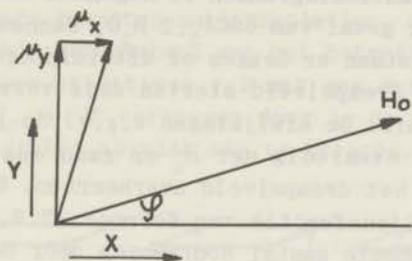


fig. 2.9.1

Bij aanwezigheid van \vec{H}_0 ontstaat een component $\mu_x = \alpha \cos \phi$ ($\alpha = \chi_{\perp} H_0 / N$, verg. formule 2.8.1), terwijl μ_y in eerste benadering ongewijzigd blijft. Substitutie van μ_x en μ_y in formule (2.7.1) geeft:

$$H_t^2(\phi) = (H_0 \cos \phi + p_1 \cos \phi + h_x)^2 + (H_0 \sin \phi + p_2 \cos \phi + h_y)^2 + (p_3 \cos \phi + h_z)^2.$$

Deze uitdrukking voor H_t^2 verschilt van formule (2.9.1) door de aanwezigheid van termen met p_1 , p_2 en p_3 , grootheden van de orde van α / r_{jk}^3 ($\alpha \sim H_0$). Verder is (h_x, h_y, h_z) het inwendig veld voor $H_0 = 0$. Nu is $p_1, p_2, p_3 \ll h_1$. In het geval dat ook $H_0 \ll h_1$ onderscheidt H_t^2 zich van de uitdrukking in formule (2.9.1) alleen door een enigszins gewijzigde fase en amplitude van de cosinusfunctie. Deze afwijkingen zijn van dezelfde orde van grootte als de splitsingen van de paramagnetische lijnen vlak boven de Néel-temperatuur, omdat in dat temperatuurgebied de susceptibiliteit niet veel verschilt van χ_{\perp} .

2 D r e m p e l v e l d . Vervorming van het resonantiediagram

van een antiferromagnetisch kristal kan ook ontstaan door het optreden van het drempelveld.^{25, 26} Op het moment, dat een uitwendig magneetveld, evenwijdig aan de voorkeursrichting van de antiferromagnetische spins, de drempelwaarde H_d overschrijdt, richten de antiparallelle spins zich loodrecht op dit veld en op hun oorspronkelijke voorkeursrichting. Ook indien een veld dat iets kleiner is dan het drempelveld wordt aangelegd langs een willekeurige richting, draaien de spins merkbaar uit hun voorkeursrichting weg. De invloed van de nabijheid van een drempelveld op de vorm van de resonantiediagrammen is nagegaan door P o u l i s^{14, 15, 17} voor het geval van $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Wanneer H_o het drempelveld nadert, ontstaan er deuken of uitstulpingen in het draai-diagram. Onder het drempelveld sterven deze vervormingen ongeveer met $(H_o/H_d)^2$ uit. De afwijkingen t.g.v. de loodrechte susceptibiliteit zijn evenredig met H_o en gaan dus voor $H_o \ll H_d$ die tengevolge van het drempelveld overheersen. Boven het drempelveld gaat de cosinusfunctie van formule (2.9.1) over in een golflijn met het dubbele aantal doorgangen door de nullijn.

Als een uitwendig veld ter grootte van het drempelveld langs de voorkeursas staat treedt electronresonantie bij frequentie nul op. Doordat de gyromagnetische verhouding van het electron veel groter is dan die van kernen kan deze resonantie worden waargenomen met behulp van apparatuur voor kernspinresonantie bij lage frequentie. Deze z.g. oriëntatieresonantie kan ook worden waargenomen bij andere richtingen van \vec{H}_o ; in het geval van orthorombische kristallen bijvoorbeeld, indien \vec{H}_o blijft in het vlak door de voorkeursrichting en de as met de kleinste anisotropie-energie voor de magnetische spins. De drempelveldvector beschrijft dan een hyperbool in dat vlak.¹⁸

par. 10 Shubnikov-groepen.

De magnetische symmetrie van een antiferromagnetisch kristal wordt beschreven door de ruimtgroepen van S h u b n i k o v en de puntgroepen van H e e s c h. Deze bevatten, naast de gebruikelijke symmetrieoperaties z.g. antioperaties. Een antioperatie transformeert een object op de gebruikelijke wijze, maar keert tevens het teken van een eigenschap van dat object om. Het is gebruikelijk om een antioperatie aan te geven door een accent bij het symbool van de betreffende symmetrieoperatie en om de tekenomkeer in beeld te brengen door zwarte en witte posities in

te voeren. Een element van antisymmetrie wordt daarom wel een gekleurd of zwart-wit element genoemd. Een antioperatie van on-even orde brengt witte en zwarte posities tot dekking en wordt daarom grijs genoemd. Een nieuw symmetrieëlement t' , een antitranslatie over de helft van de primitieve translatie, wordt gebruikt bij de beschrijving van de antisymmetrie. Door de invoering van antioperaties neemt het aantal Bravais-roosters toe van 14 tot 36, het aantal puntgroepen van 32 tot 122 en het aantal ruimtgroepen van 230 tot 1651. Tot de 36 translatieroosters behoren de bekende 14 ongekleurde roosters en 22 zwart-witte roosters. Deze laatste bevatten antitranslaties, die zijn aangegeven door een suffix bij het symbool van het betreffende Bravais-rooster. Zo is P_a een primitieve cel met een antitranslatie in de a -richting en P_c wordt verkregen door in de primitieve cel een anticentrering in het ab -vlak aan te brengen. (zie fig. 2.10.1)

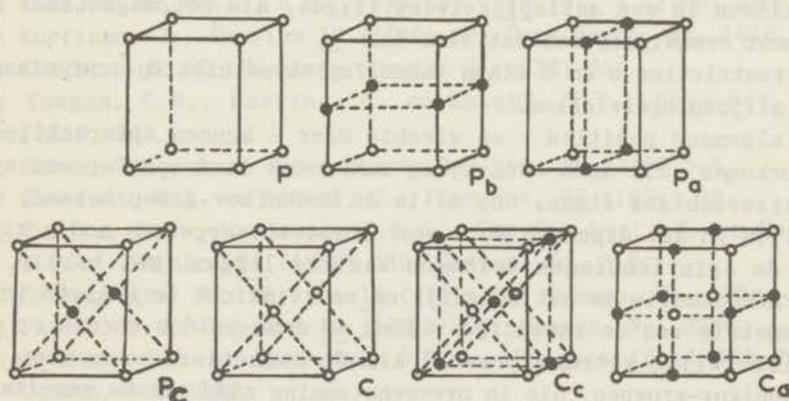


fig. 2.10.1

De ongekleurde en zwart-witte translatieroosters van het monokliene stelsel. In het vlak van tekening is de a -as horizontaal en de b -as verticaal.

Tabellen van de Shubnikov-groepen zijn samengesteld door o.a. Belov, Neronova en Smirnova²⁷.

Hoe de verschillende symmetrie-elementen een axiale vector (dus: bijv. een magnetisch moment en een magnetisch veld) transformeren, is duidelijk geïllustreerd in een publicatie van Donnay e.a.²⁸ Symmetrieoperaties van de eerste soort (translatie,

rotatie) transformeren een axiale vector als een polaire. Antioperaties eveneens, maar met tekenomkeer. Bij operaties van de tweede soort (spiegelvlak, rotatie + inversie) is het juist omgekeerd: Een gewone operatie van de tweede soort transformeert een axiale vector als een polaire maar met tekenomkeer. Een antioperatie van de tweede soort transformeert een axiale vector op dezelfde wijze als een gewone operatie een polaire vector transformeert. Hieruit volgt:

- a een magnetisch ion kan geen anti-inversiecentrum bezetten.
- b een magnetisch ion kan alleen dan op een rotatieas liggen, als het magnetisch moment parallel met de as is; het kan alleen op een tweetallige antias liggen, als het magnetisch moment loodrecht op die as staat. Op een andere antirotatie-as kan zich geen magnetisch moment bevinden.
- c een magnetisch ion kan alleen dan in een spiegelvlak liggen, als het magnetisch moment loodrecht op dat vlak staat; het kan alleen in een antispiegelvlak liggen, als het magnetisch moment evenwijdig aan dat vlak is.

De restricties b en c slaan vanzelfsprekend niet op schroefassen en glijdspiegelvlakken.

In algemene posities - en slechts daar - kunnen spinrichtingen voorkomen, die noch evenwijdig aan, noch loodrecht op een symmetrierichting staan. Ook al is de Shubnikov-groep bekend, dan zullen in het algemeen toch meer fysische gegevens nodig zijn, om de spinrichtingen volkomen vast te leggen. Met behulp van kernresonantie is het mogelijk om enig inzicht te krijgen in de symmetrie van de inwendige velden, en deze velden worden op dezelfde wijze getransformeerd als de magnetische momenten. De Shubnikov-groepen, die in overeenstemming zijn met de resultaten van de kernresonantie zijn beperkt in aantal en kunnen door systematische selectie vastgesteld worden.

Zolang niet expliciet over Shubnikov-groepen wordt gesproken, blijven we het woord spiegelvlak gebruiken, ook waar eigenlijk een antispiegelvlak wordt bedoeld en behandelen dus axiale vectoren alsof het polaire vectoren zijn.

Een groep curven in een draaidiagram, die correspondeert met een groep inwendige velden, die gelijk in grootte, maar verschillend in richting zijn, noemen we een *pakket*. Zonder uitwendig veld vallen de resonantiefrequenties van een pakket samen. De onderlinge richtingen van de inwendige velden van een pakket zijn een afspiegeling van de symmetrie van de Heesch-puntgroep,

die ophet kristal van toepassing is. Twee curven uit een pakket, die corresponderen met tegengestelde inwendige velden noemen we *antipoden*.

LITERATUUR

- 1) Bloembergen, N., J.appl.Physics 23 (1952) 1383.
- 2) Chapman, A.C., Rhodes, P. and Seymour, E.F.W., Proc.Phys.Soc. B 70 345.
- 3) Bloembergen, N., en Rowland, T.J., Acta Metall. 1 (1953) 731.
- 4) Rowland, T.J., Phys.Rev. 119 vol. 3 (1960) 731.
- 5) Kohn, W. en Vosko, S.H., Phys.Rev. 119 vol. 3 (1960) 912.
- 6) Korringa, J., Physica 16 (1950) 601 Comm.Suppl. No. 1016.
- 7) Knight, W.D., Solid State Physics 2 (1956) 93.
- 8) Townes, C.H., Herring, C. en Knight, W.D., Phys.Rev. 77 (1950) 852.
- 9) Corak, W.S., e.a. Westinghouse Res.Rep. 60-94466-5-R₁.
- 10) Ruderman, M.A. en Kittel, C., Phys.Rev. 96 (1954) 99.
- 11) Poulis, N.J., Hardeman, G.E.G., Van der Lugt, W. en Hass, W.P.A., Physica 24 (1958) 280; Commun. No. 310c.
- 12) Bloembergen, N., Physica 16 (1950) 95; Commun. No. 280c.
- 13) Poulis, N.J., Physica 17 (1951) 392; Commun. No. 283a.
- 14) Poulis, N.J. en Hardeman, G.E.G., Physica 18 (1952) 201; Commun. No. 287a.
- 15) Poulis, N.J. en Hardeman, G.E.G., Physica 18 (1952) 315; Commun. No. 288b.
- 16) Poulis, N.J. en Hardeman, G.E.G., Physica 19 (1953) 391; Commun. No. 291d.
- 17) Poulis, N.J. en Hardeman, G.E.G., Physica 20 (1954) 7; Commun. No. 294a.
- 18) Hardeman, G.E.G. en Poulis, N.J., Physica 21 (1955) 728; Commun. No. 300c.
- 19) Hardeman, G.E.G., Poulis, N.J. en Van der Lugt, W., Physica 22 (1956) 48; Commun. No. 301d.
- 20) Hardeman, G.E.G., Poulis, N.J., Van der Lugt, W. en Hass, W.P.A. Physica 23 (1957) 907; Commun. No. 309b.
- 21) Shulman, R.G. en Jaccarino, V., Phys.Rev. 103 (1956) 1126.

- 22) Jaccarino, V., Schulman, R.G. en Stout, J.W., Phys.Rev. 106 (1957) 602.
- 23) Jaccarino, V. en Schulman, R.G., Phys.Rev. 107 (1957) 1196.
- 24) Schulman, R.G. en Jaccarino, V., Phys.Rev. 108 (1957) 1219.
- 25) Néel, L., Ann.Phys. (11) 5 (1936) 232.
- 26) Gorter, C.J. en Haantjes, J., Physica 18 (1952) 285; Commun. Suppl. No. 104b.
- 27) Belov, N.V., Neronova, N.N. en Smirnova, T.S., Soviet Physics Crystallography 2 numb. 3 (1957) 311.
- 28) Donnay, G., Corliss, L.M., Donnay, J.D.H., Elliott, N. en Hastings, J.M., Phys.Rev. 112 No. 6 (1958) 1917.

HOOFDSTUK III

Meettechniek.

Als detectoren voor kernresonantie zijn gewoonlijk zg. "marginal oscillators" gebruikt. Alleen de metingen aan metalen werden aanvankelijk uitgevoerd met een brug, die echter binnen de tijd, die nodig was voor een meting, op hinderlijke wijze uit balans raakte. Voor de metingen aan monokristallen werden varianten op de Hopkins-oscillator¹ gebruikt (zie bijvoorbeeld figuur 3.1.1).

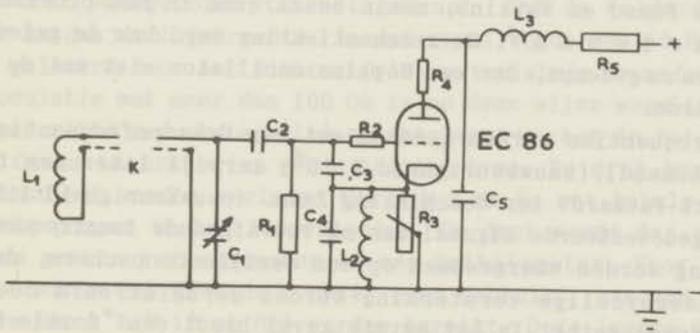


Fig. 3.1.1

De oscillator voor metingen aan monokristallen.

$C_1 = 11,5 - 150 \text{ pF}$ (Ducati EC 3201.1)	$R_1 = 470 \text{ k}\Omega$
$C_2 = 50 \text{ pF}$	$R_2 = 40 \Omega$
$C_3 = 20 \text{ pF}$	$R_3 = 5 \text{ k}\Omega$ (var.)
$C_4 = 20 \text{ pF}$	$R_4 = 50 \Omega$
$C_5 = 250 \text{ pF}$	$R_5 = 10 \text{ k}\Omega$
$L_1 =$ spoel om het preparaat	$K =$ coax. kabel
$L_2 = L_3 =$ smoerspoel, eigen resonantie 30 MHz	

Het frequentiegebied waarin deze oscillatoren werken wordt onder andere bepaald door de deelcapaciteiten C_3 en C_4 , de smoorspoel L_2 en de eigenschappen van de resonantiekring. Deze laatste bevat de coaxiale kabel in de cryostaat, die ongeveer 80 cm. lang is. In het frequentieinterval van ongeveer 4-18 MHz kan worden volstaan met de oscillator zo dicht mogelijk bij de kap van de cryostaat te plaatsen. Boven 18 MHz wordt met behulp van een verlengkabel de totale kabellengte op ongeveer een halve golflengte gebracht. De spoel om het preparaat moet worden aangepast aan het frequentiegebied en heeft veelal een zelfinductie van 0,5-1 μ H. De coaxiale kabel in de cryostaat bestaat uit een nieuwzilveren buis van 8 mm diameter, waarbinnen een koperen draad is gespannen, die met behulp van doorboorde stukjes polystyreen gecentreerd wordt. Voor de meting van het magneetveld met behulp van protonresonantie is een hulposcillator aanwezig. Verwisselbare spoeltjes, voorzien van een buisje met een verdunde oplossing in water van een paramagnetisch zout, maken het mogelijk magneetvelden te meten van 0,5 tot 13 kOe.

De metingen aan metaalpoeders werden verricht met een oscillator volgens Pound en Watkins, zoals beschreven in het proefschrift van H a r d e m a n ². De resonantiekring werd door de geleidende deeltjes zo gedempt, dat een Hopkins-oscillator niet met de kring genereerde.

De frequenties werden gemeten met een dekadenfrequentiemeter van Schomandl, (nauwkeurigheid $1:10^6$) terwijl later een teller (Hewlett-Packard) ter beschikking kwam. (nauwkeurigheid $1:2 \times 10^7$)

Het gedetecteerde signaal kan na voorafgaande laagfrequentversterking worden waargenomen op een oscilloscoopscherm, dan wel na fasegevoelige versterking worden geregistreerd door een schrijvende meter. In het eerste geval biedt een "double beam"-oscilloscoop praktische voordelen. Het protonsignaal van de hulposcillator kan tegelijkertijd met het absorptiesignaal uit het preparaat worden waargenomen, waardoor de plaatsbepaling van de resonantielijnen wordt vergemakkelijkt. Bij gebruik van een fasegevoelige versterker moet de amplitude van de veldmodulatie klein zijn t.o.v. de lijnbreedte en de frequentie ervan i.h.a. gelijk aan de filterfrequentie van de versterker. Dan wordt de eerste afgeleide van de absorptiekromme geregistreerd. De fasegevoelige versterker is van het Schuster-type en is besproken in het proefschrift van H a r d e m a n ².

Het magneetveld wordt geproduceerd door een Oerlikon-magneet, die gevoed wordt door accubatterijen van 32 en 64 Volt. De mag-

neetstroom wordt ingesteld met behulp van een variabele weerstand, die - evenals de magneet zelf - door water gekoeld wordt. Ondanks deze voorzorg was het veld niet altijd voldoende constant voor, bijvoorbeeld, de lijnbreedtemetingen. (Hoofdstuk IV) Een variabele shuntweerstand over de magneet, bewogen door een asynchroonmotor, maakt het mogelijk, het magneetveld langzaam een klein gebied te laten doorlopen. De homogeniteit van het veld is beter dan 0,2 Oe over een volumen van enkele cm^3 .

In het laatste stadium van de metingen kwam een draaibare Varian 12" -magneet ter beschikking, die de Oerlikon-magneet in homogeniteit verre overtreft, terwijl de voeding een zeer constante magneetstroom levert.

Op de polen van zowel de Varian- als de Oerlikon-magneet zijn spoelen gemonteerd voor de veldmodulatie. Bij gebruik van een phasegevoelige versterker worden de spoelen aangesloten op een 30 Watt laagfrequentversterker, die gestuurd wordt door een laagfrequentgenerator. De generator wordt ingesteld op de filterfrequentie van de phasegevoelige versterker (31,6 Hz).

Voor de metingen, waarbij het signaal direct op een oscilloscoop wordt waargenomen, is het gewenst, dat de veldmodulatie groter is dan de lijnbreedte. In dat geval wordt een 50 Hz modulatie geleverd door het lichtnet via een variabele transformator. Een modulatie met meer dan 100 Oe is op deze wijze mogelijk.

De gebruikte cryostataten zijn staartglazen van het in het Kamerlingh Onnes Laboratorium gebruikelijke type. De druk boven het heliumbad kan worden verlaagd tot 1 à 2 mm Hg met behulp van de centrale pompen in het laboratorium. De druk wordt dan gemeten met een gewone kwikmanometer en een kathetometer. Voor lagere drukken wordt een Edwards booster-pomp gebruikt, waarmee temperaturen tot 1°K (0,12 mm Hg) worden bereikt. Deze lagere drukken worden gemeten met een McLeod-manometer.

Lijnbreedten. Een blokschema van de opstelling, die gebruikt is voor het meten van lijnbreedten, is gegeven in figuur 3.1.2. Het magneetveld doorliep het gebied van de resonantiekromme gewoonlijk in ongeveer 12 minuten. In ongunstige gevallen kon het onopzettelijke verloop van de magneet in deze tijd van dezelfde orde zijn als de opzettelijke variatie door de shuntweerstand. Door het verloop wordt een bovenste grens gesteld aan de tijd, die voor het noteren van de kromme beschikbaar is, en dus aan de RC-tijd van de phasegevoelige versterker. De absorptiekrommen zijn bepaald zowel met toenemende als met afnemende veldsterkte.

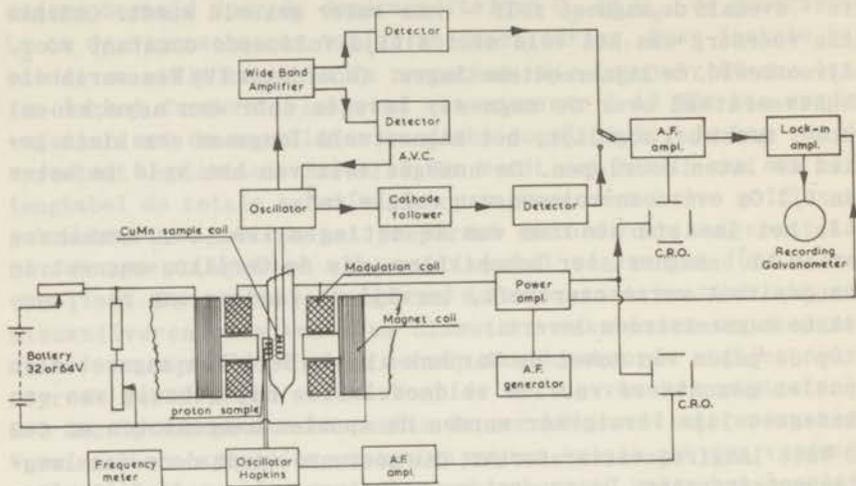


Fig. 3.1.2

Blokschema voor de meting van lijnbreedten.

De snelheid, waarmee het magneetveld varieert (en dus de shuntweerstand) moet worden aangepast aan de lijnbreedte. De veldmodulatie moet zo klein gekozen worden, dat verdere verkleining de vorm van de kromme niet merkbaar beïnvloedt. Door een te kleine modulatie wordt echter de signaal-ruisverhouding slecht. Het niveau, waarop de Pound Watkins-oscillator genereert, dient zo laag te zijn dat geen verzadiging van het kernspinsysteem te duchten is; hierdoor immers kan verbreding van de lijn optreden. Door voorafgaande verzadigingsmetingen was het maximaal toelaatbare niveau bekend. Tijdens de metingen werd regelmatig gecontroleerd of de frequentie van de Pound Watkins-oscillator gelijk gebleven was.

Metingen zonder uitwendig veld. De in een antiferromagnetisch kristal optredende inwendige velden maken het mogelijk het constante uitwendige veld weg te laten bij een kernresonantie-experiment. (par. 2.9c) Met een systeem kernen, dat een veld \vec{h}_1 ondervindt zal i.h.a. een ander systeem corresponderen, dat een veld $-\vec{h}_1$ ondervindt. Wordt de lijnvorm gegeven door $f(\nu - \gamma H / 2\pi)$, dan is de absorptie t.g.v. deze twee systemen:

$$A = f\{\nu - (\gamma/2\pi) | \vec{h}_s \sin \omega t + \vec{h}_1 | \} + f\{\nu - (\gamma/2\pi) | \vec{h}_s \sin \omega t - \vec{h}_1 | \} \approx$$

$$\approx f\{\nu - \nu_1 - (\gamma/2\pi) h_s \sin \omega t \cos \theta\} + f\{\nu - \nu_1 + (\gamma/2\pi) h_s \sin \omega t \cos \theta\}$$

(3.1.1)

Hierin is ν de frequentie van de oscillator, $\vec{h}_s \sin \omega t$ de veldmodulatie, θ de hoek tussen \vec{h}_1 en \vec{h}_s en $\nu_1 = \gamma h_1 / 2\pi$, terwijl $h_s \ll h_1$.

Eerste methode: $h_s \ll$ de lijnbreedte; we gebruiken een fasegevoelige versterker. Dan is de absorptie bij benadering:

$$A = 2f(\nu - \nu_1) + (\gamma^2/4\pi^2) h_s^2 \sin^2 \omega t \cos^2 \theta f''(\nu - \nu_1)$$

(3.1.2)

Het niet-statistische deel van de absorptie heeft een hoekfrequentie 2ω en op deze hoekfrequentie moet de fasegevoelige versterker afgestemd zijn. Het signaal is evenredig met het kwadraat van de veldmodulatie en de geregistreerde kromme is de tweede afgeleide van de absorptiekromme. Tijdens de meting moet hoek θ zo gekozen worden, dat het signaal zo sterk mogelijk is.

Een blokschema van de gebruikte opstelling is gegeven in figuur 3.1.3. Het remanente veld van de magneet wordt gecompens-

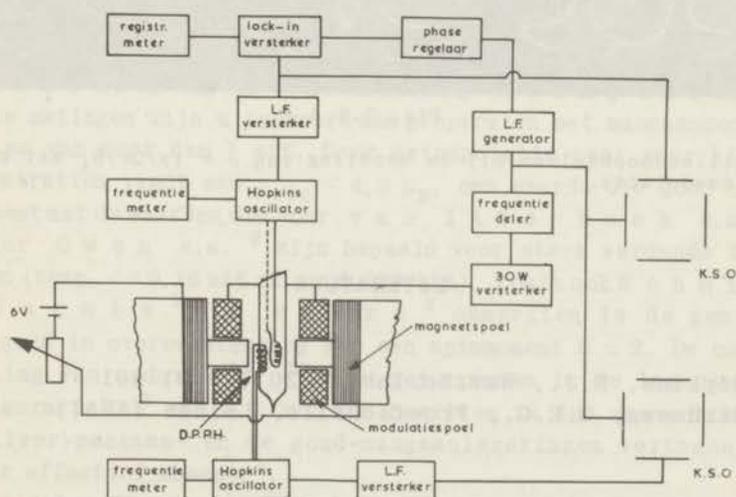


Fig. 3.1.3

Blokschema voor meting zonder uitwendig veld bij kleine veldmodulatie.

seerd door een zwakke stroom door de magneetwikkelingen te sturen. Om te constateren of het veld werkelijk nul is, is een buisje met diphenyl-picryl-hydrazyl tussen de magneetpolen aangebracht, waarvan met behulp van een Hopkins-oscillator de electronresonantie waargenomen wordt. Het oscilloscoopbeeld hiervan moet symmetrisch zijn.

De frequentiedeler bestaat uit een RC-oscillator voor ongeveer 15 Hz, die echter tussen 14 en 17 Hz gesynchroniseerd kan worden op een hogere harmonische. De ontstane vervorming wordt verwijderd met behulp van een LC-filter en enkele low pass-filters.

Tweede methode: $h_s \gg$ de lijnbreedte; waarneming op het oscilloscoopscherm. De absorptie is een even functie van $h_s \sin \omega t$ (zie form. 3.1.1, laatste lid). Het oscilloscoopbeeld is dus altijd spiegelsymmetrisch t.o.v. het midden van de tijdbasis. Wat men waarneemt, als de frequentie ν de waarde $(\gamma/2\pi)h_1$ nadert en bereikt, is geïllustreerd in figuur 3.1.4. Op het moment, dat de van links en rechts komende absorptiepieken elkaar overdekken is $\nu = (\gamma/2\pi)h_1$.

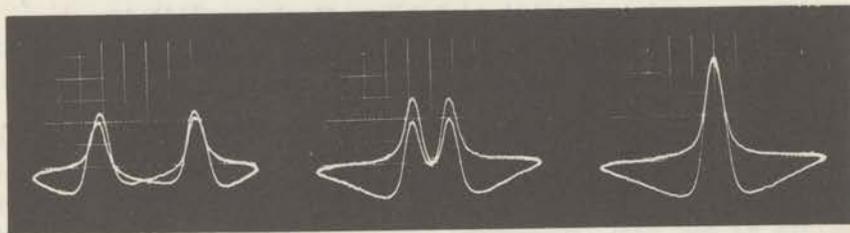


Fig. 3.1.4

Oscilloscoopbeelden bij de bepaling van $\nu = (\gamma/2\pi)h_1$ met grote veldmodulatie.

LITERATUUR

- 1) Hopkins, N.J., Rev.Sc.Instr. 20 (1949) 401
- 2) Hardeman, G.E.G., Proefschrift, Leiden (1957)

HOOFDSTUK IV

De meting en interpretatie van de kernresonantielijnen in verdunde koper-mangaanlegeringen.

par. 1 Inleiding.

De aanleiding tot de kernresonantiemetingen in koper-mangaanlegeringen vormden de onderzoeken van Gerritsen en Linde¹ t/m^4 , die in deze en andere legeringen een anomaal gedrag van de soortelijke weerstand als functie van de temperatuur en het magnetisch veld aan het licht brachten. Susceptibiliteitsmetingen aan koper-mangaanlegeringen zijn gedaan o.a. door Valentiner en Becker⁵, Gustafsson⁶, Kronquist⁷, Myers⁸, Owen, Browne, Arp en Kip⁹, van Itterbeek, Pollentier en Peelaers¹⁰ en Schmitt en Jacobs¹¹. Het effectieve magnetische moment p_{eff} van de mangaanionen blijkt enigszins afhankelijk te zijn van de concentratie c (Gustafsson) of van de voorbehandeling (Kronquist). De meeste metingen zijn uitgevoerd aan preparaten met mangaanconcentraties van meer dan 1 at%. Door extrapolatie naar zeer kleine concentraties vindt men $p_{eff} = 4,9 \mu_B$, een waarde die goed overeenstemt met de waarden, die door van Itterbeek e.a.¹⁰ en door Owen e.a.⁹ zijn bepaald voor sterk verdunde legeringen (resp. $c = 0,16$ at% en $c = 0,029$ at%). Zoals ook Schmitt en Jacobs¹¹ en Myers⁸ opmerkten is de gemeten p_{eff} goed in overeenstemming met een spinmoment $S = 2$. De onderstelling van anderen^{12, 13}, dat het mangaan in de legering de configuratie $3d^5$ met $S = 5/2$ zou bezitten is dus aanvechtbaar. De zilver-mangaan- en de goud-mangaanlegeringen vertonen een groter effectief moment⁶.

De lijnbreedte van de ^{63}Cu -kernresonantie in zuiver koper is o.a. gemeten door Gutowski en Mc. Garvey¹⁴. Ze vinden $\Delta_{mm} = 6,4$ Oe, in overeenstemming met een door ons uitgevoerde bepaling, die $\Delta_{mm} = 6,3 \pm 0,2$ Oe opleverde. Gutow-

s k i bepaalde ook het tweede moment en vond $\Delta H^2 = 6,3 \text{ Oe}^2$, iets hoger dan de uit dipool-dipoolwisselwerking berekende waarde $\Delta H^2 = 5,6 \text{ Oe}^2$.

par. 2 De legeringen.

Reeds in 1953 trachtte te Leiden J. Peterson, houder van een Amerikaans Fullbrightscholarship, het gedrag van de ^{63}Cu -kernresonantie in koper-mangaanlegeringen te onderzoeken. Daartoe werden door Dr. Ir. T.J. Tiedema van de groep Metalen "F.O.M.-T.N.O. Mt II" (Delft) legeringen gemaakt met 0,1-10 at% mangaan. Het gelukte niet om in deze legeringen bij temperaturen van vloeibaar helium een absorptiesignaal van de ^{63}Cu -kernen te vinden. Later is gebleken, dat juist de aanwezigheid van de mangaanatomen in deze concentraties de waarneming van de absorptiesignalen sterk bemoeilijkt. Toen deze onderzoekingen werden voortgezet, moest eerst de oorzaak van het wegblijven van de absorptiesignalen worden vastgesteld. Daartoe werden metingen ondernomen aan zuiver koper, dat op dezelfde wijze was behandeld als de legeringen van Peterson (vijlen en vermengen met paraffine) en aan een legering van koper met 0,1 at% zilver. Deze preparaten leverden bij temperaturen van vloeibaar helium signalen van redelijke sterkte. De lijnbreedte van de ^{63}Cu -kernresonantielijne van de koper-zilverlegering was gelijk aan die voor zuiver koper. De gebruikte Pound-Watkins-oscillator bezat dus voldoende gevoeligheid en de conclusie lag voor de hand, dat vermindering van de mangaanconcentraties van de legeringen wellicht de absorptiesignalen waarneembaar zou maken.

De groep "Mt IV van F.O.M.-T.N.O." (Leiden) werd bereid gevonden, om kopermangaanlegeringen met mangaanconcentraties van minder dan 0,1 at% te vervaardigen. Het bleek niet eenvoudig te zijn om dergelijke geringe hoeveelheden mangaan voldoende homogeen en in de gewenste concentratie in koper op te lossen. Na enige pogingen om direct de gewenste hoeveelheid mangaan in het koper op te lossen werd overgegaan op een methode, waarbij de legering in twee stappen werd vervaardigd: eerst werd een oplossing van enkele procenten mangaan in koper gemaakt en de mangaanconcentratie van deze legering werd bepaald. Daarna werd de legering in een volgende smelt verder verdund tot het gewenste mangaangehalte was bereikt. Ook de concentratie van de uiteindelijk verkregen legering werd bepaald.

De concentratiebepalingen die door de medewerkers van de groep "Mt IV van F.O.M.-T.N.O." (Leiden) zijn uitgevoerd berusten op de methode van Gerritsen en Linde¹⁵, waarbij de temperatuurcoëfficiënt van de elektrische weerstand wordt bepaald uit metingen bij 0°C en 100°C. Uit het preparaat werd een klein stukje gezaagd. Uit dit stukje werd een draad getrokken, die voor de weerstandsbepaling werd gebruikt. Daarnaast werd in het laboratorium van de N.V. Philips gloeilampenfabrieken te Eindhoven een spectroscopische analyse uitgevoerd onder toezicht van Dr. N.W.H. Addink. De op beide manieren bepaalde mangaanconcentraties waren voor de meeste preparaten lager dan de concentraties, die men na de verdunning uit de gewichtsverhoudingen zou verwachten; er was blijkbaar mangaan verloren gegaan. Vier preparaten werd tenslotte voor de metingen bestemd. De mangaanconcentraties hiervan opgenomen in tabel I

TABEL I

Preparaat	Mn-conc. uit weerstands metingen	Mn-conc. uit spectroscopische gegevens	Mangaanconcentratie (gemiddeld)
1	0,062 at%	0,070 at%	0,066 at%
2	0,030 at%	0,022 at%	0,026 at%
3	-	0,011 at%	0,011 at%
4	-	0,004 at%	0,004 at%

Het materiaal werd gevijld met een kap 4- of kap 5-vijl en gezeefd door een zeef van geweven nylandraad met een maaswijdte van ongeveer 75 micron. Het poeder werd met behulp van een sterke permanente magneet van ferromagnetische deeltjes bevrijd en vermengd met zoveel vaseline als nodig is voor isolatie tussen de korrels. De zo verkregen pasta werd in een dunwandig glazen buisje gebracht en omgeven met een spoel van zilverdraad. Deze spoel maakte deel uit van het resonantiecircuit van een Pound-Watkins-oscillator. Het gebruik van zilverdraad is nodig, omdat anders absorptiesignalen uit het koperdraad van de spoel door het waar te nemen signaal worden gemengd.

par. 3 Resultaten.

Iedere lijnbreedtemeting werd minstens drie maal herhaald. De opgegeven lijnbreedten zijn de gemiddelde waarden. De onnauwkeurigheid in de opgegeven lijnbreedten bedraagt ongeveer $\pm 10\%$. Δ_{mm} is gekozen als maat voor de lijnbreedte. De vorm van de lijnen is enigszins asymmetrisch, hetgeen te wijten kan zijn aan het huideffect. Ondanks deze deformatie kan gezegd worden, dat de lijnvorm, mits aanzienlijk verbreed door het aanwezige mangaan, veel meer overeenkomst vertoont met een Lorentz-curve dan met een Gauss-kromme. De keuze van Δ_{mm} als maat voor de lijnbreedte is voornamelijk door de experimenten bepaald: $\Delta_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$ bijv. moet bepaald worden uit de geïntegreerde kromme, en integratie is gevaarlijk, indien de krommen gedeformeerd zijn. Andere auteurs hebben definities gebruikt, waarbij de hoogte van de kromme verderop in de staart bepalend is voor de lijnbreedte. Dit is fundamenteel beter, maar kan gemakkelijk aanleiding geven tot een foutieve interpretatie, indien de nullijn van de opgetekende kromme (de eerste afgeleide van de resonantiekromme) niet helemaal constant is.

In fig. 4.3.1 is de lijnbreedte weergegeven als functie van de temperatuur voor verschillende mangaan-concentraties bij een be-

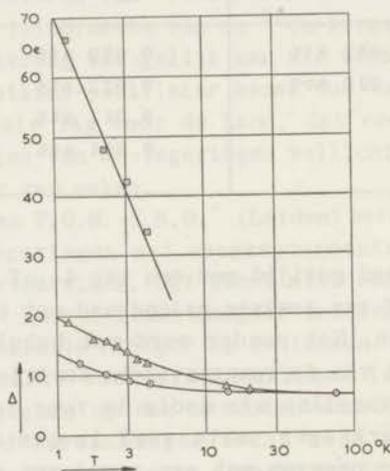


fig. 4.3.1.

De lijnbreedte $\Delta = \Delta_{\text{mm}}$ als functie van de temperatuur;
 $h_0 = 6,83\text{kOe}$. □: $c = 0,066$ at%. △: $c = 0,011$ at%. ○: $c = 0,004$ at%.

paalde veldsterkte ($H_0 = 6,83$ kOe). In de figuren 4.3.2, 4.3.3 en 4.3.4 is voor verschillende waarden van het uitwendig veld, Δ_{mm} uitgezet als functie van de temperatuur, in fig. 4.3.2 voor $c = 0,011$ at%, in fig. 4.3.3 voor $c = 0,026$ at% en in fig. 4.3.4 voor $c = 0,066$ at%.

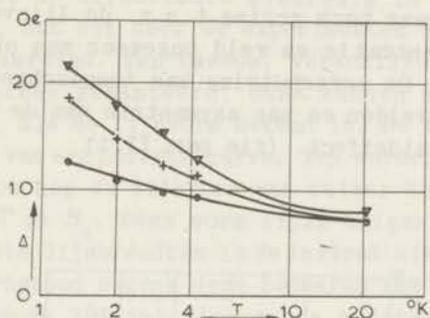


fig. 4.3.2

De lijnbreedte $\Delta = \Delta_{mm}$ als functie van de temperatuur;
 $c = 0,011$ at%. $\nabla: H_0 = 8,40$ kOe $+ H_0 = 5,83$ kOe $\circ: H_0 = 3,56$ kOe.

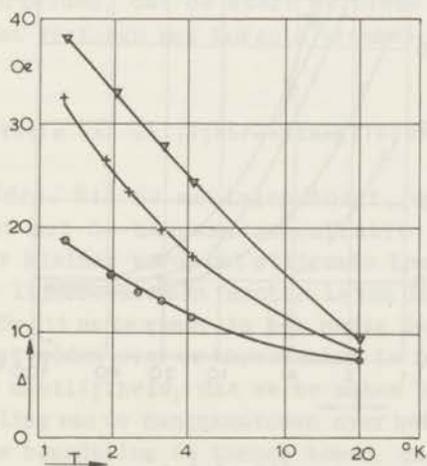


fig. 4.3.3

De lijnbreedte $\Delta = \Delta_{mm}$ als functie van de temperatuur;
 $c = 0,026$ at%. $\nabla: H_0 = 8,40$ kOe $+ H_0 = 5,83$ kOe $\circ: H_0 = 3,56$ kOe.

Het snijpunt van de opgetekende kromme met de nullijn moet voor een symmetrische piek corresponderen met de top van de absorptiekromme. Over het algemeen was dit snijpunt iets verschoven naar lagere frequenties en wel maximaal ongeveer 0,07% van de resonantiefrequentie (voor $c = 0,066$ at%, $T = 1,3^{\circ}\text{K}$). Deze verschuiving is vrij aanzienlijk t.o.v. de Knight shift, die in koper 0,237% bedraagt, maar toch gering t.o.v. de lijnverbreding, die bij genoemde concentratie en veld ongeveer een procent van het uitwendig veld is. De verschuiving kan toegeschreven worden aan ontmagnetiserende velden en aan asymmetrie van de lijn, bijvoorbeeld t.g.v. het huideffect. (zie par. II.1)

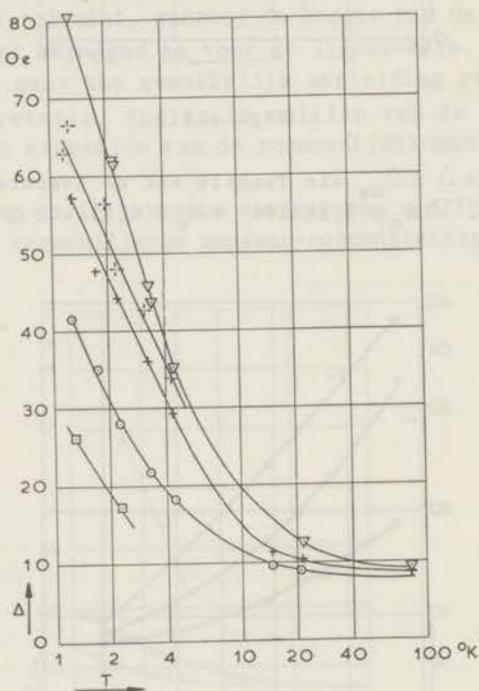


fig. 4.3.4

De lijnbreedte $\Delta = \Delta_{\text{mm}}$ als functie van de temperatuur:
 $c = 0,066$ at%. ∇ : $H_0 = 8,53$ kOe $-H_0 = 6,85$ kOe $+H_0 = 5,85$ kOe
 O : $H_0 = 3,59$ kOe \square : $H_0 = 1,76$ kOe.

par. 4 Vergelijking van de meetresultaten met die van andere auteurs 12, 16, 17.

Deze vergelijking stuit op drie bezwaren. Ten eerste: de waarnemingen moeten herleid worden op gelijke c , T en H_0 . We nemen daartoe aan dat de lijnbreedte evenredig is met cH_0/T ; later zullen we zien, dat dit door de experimenten en door de theorie wordt gerechtvaardigd. Ten tweede: Verschillende maten voor de lijnbreedte worden gehanteerd; deze kunnen slechts op elkaar worden herleid, als de lijnvorm bekend is. De toegepaste herleidingen gaan uit van een Lorentz-curve. Ten derde: de gemeten krommen bevatten ook nog de lijnvorm van zuiver koper, die onafhankelijk is van T en H_0 . Deze vorm lijkt enigszins op een Gauss-kromme. Bij grote lijnbreedten is de invloed hiervan het kleinst.

Met enig voorbehoud wegens deze bezwaren kan gezegd worden dat de metingen binnen 30% met die van de andere auteurs overeenstemmen, waarbij de door ons bepaalde lijnbreedten gemiddeld wat hoger liggen. Een frappante uitzondering op deze overeenstemming vormen de metingen van Sugawara ¹⁶ aan een legering van 0,055 at%, die, uitgezet als functie van het veld, bij lage temperaturen en grote waarden van het uitwendig magneetveld, een soort verzadiging vertonen, die bij ons niet optreedt. Ook Sugawara ¹⁶ en Owen ¹⁷ e.a. vermelden, dat de sterk verbrede resonantielijnen veel overeenkomst vertonen met Lorentz-krommen.

par. 5 Interpretatie van de lijnbreedtemetingen.

a) *Dipoolvelden.* Uit de metingen volgt, dat de lijnbreedte groter wordt met de mangaanconcentratie c en het uitwendig veld H_0 , maar kleiner wordt met stijgende temperatuur. Dit doet vermoeden dat de lijnbreedte een functie is van de magnetisatie van het materiaal. Om dit nader te gaan, is het nodig de verdeling van de inwendige magneetvelden over de koperkernen te berekenen. Hierbij stuiten we op de moeilijkheid, dat we te maken hebben met een ongeordende verdeling van de mangaanatomen over het koperrooster. Om toch tot een ruwe benadering te kunnen komen, gaan we uit van het volgende model: In het kubische rooster van zuiver koper wordt op bepaalde roosterplaatsen een Cu-atoom door een mangaanatoom vervangen. Deze roosterplaatsen voor mangaan zijn onderling zo gerangschikt, dat ze ook weer een kubisch rooster vormen met een roosterconstante die $c^{-1/3}$ maal zo groot is als die van het koperrooster.

Bij aanwezigheid van een uitwendig veld \vec{H}_0 zullen de magnetische dipolen van de mangaan-atomen zich paramagnetisch gedragen, d.w.z. ze hebben een gemiddeld moment $\langle \vec{\mu} \rangle$ in de richting van het uitwendig magneetveld. Een koperkern ondervindt nu een magneetveld:

$$\vec{H}_t = \vec{H}_0 + \sum_j \vec{h}_j \quad (4.5.1)$$

waarin \vec{h}_j het dipoolveld tengevolge van de aanwezigheid van de j^{de} mangaandipool is. De wisselwerking met de geleidingsselectronen, de dipool-dipoolwisselwerking tussen de koperkernen en de quadropoolwisselwerking zijn in (4.5.1) buiten beschouwing gelaten. Als $h_j \ll H_0$ geldt:

$$H_t = H_0 + \sum_j h_{j0} \quad (4.5.2)$$

waarin h_{j0} de aan \vec{H}_0 evenwijdige component van \vec{h}_j voorstelt. De absorptielijn wordt nu bepaald door de verdelingsfunctie $F(H_t)$, die zo gedefinieerd is, dat een deel $F(H_t)d(H_t)$ van de koperkernen een veld tussen H_t en $H_t + dH_t$ ondervindt. Hierbij geldt: $\int_{-\infty}^{+\infty} F(H_t)dH_t = 1$. Wanneer de mangaanconcentratie klein is, is het geoorloofd, om $F(H_t)dH_t$ gelijk te stellen aan dat deel van het op 1 genormeerde totale volumen van de stof, dat een veld tussen H_t en $H_t + dH_t$ ondervindt. Deze benadering gaat niet op voor dat deel van het koper, dat zeer dicht bij een mangaanatoom gelegen is. Het veld dat een mangaandipool veroorzaakt ter plaatse van een koperkern op een afstand gelijk aan de roosterconstante is bij 1°K van de orde van enige duizenden Oe. De op één of twee roosterafstanden van een mangaanatoom gelegen kernen vormen bij de gebruikte concentraties maar een gering gedeelte van het totale aantal koperkernen en het uitwendigveld dat zij ondervinden is zo groot, dat ze praktisch buiten het meetbereik vallen (ze vormen het uiterste deel van de "staart" van de Lorentz-kromme). Bovendien is het aannemelijk, dat ze door quadropoolwisselwerking verhinderd zijn een merkbare bijdrage tot het absorptiesignaal te leveren.

Ieder mangaanatoom j zij nu omgeven door een bijv. kubusvormige cel ter grootte van $(1/c) \times$ het volumen, dat een koperatoom

ter beschikking heeft. Het mangaanatoom j is de centrale dipool van die cel, en zijn plaats zij \vec{R}_j in een willekeurig coördinatenstelsel bepaald door de vector \vec{R}_j . Een koperkern met plaatsvector \vec{r} , die zich bevindt in de cel rondom het mangaanatoom i , ondervindt een veld:

$$\phi(\vec{r}) = H_0 + \langle \mu \rangle \sum_j d(\vec{R}_j - \vec{r}) \quad (4.5.3)$$

met $d(R) = (3z^2 - R^2)/R^5 = (3 \cos^2 \theta - 1)/R^3$

waarin \vec{R} is uitgedrukt in de poolcoördinaten θ en R met de \vec{H}_0 -richting als as en het mangaanatoom als oorsprong. Nu is dus $F(H_t)dH_t$ het volumen van het materiaal dat besloten ligt tussen de gekromde vlakken, bepaald door $\phi(\vec{r}) = H_t$ en $\phi(\vec{r}) = H_t + dH_t$, gedeeld door het totale volumen. De som over j in form. (4.5.3) convergeert langzaam, maar (4.5.3) kan ook geschreven worden als:

$$\begin{aligned} \phi(r) = & \underbrace{(H_0 - DM + (4/3)\pi M)}_I + \underbrace{\langle \mu \rangle d(\vec{R}_i - \vec{r})}_{II} + \\ & + \underbrace{\langle \mu \rangle \sum_{j \neq i} [d(\vec{R}_j - \vec{r}) - d(\vec{R}_j - \vec{R}_i)]}_{III} \end{aligned} \quad (4.5.4)$$

waarin D de ontmagnetiserende factor en M de magnetisatie is. De eerste term van (4.5.4) zou onafhankelijk van \vec{r} zijn, als de ontmagnetiserende factor over het hele preparaat gelijk was. Het gebruikte kopervijlsel bevat echter deeltjes van allerlei vorm, zodat D niet overal dezelfde waarde heeft. De spreiding in de waarde van het ontmagnetiserende veld is echter klein ($\ll 10\%$ van de gemeten lijnbreedten). De invloed van term I op de lijnbreedte wordt daarom verwaarloosd. De tweede term (II) is het veld van de centrale dipool (i) op de koperkern. De derde term (III) is gelijk aan het verschil tussen het veld, dat de mangaandipolen buiten de cel op de koperkern uitoefenen en het veld, dat ze op de plaats van het centrale mangaanatoom uitoefenen. Deze derde term is verwaarloosbaar voor kernen, die zich dicht bij de centrale dipool bevinden, maar kan een aanzienlijke waarde aannemen aan de rand van de cel. Verwaarlozing er van betekent, dat de berekende lijnvorm bij de top onbetrouwbaar is. Desondanks verwaarlozen we ook de derde term en bepalen de lijnvorm uit de tweede term

$$h_{j_0} = h = \langle \mu \rangle (3 \cos^2 \theta - 1) / R^3 \quad (4.5.5)$$

Voor een bepaalde waarde van h , is (4.5.5) de vergelijking voor het oppervlak van een omwentelingslichaam met het uitwendig magneteveld als as. De inhoud van de ruimte binnen een oppervlak met $h = +h_0$ is gelijk aan de inhoud van de ruimte binnen een oppervlak met $h = -h_0$. Door integratie kan de inhoud van het omwentelingslichaam worden bepaald als functie van h . De eerste afgeleide van deze integraal naar h , voorzien van het juiste teken, is de gezochte lijnform. Teneinde de berekening te vereenvoudigen, kan men de kubische cel door een bolvormige met gelijke inhoud vervangen. De straal ρ van de bol wordt bepaald door $(4/3)\pi\rho^3c =$ het atoomvolumen van koper $= 11,8 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Een uniforme uitdrukking voor alle concentraties en alle waarden van $\langle \mu \rangle$ kan worden verkregen door invoering van de dimensieloze grootheid, $h^* = \rho^3 h / \langle \mu \rangle$. De berekende absorptielijn is weergegeven in fig. (4.5.1) als functie van h^* . De top is wille-

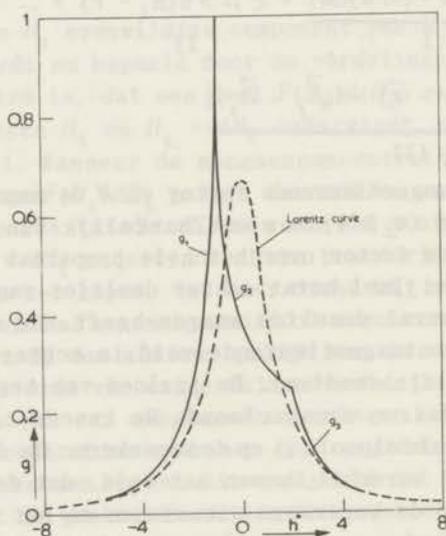


fig. 4.5.1

De berekende lijnform, als alleen de directe wisselwerking tussen de magnetische momenten van de mangaanionen en de koperkernen in rekening wordt gebracht. ξ_1 , ξ_2 en ξ_3 worden in de tekst gedefinieerd.

keurig genormeerd op 1. De onderdelen van de kromme worden gevormd door de functies:

$$\varepsilon_1(h^*) = \varepsilon_3(h^*) = 1/h^{*2} \quad \text{en} \quad (4.5.6)$$

$$\varepsilon_2(h^*) = (1/2h^{*2}) \{ (1 + h^*)^{3/2} - 1 \} - (3/2h^{*2}) \{ (1 + h^*)^{1/2} - 1 \}$$

De staarten van de zo berekende kromme dienen te worden gecoupeerd bij een veldwaarde, die ongeveer gelijk is aan het veld dat heerst ter plaatse van de koperkern van een atoom, dat tegen een mangaanatoom aan ligt. De overeenkomstige waarde van h^* is ongeveer $1/4c$.

Het ligt voor de hand om de berekende lijn te vervangen door een Lorentz-kromme met gelijk oppervlak, omdat de gemeten kromme veel op een Lorentz-kromme lijkt, en omdat het betrouwbaarste deel van de berekende kromme, nl. de staarten, dezelfde vorm hebben als bij een Lorentz-kromme. De aangepaste Lorentz-kromme is ook in fig. (4.5.1) weergegeven. De lijnbreedte Δ_{mm} , uitgedrukt in h^* is 1,40. Hieruit volgt, dat:

$$\Delta_{mm} = 0,46cn \times 10^4 \text{Oe} \quad (4.5.7)$$

als $n = \langle \mu \rangle / \mu_B$. Wanneer voor verschillende temperaturen de waarden van n , die volgen uit de susceptibiliteitsmetingen (zie par. IV.1) worden gesubstitueerd, vindt men lijnbreedten die ongeveer een factor 10 lager zijn dan de experimenteel gevonden lijnbreedten. Ondanks de benaderingen, die bij de afleiding van formule (4.5.7) zijn gebruikt, is de conclusie gerechtvaardigd, dat de dipoolvelden alléén te klein zijn om de gevonden lijnbreedten te kunnen veroorzaken.

b) Beschrijving met behulp van een moleculair veld. Het ligt voor de hand, om de invloed van de geleidingsselectronen nader te onderzoeken, omdat uit het optreden van de Knight-shift en de indirecte spin-spinwisselwerking het belang van de koppeling tussen geleidingsselectronen en metaalkernen al gebleken is. De eerste poging daartoe is ondernomen door Owen, Browne, Knight en Kittel¹⁷ die de beschrijving met behulp van een moleculair veld toepasten op de koppeling tussen mangaan-atomen en geleidingsselectronen.

Zij vinden dat door de aanwezigheid van het mangaan de magnetisatie van de electronen uniform over het materiaal met een bepaalde factor (ongeveer 3 voor de gebruikte legeringen bij $T = 2^\circ\text{K}$) vergroot zou worden en dus ook de Knight-shift. Dit is in tegenspraak met de metingen, want er treedt alleen verbreding op. Bovendien is het bevreemdend dat ook bij zeer lage mangaanconcentraties de magnetisatie van de electronen gelijkmatig zou zijn over het hele materiaal. Dit leidt, zoals de auteurs opmerken, in uiterste consequentie tot een gelijkmatige magnetisatie, ook bij aanwezigheid van slechts één mangaandipool.

c) *Indirecte koppeling met beperkte dracht.* Het optreden van een verbreding i.p.v. een verschuiving van de kernresonantielijnen wijst op een zekere analogie met de indirecte spin-spinwisselwerking volgens R u d e r m a n en K i t t e l ¹⁸ waarbij de electronen immers niet homogeen gepolariseerd zijn. Daarom werden door B e h r i n g e r ¹³ en Y o s i d a ¹⁹ de berekeningen van R u d e r m a n en K i t t e l aangepast aan de situatie waarbij de storing van de geleidingselectronen afkomstig is van de mangaandipolen. Y o s i d a heeft de energie van een systeem van geleidingselectronen (spin \vec{s}), kernspins \vec{I} en mangaanspins \vec{S} onder invloed van een uitwendig magnetisch veld H_0 berekend. De wisselwerking tussen koperkernen en geleidingselectronen wordt beschreven door $A(0)$ (zie formule 2.5.5) en de wisselwerking tussen de mangaanionen en de geleidingselectronen door de exchangeintegraal $J(0)$. Yosida vond voor de totale energie tot in tweede orde:

$$\begin{aligned}
 E_2 = & -(3n/2E_f)\mu_B^2 H_0^2 - \{g\mu_B H_0 + (3n/N)E_f^{-1}J(0)\mu_B H_0\} \sum_n S_n^z + \\
 & - \{\gamma\hbar H_0 - (3n/2N)E_f^{-1}A(0)\mu_B H_0\} \sum_n I_n^z + \\
 & + (3n/N)^2 2\pi E_f^{-1}J^2(0) \sum_{nm} F(2k_{\max} R_{nm}) (\vec{S}_n \cdot \vec{S}_m) + \\
 & + (3n/N)^2 \pi (2E_f)^{-1}A^2(0) \sum_{nm} F(2k_{\max} R_{nm}) (\vec{I}_n \cdot \vec{I}_m) + \\
 & + (3n/N)^2 2\pi E_f^{-1}A(0)J(0) \sum_{nm} F(2k_{\max} R_{nm}) (\vec{I}_n \cdot \vec{S}_m). \quad (4.5.8)
 \end{aligned}$$

met $F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4}$

Hierin is k_{\max} de maximale golfvector van de electronen, R_{nm} de afstand tussen twee magnetische dipolen, waartussen indirecte wisselwerking optreedt en $n = \frac{1}{2}N_e$. De eerste term is de energieverandering van de geleidingselectronen door het aanzetten van het uitwendig veld. De termen tussen accolades beschrijven de Zeeman-energie van de magnetische momenten van het mangaan en van de kernspins en bestaan ieder uit twee delen: ten eerste de Zeeman-energie t.g.v. het uitwendig veld en ten tweede die t.g.v. de wisselwerking met de geleidingselectronen, in het geval van de kernspins dus: de Knight-shift. De laatste drie termen beschrijven de wisselwerking tussen resp. de mangaandipolen onderling, tussen de kernen onderling en tussen de mangaandipolen en de kernen. Hoewel deze drie wisselwerkingen verlopen via de geleidingselectronen, is hun mathematische vorm analoog aan die voor een directe koppeling. De $\vec{S} \cdot \vec{S}$ -term is mede verantwoordelijk voor collectieve verschijnselen tussen mangaandipolen, de $\vec{I} \cdot \vec{I}$ -term is de wisselwerking van R u d e r m a n en K i t t e l en de $\vec{I} \cdot \vec{S}$ -term is verantwoordelijk voor de verbreding van de kernresonantielijnen door de mangaandipolen. Dat inderdaad een verbreding, en in eerste benadering geen verschuiving optreedt, volgt uit de vorm van de functie $F(x)$, die beurtelings positieve en negatieve perioden bevat als functie van R_{nm} .

d Berekening van de lijnvorm met de formule van Yosida. Uit (4.5.8) volgt, dat het veld, dat de geleidingselectronen ter plaatse van de koperkern veroorzaken, gelijk is aan

$$h = - \frac{|\langle S_z \rangle| (3n)^2}{\gamma \hbar N} \frac{2\pi}{E_f} A(0) J(0) \sum_m F(2k_{\max} R_{nm}) \quad (4.5.9)$$

Hierin is $|\langle S_z \rangle|$ het gemiddelde spinmoment in de z -richting van de mangaanionen. De Knight-shift is gelijk aan (vergl. form. 2.5.5):

$$\frac{\Delta H}{H} = - \left(\frac{3n}{N} \right) \frac{A(0)}{2 E_f \gamma \hbar} \mu_B \quad (4.5.10)$$

Door deling van (4.5.9) door (4.5.10) volgt:

$$h = \frac{\Delta H}{H} | \langle S_z \rangle | \frac{3n}{N} \frac{4\pi}{\mu_B} J(0) \sum F(2k_{\max} R_{nm}) \quad (4.5.11)$$

Nu is $\frac{\Delta H}{H}$ goed bekend, Invullen van overige constanten geeft:

$$h = 4,77 \times 10^{18} | \langle S_z \rangle | J(0) \sum F(2,72R_{nm}), \quad (4.5.12)$$

mits R_{nm} wordt uitgedrukt in Å.

Dus is h evenredig met $| \langle S_z \rangle |$ en met de magnetisatie per gram-molecuul mangaan. De lijnbreedte wordt berekend, uitgaande van hetzelfde model dat reeds eerder voor de verbreding door dipoolvelden is toegepast: één mangaanatoom in het midden van een cel. F is alleen afhankelijk van de voerstraal tussen mangaanion en koperkern. Het is dus gemakkelijk de verdeling van de functie $F(2,72 R_{nm})$ en dus van h over de ruimte bijv. grafisch te bepalen. De ontstane kromme (fig. 4.5.2) vertoont een scherpe piek

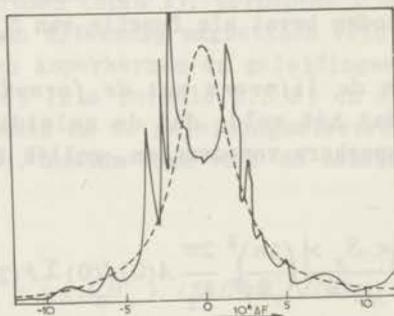


fig. 4.5.2

De lijnvorm voor $c = 0,01$ at%, graphisch bepaald uit form. (4.5.12) voor de indirecte wisselwerking.

op de plaatsen waar $dF/dR_{nm} = 0$. Tevens is in fig. 4.5.2 een Lorentz-kromme getrokken, die de berekende kromme zo goed mogelijk benadert en gelijk oppervlak heeft. Behalve het oppervlak is nog een parameter nodig om de Lorentz-kromme vast te leggen; de bepaling van deze parameter is enigszins willekeurig, in tegenstelling tot de situatie in fig. 4.5.1. De lijnbreedte Δ_{nm}

wordt uit de zo gevonden Lorentziaan bepaald. Hetzelfde procédé kan worden herhaald voor verschillende concentraties, waarbij blijkt, dat Δ_{mm} binnen ongeveer 15% evenredig is met de concentratie. Een goede benadering is:

$$\Delta_{mm} = 1,8 \times 10^4 nc \quad (4.5.13)$$

Hierbij is aangenomen, dat $J(0) = 3,15 \cdot 10^{-13}$ erg.

De zo berekende lijnbreedte is bij gegeven n en c ongeveer viermaal zo groot als in het geval, dat uitsluitend dipoolvelden als oorzaak van de lijnverbreding worden aangenomen. Ook de formule (4.5.13) geeft nog te lage waarden voor de lijnbreedte. De discrepantie tussen theorie en experiment is nu ongeveer een factor 2,5 à 3.

par. 6 Nadere discussie van de overeenstemming tussen theorie en experiment. *)

De uit formule (4.5.9) afgeleide waarde van Δ_{mm} is onder meer evenredig met de volgende vier factoren: $J(0)$, $A(0)$, de Curie-constante C van de mangaanionen en $\Delta F/c$. (ΔF is de breedte van de verdeling van F over de ruimte). De door verschillende auteurs gebruikte waarden (resp. methoden) zijn in tabel II vermeld.

Opmerking bij kolom 2. Bekend is alleen de waarde van $J(0)$ voor het vrije mangaan-ion. Owen e.a.¹⁷ gebruiken i.p.v. $J(0)$ een grootheid A , die zo gedefinieerd is, dat $A = 2J(0)$ en ze berekenen uit de spectraaltermen $A = 7 \cdot 10^{-13}$ erg. Dit is niet nauwkeurig, in werkelijkheid is $A = 6,3 \cdot 10^{-13}$ erg. en $J(0) = 3,15 \cdot 10^{-13}$ erg. Yosida¹⁹ heeft zijn $J(0)$ kennelijk direct uit de A van Owen e.a. afgeleid en geeft $J(0) = 3,5 \cdot 10^{-13}$ erg. Bij Chapman en Seymour¹² moet verwarring van A met $J(0)$ zijn opgetreden.

Opmerking bij kolom 3. Door Behringer¹³ en Chapman¹² zijn de grootheden E_1 en $\alpha(s) = A(0)/\xi = E_1/I + \frac{1}{2}$ verward, met als gevolg een waarde van $A(0)$ die een factor 2 te klein is. De juiste waarde is vermeld in de derde rij. De door

*) Een briefwisseling met Dr. W. Marshall vormde een belangrijke bijdrage tot deze discussie.

TABEL II

1	2	3	4	5	6	7	8
Auteur	$J(0) \times 10^{13}$	$A(0) \times 10^{17}$	C per mol.	$\Delta F/c$	$J(0) A(0)C \times 10^{30}$	$\frac{\Delta_{mm}(exp)}{\Delta_{mm}(theor)}$	$\frac{\Delta_{mm}(exp)}{\Delta_{mm}(theor) gecorr.}$
Behringer	3,5	1,0	4,4	a) momenten methode b) methode par. IV.5d	15,4	3	2
Chapman Seymour	7,0	1,0	4,4	random verdeling	30,8	6,6	8
dit proefschrift	3,15	2,0 ^{*)}	3,0	methode par. IV.5d	25,5 ^{*)}	3 ^{**)}	3

Alle grootheden in c.g.s.-eenheden

^{*)} zie echter de tekst.

^{**)} In een oudere publicatie ²² staat tengevolge van een rekenfout een lagere waarde vermeld.

ons gevolgdde procedure: $A(0)$ uit formule (4.5.9) te delen en de experimenteel bekende waarde van de Knight-shift (0,232%) in te voeren houdt in, dat impliciet $A(0) = 2,0 \cdot 10^{-17}$ gesubstitueerd is en bovendien in formule (4.5.9) een correctie is aangebracht voor verwaarlozingen van dezelfde aard, als worden aangetroffen bij de afleiding van formule (2.3.3) voor de Pauli-susceptibiliteit. Deze correctie bedraagt dan ook een factor 15/11. (zie par. II.5)

Opmerking bij kolom 4. $C = 4,4/\text{mol}$. correspondeert met $S = 5/2$. Onze voorkeur gaat uit naar de experimentele waarde $C = 3/\text{mol}$. (zie par. IV.1)

Opmerking bij kolom 5. De eerste methode van *Behringer*¹³ om de lijnbreedte te bepalen berust op het werk van *Kittel* en *Abrahams*²⁰, echter aangepast aan de omstandigheid dat de totale magnetisatie niet nul is. De tweede methode is sterk analoog aan de in par. IV.5d beschreven methode. Beide methoden geven volgens *Behringer* vrijwel gelijke resultaten. *Chapman* en *Seymour*¹² passen een statische methode toe, gebaseerd op een random verdeling van de mangaanionen.

In kolom 6 staat het product van $J(0) A(0) C$, zoals het door de betreffende auteur wordt gevonden, in de derde rij gecorrigeerd met een factor 15/11.

In kolom 7 staat de discrepantiefactor tussen theorie en experiment, zoals deze door de auteurs wordt opgegeven. *Behringer* en *Chapman* passen $J(0)$ aan de metingen aan. In kolom 7 staat dan de aangepaste $J(0)$ gedeeld door $3,15 \cdot 10^{-13}$.

In kolom 8 staat de discrepantiefactor die overblijft indien overall $J(0) A(0) C = 25,5 \cdot 10^{-30}$ wordt gesteld. Frappant is niet alleen de resterende discrepantie in kolom 8 maar ook het verschil van opvatting over de grootte van die discrepantie. De verschillende conclusies moeten worden toegeschreven aan verschillen in de experimenteel bepaalde Δ_{mm} en verschillen in de bepaling van $\Delta F/c$. De experimentele fout is voldoende (en heeft voor zover het een systematische fout betreft de goede richting) om het verschil tussen *Behringer* (die de metingen van *Owen* discussieerde) en ons te overbruggen. Het verschil tussen *Chapman* en *Seymour* en ons zal gezocht moeten worden in de bepaling van $\Delta F/c$.

Alle overblijvende discrepanties in kolom 8 geven een te kleine theoretische waarde van Δ_{mm} . *Blandin* en *Friedel*^{23, 24} hebben meer gedetailleerde beschouwingen gegeven over de verstoring van de geleidingsselectronen door een magnetische on-

zuiverheid. Ook zij vinden dat de polarisatie van de geleidings-electronen als functie van R_{nm} ongeveer evenredig is met de functie $F(x)$ (formule 4.5.9). De coëfficiënt voor $F(x)$ schatten ze echter 10 keer zo hoog als in (4.5.9). Dit zou dan goed overeenkomen met de resultaten van Chapman en Seymour. Het is echter wel duidelijk, dat metingen en theorie aangaande de lijnbreedten in deze legeringen nauwelijks boven het stadium van orde-van-groottebepalingen zijn uitgekomen.

par. 7 Het magnetisch gedrag van de mangaanionen in het metaal.

In de vorige paragrafen is nagegaan in hoeverre de orde van grootte van de gemeten lijnbreedten in overeenstemming is met verschillende theorieën. Deze kwantitatieve vergelijking laten we nu rusten en vragen: is het verloop van de lijnbreedte als functie van temperatuur, uitwendig veld en concentratie in overeenstemming met onze verwachtingen? Zolang de mangaanionen zich paramagnetisch instellen, moet $\Delta_{mm} \sim cH_0 \chi(T)$, waarin $\chi(T)$ de susceptibiliteit per gramme molecuul mangaan in de legering voorstelt. In de figuren (4.7.1), (4.7.2) en (4.7.3) is Δ_{mm} uitgezet als functie van c , H_0 en $1/T$. De waarden van Δ_{mm} zijn geïnterpo-

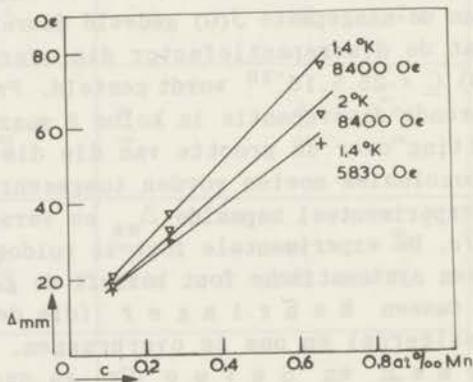


fig. 4.7.1

De lijnbreedte Δ_{mm} als functie van de concentratie c voor enkele waarden van H_0 en T .

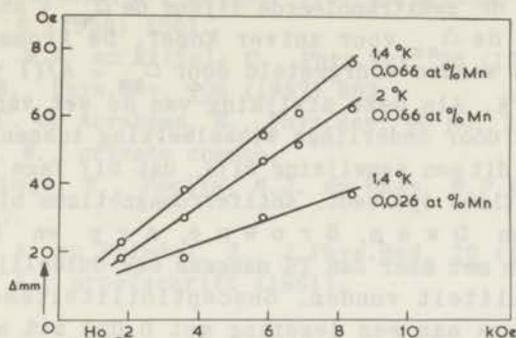


fig. 4.7.2

De lijnbreedte Δ_{mm} als functie van het uitwendig veld H_o voor enkele waarden van c en T .

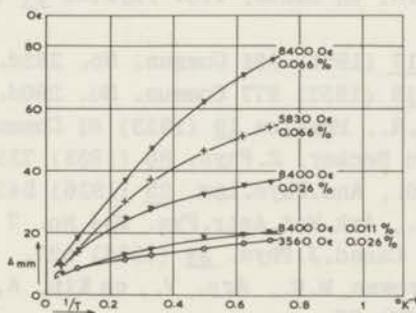


fig. 4.7.3

De lijnbreedte Δ_{mm} als functie van $1/T$ voor enkele waarden van H_o en c .

leerd uit de oorspronkelijke diagrammen (4.3.2) (4.3.3) en (4.3.4). Δ_{mm} is echter niet gecorrigeerd voor de lijnverbreding in zuiver koper, die onafhankelijk is van T en H . Daarom zijn voornamelijk de hogere waarden van Δ_{mm} relevant. Tussen Δ_{mm} enerzijds en de concentratie en het veld anderzijds bestaat bin-

nen de meetnauwkeurigheid een lineair verband. Voor $c = 0$ en $H_0 = 0$ snijden de geëxtrapoleerde lijnen de Δ_{mm} - as in de buurt van 6 à 7 Oe, de Δ_{mm} voor zuiver koper. De krommen van fig. (4.7.3) kunnen worden voorgesteld door $\Delta_{mm} = A/(T + \theta)$, waarin $\theta = 1,4 \pm 0,4^\circ\text{K}$. Als deze afwijking van de wet van Curie veroorzaakt wordt door onderlinge wisselwerking tussen de mangaan-ionen, dan kan dit een aanwijzing zijn, dat bij lage temperaturen antiferromagnetisme optreedt. Antiferromagnetisme blijkt ook uit de metingen van Owen, Browne, Arp en Kip⁹, die voor legeringen met meer dan 1% mangaan een duidelijk maximum in de susceptibiliteit vonden. Susceptibiliteitsmetingen van dezelfde auteurs aan een legering met 0,029 at% mangaan gaan helaas niet tot voldoende lage temperaturen om een eventueel maximum in de susceptibiliteit aan te tonen.

LITERATUUR

- 1) Gerritsen, A.N. en Linde, J.O. Physica 17 (1951) 573 Commun. No. 285c.
- 2) id. Physica 17 (1951) 584 Commun. No. 285d.
- 3) id. Physica 18 (1952) 877 Commun. No. 290d.
- 4) Gerritsen, A.N., Physica 19 (1953) 61 Commun. 219c.
- 5) Valentiner en Becker, Z.Phys. 80 (1933) 735.
- 6) Gustafsson, G., Ann.Phys.Lpz. 25 (1936) 545.
- 7) Kronquist, E., Ark.Mat.Astr.Fys. B34 No. 7 (1947).
- 8) Myers, H.P., Canad.J.Phys. 34 (1956) 527.
- 9) Owen, J., Browne, M.E., Arp, V., en Kip, A.F., J.Phys.Chem. Solids 2 (1957) 85.
- 10) van Itterbeek, A., Pollentier, R en Peelaers, W., Appl. Scient.Res. B7.
- 11) Schmitt, R.W., en Jacobs., I.S. J.Phys.Chem.Solids 3 (1957) 324.
- 12) Chapman, A.C. en Seymour, E.F.W., Proc.Phys.Soc. 72 (1958) 797.
- 13) Behringer, R.E., J.Phys.Chem.Solids 2 (1957) 209.
- 14) Gutowski, H.S. en Mc Garvey, B.R., J.Chem.Phys. 20 (1952) 1472.
- 15) Gerritsen, A.N., Appl.Scient.Res. A6 (1957) 385.
- 16) Sugawara, T., J.Phys.Soc. Japan 14 No. 5 (1959) 643.

- 17) Owen, J., Browne, M., Knight, W.D. en Kittel, C., Phys.Rev. 102, No. 6 (1956) 1501.
- 18) Ruderman, M.A. en Kittel, C., Phys.Rev. 96 (1954) 99.
- 19) Yosida, K., Phys.Rev. 106 (1957) 893.
- 20) Kittel, C. en Abrahams, E., Phys.Rev. 90 No. 2 (1953) 238.
- 21) Marshall, W., private commun.
- 22) Van der Lugt, W., Poulis, N.J. en Hass, W.P.A., Physica 25 (1959) 97.
- 23) Blandin, A. en Friedel, J., J.Phys.Rad. 20 (1959) 160.
- 24) Blandin, A., proefschrift (1961).

HOOFDSTUK V

Het magnetisch phasediagram van cobaltchloride.

par. 1 Inleiding.

Van cobaltchloride $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werd het magnetisch phasediagram gemeten met behulp van magnetische resonantietechnieken. De overgang van de paramagnetische toestand naar de antiferromagnetische toestand wordt geconstateerd door het plotseling verdwijnen van de resonantielijnen, die karakteristiek zijn voor de paramagnetische toestand. Vlak beneden het Néel-punt verschijnen de "antiferromagnetische" lijnen, maar ze zijn daar nog zeer zwak en minder bruikbaar voor het bepalen van de overgang. Het drempelveld wordt gekarakteriseerd door magnetische electronenresonantie bij lage frequentie. Behalve het phasediagram werd de spontane magnetisatie bepaald met een meting zonder uitwendig veld. Andere metingen aan cobaltchloride werden verricht door D a t e ¹ (electronenresonantie), F l i p p e n en F r i e d b e r g ² en H a s e d a ³ (susceptibiliteit), R o b i n s o n en F r i e d b e r g ⁴ (soortelijke warmte) en S u g a w a r a ⁵ (magnetische kernspinresonantie). Het éénkristal is uit een verzadigde oplossing uitgekristalliseerd door langzame verdamping van water bij 31°C. De kristalstructuur is bepaald door M i z u n o, U k e i en S u g a w a r a ⁶. Het kristal is monoklien.

par. 2 Resultaten.

Figuur 5.2.1 toont het phasediagram met het uitwendig veld \vec{H}_0 langs de c -as (de voorkeursas) en langs de a' -as (richting, die loodrecht op de b - en de c -as staat). De drie krommen, gemeten voor \vec{H}_0 langs de c -as, ontmoeten elkaar in het punt A ($H_0 = 7825$ Oe, $T = 2,06^\circ\text{K}$). Het Néel-punt bij $H_0 = 0$, bepaald door extrapolatie, is $2,275 \pm 0,01^\circ\text{K}$. Deze waarde verschilt enigszins van $T_N = 2,35$

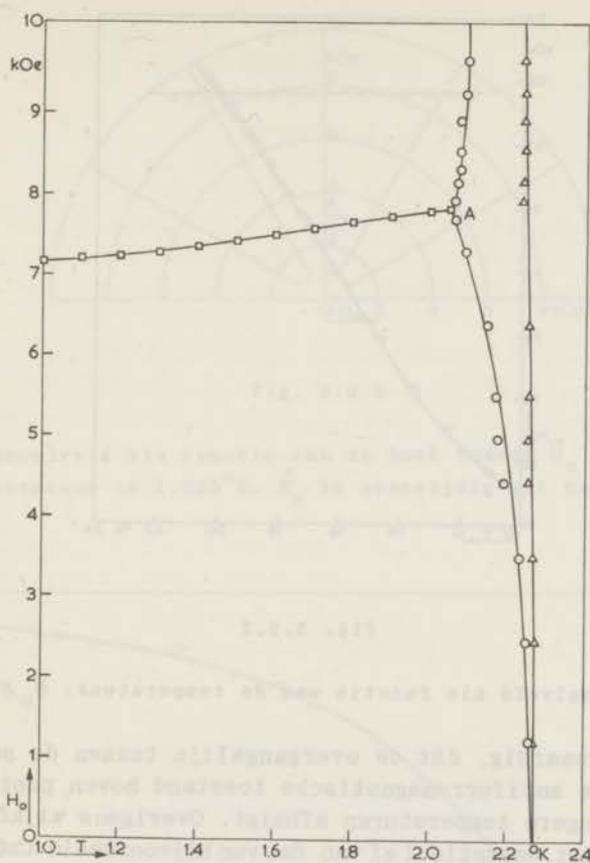


fig. 5.2.1

De magnetische phase-overgangen van $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

\circ , \square : $\vec{H}_0 \parallel c$ -as, Δ : $\vec{H}_0 \parallel a'$ -as, \square : drempelveld.

$\pm 0,05$, door Sugawara gevonden, en komt beter overeen met $T_N = 2,29^\circ\text{K}$ en $T_N = 2,28^\circ\text{K}$, uit de overgang van de soortelijke warmte bepaald door resp. Robinson en Friedberg⁴ en door mej. Voorhoeve en Dokoupil⁷. Het drempelveld bij $1,5^\circ\text{K}$ is in overeenstemming met de extrapolatie naar frequentie nul van Date's metingen van de electronresonantie. De punten van de drempelveldkromme zijn geïnterpoleerd uit een meer gedetailleerd diagram. (figuur 5.2.2)

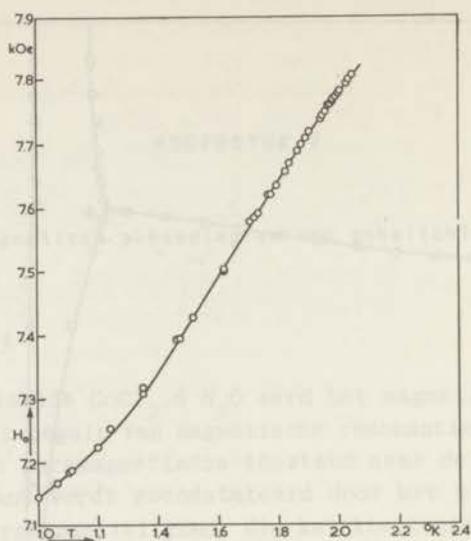


fig. 5.2.2

Het drempelveld als functie van de temperatuur; $\vec{H}_0 // c$ -as.

Het is merkwaardig, dat de overgangslijn tussen de paramagnetische en de antiferromagnetische toestand boven punt A enigszins naar hogere temperaturen afbuigt. Overigens wijkt het phasediagram niet essentieel af van dat van bijvoorbeeld $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

In figuur 5.2.3 is het veld waarbij electronresonantie gevonden wordt, uitgezet als functie van de richting van \vec{H}_0 in het ac -vlak. In plaats van de drempelveldhyperbool, die bijvoorbeeld voor $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gevonden wordt, treedt hier een rechte lijn op, d.w.z. de gemeten afhankelijkheid is tot de hoogste veldwaarde, die de magneet toelaat, niet van een rechte te onderscheiden.

De spontane magnetisatie is in fig. 5.2.4 uitgezet als functie van de temperatuur. Boven 2.175°K was het absorptiesignaal te zwak om nauwkeurig te worden waargenomen. De magnetisatiekromme verschilt aanzienlijk van de door Sugawara gepubliceerde kromme. Dit is niet verwonderlijk, want de metingen van Sugawara zijn verricht met een sterk uitwendig veld. In plaats van het inwendig veld zelf, is door Sugawara een niet nader gedefinieerde "shift" uitgezet. Waarschijnlijk wordt hiermee bedoeld $\nu_{\text{res}} - \gamma H_0 / 2\pi$ en dit is geen goede maat voor de magnetisatie.

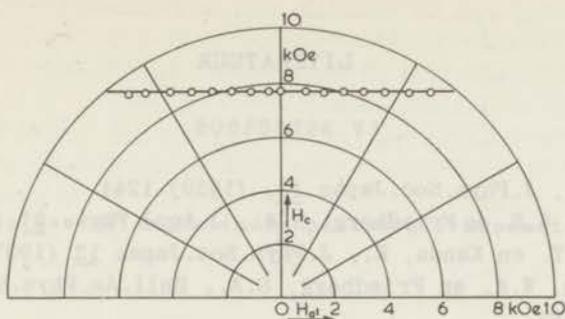


fig. 5.2.3

Het drempelveld als functie van de hoek tussen \vec{H}_0 en de c -as. De temperatuur is $1,925^\circ\text{K}$. \vec{H}_0 is evenwijdig met het $a'c$ -vlak.

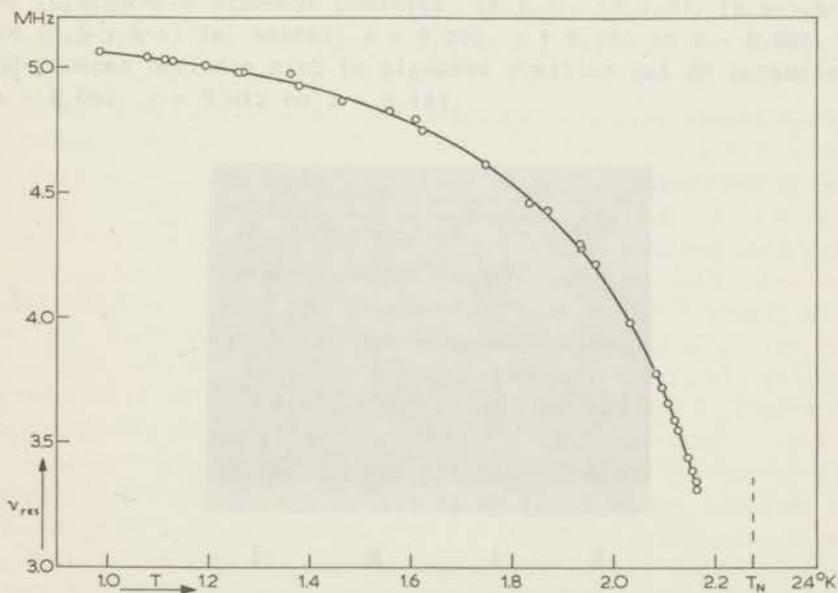


fig. 5.2.4

Het inwendig veld ter plaatse van een proton, zonder uitwendig veld bepaald als functie van de temperatuur.

LITERATUUR

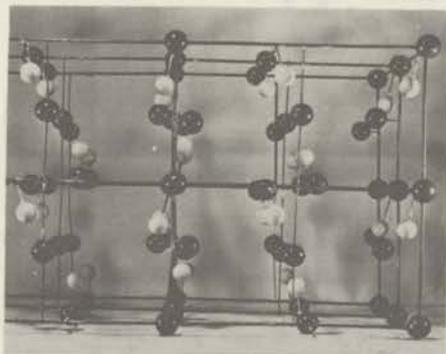
- 1) Date, M., J.Phys.Soc.Japan 14, (1959) 1244.
- 2) Flippen, R.B. en Friedberg, S.A., J.Appl.Phys. 31 (1960) 338.
- 3) Haseda, T. en Kanda, E., J.Phys.Soc.Japan 12 (1957) 1051.
- 4) Robinson, W.K. en Friedberg, S.A., Bull.Am.Phys.Soc.Ser II 4 (1959) 183.
- 5) Sugawara, T., J.Phys.Soc.Japan 14 (1959) 1248.
- 6) Mizuno, J., Ukei, K. en Sugawara, T., J.Phys.Soc.Japan 14 (1959) 383.
- 7) niet gepubliceerd.

HOOFDSTUK VI

De splitsing van de magnetische protonspinresonantielijnen in azuriet.

par. 1 Inleiding.

Het mineraal azuriet ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) is monoklien. De ruimtegroep is $P2_1/c$. De structuur werd bepaald door Z e m a n n en G a t t o w ¹. De roosterconstanten zijn: $a_0 = 5,00 \text{ \AA}$, $b_0 = 5,85 \text{ \AA}$ en $c_0 = 10,35 \text{ \AA}$ met $\beta = 92^\circ 25'$. De eenheidscel bevat twee moleculen $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. De koperionen nemen de speciale posities: $(0, 0, 0)$ en $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ en de algemene posities: (x, y, z) , $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$, $(\bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z)$ en $(x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z)$ in, waarbij $x = 0,252$, $y = 0,495$ en $z = 0,085$. De OH-groepen bevinden zich in algemene posities met de parameters $x = 0,092$, $y = 0,812$ en $z = 0,444$.



I II I II

fig. 6.1.1

De ligging van de koperionen (grote donkere bollen) en van de OH-groepen (kleine lichte bollen) in de eenheidscel van azuriet. De systemen I en II zijn in de tekst gedefinieerd.

Een afbeelding van de eenheidscel is gegeven in figuur 6.1.1. Hierin stellen de kleine, lichte bollen de OH-groepen en de grotere, donkere bollen de koperionen voor. De azurietkristallen werden in de handel verkregen.

Azuriet wordt antiferromagnetisch bij $1,84^{\circ}\text{K}$, zoals bijvoorbeeld blijkt uit het plotseling verdwijnen, respectievelijk verschijnen van de kernresonantielijnen, die behoren bij de paramagnetische toestand, bij het passeren van deze temperatuur ². Ook het gedrag van de soortelijke warmte bij deze temperatuur wijst op een overgang ⁶. (zie echter par. VI.4)

par. 2 Metingen.

a) *Paramagnetisch azuriet*. Draaidiagrammen werden bepaald met een constant uitwendig veld \vec{H}_0 evenwijdig met het *ac*-vlak. De temperaturen en uitwendige velden waren $T = 20,3^{\circ}\text{K}$, $H_0 = 6670$ Oe; $T = 20,3^{\circ}\text{K}$, $H_0 = 8600$ Oe; $T = 13,8^{\circ}\text{K}$, $H_0 = 8600$ Oe en $T = 4,23^{\circ}\text{K}$, $H_0 = 6390$ Oe. Figuur 6.2.1 toont een van deze diagrammen. De andere diagrammen verschillen van dat in figuur 6.2.1 alleen in de amplitude van de golflijn. De periode van de curve in het resonantiediagram is 180° , zoals verwacht wordt voor een paramagnetisch kristal. Wanneer \vec{H}_0 in een willekeurig vlak wordt gedraaid, treden twee lijnen op ².

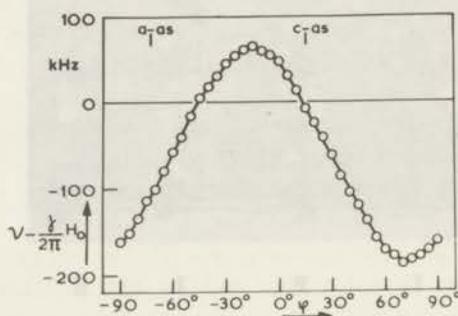


fig. 6.2.1

Paramagnetische toestand. Draaidiagram met \vec{H}_0 in het *ac*-vlak. $H_0 = 6390$ Oe, $T = 4,23^{\circ}\text{K}$.

b) Antiferromagnetisch azuriet. Diagrammen werden gemeten met constant uitwendig veld en met constante meetfrequentie. De diagrammen met een constant uitwendig veld in het ac -vlak werden opgenomen bij $T = 1,41^\circ\text{K}$, $H_0 = 9260$ Oe, bij $T = 1,41^\circ\text{K}$, $H_0 = 6200$ Oe en bij $T = 1,31^\circ\text{K}$, $H_0 = 6980$ Oe. De laatste is weergegeven in figuur 6.2.2. De vier lijnen treden op in paren van twee, die onderling een betrekkelijk geringe splitsing hebben.

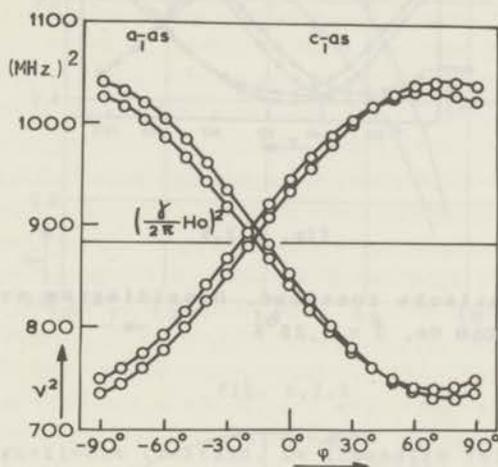


fig. 6.2.2

Antiferromagnetische toestand. Draaidiagram met \vec{H}_0 in het ac -vlak. $H_0 = 6980$ Oe, $T = 1,31^\circ\text{K}$

Figuur 6.2.3 toont een diagram met \vec{H}_0 in het ab -vlak. ($T = 1,35^\circ\text{K}$, $H_0 = 7050$ Oe) Er treden nu acht lijnen op.

In figuur 6.2.4 zijn vier cirkeldiagrammen opgenomen, bepaald met \vec{H}_0 in het ac -vlak. Hiervoor was $\nu = 9,34$ MHz, $T = 1,31^\circ\text{K}$. De benadering van de meetpunten door een cirkel is goed.

Tenslotte werden de inwendige velden ter plaatse van de protonen gemeten als functie van de temperatuur zonder gebruik te maken van een uitwendig veld. Het resultaat is weergegeven in figuur 6.2.5. Ook hier treedt weer een paar lijnen op met onderling geringe splitsing. De resonantiefrequenties van beide lijnen zijn in het hele temperatuurgebied van $1,0^\circ\text{K} - 1,7^\circ\text{K}$ evenredig.

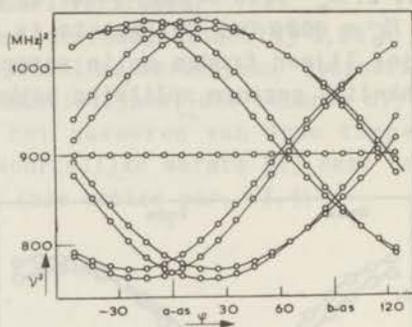


fig. 6.2.3

Antiferromagnetische toestand. Draaidiagram met \vec{H}_0 in het ab -vlak. $H_0 = 7050$ Oe, $T = 1,35^\circ\text{K}$

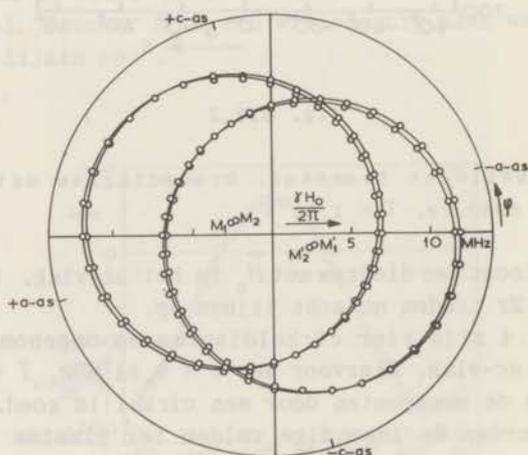


fig. 6.2.4

Antiferromagnetische toestand. Cirkeldiagrammen met \vec{H}_0 in het ac -vlak. $\nu = 9,34$ MHz $T = 1,31^\circ\text{K}$.

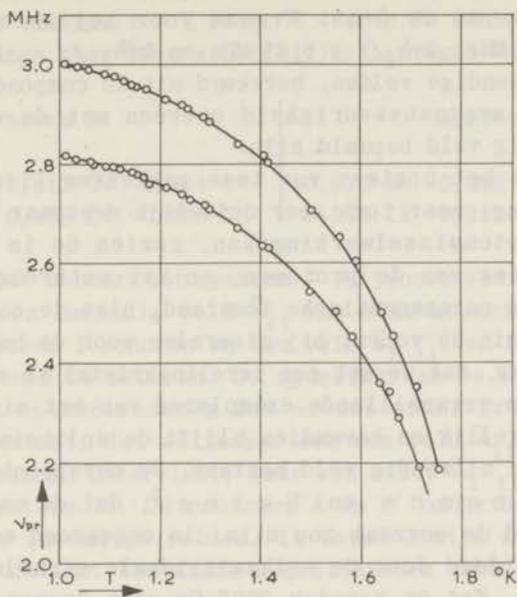


fig. 6.2.5

Antiferromagnetische toestand. De inwendige velden ter plaatse van de protonen, zonder uitwendig veld bepaald als functie van de temperatuur.

par. 3 Interpretatie van de diagrammen.

a) *Paramagnetisch azuriet*. Er is één stel van vier aequivalente protonen in de eenheidscel. Het aantal lijnen en hun symmetrie is in volledige overeenstemming met de beschouwingen van par. II.8. Er is geen reden tot het veronderstellen van een scalaire wisselwerking van enige betekenis.

b) *Antiferromagnetische toestand*. Uit de diagrammen volgt, dat er twee pakketten lijnen zijn. De inwendige velden van één pakket kunnen uit elkaar worden verkregen door tweetallige rotatie om de *b*-as en spiegeling in het *ac*-vlak. De componenten van één van de inwendige velden van het eerste pakket zijn bij 1,33°K, uitgedrukt in de resonantiefrequenties van de protonen:

$$2\pi h_a/\gamma = +2,33 \text{ MHz}, \quad 2\pi h_b/\gamma = 0,54 \text{ MHz} \text{ en } 2\pi h_c/\gamma = +1,40 \text{ MHz},$$

met een nauwkeurigheid van $\pm 0,1$ MHz. De c' -richting staat loodrecht op de a - en de b -as. Evenzo voor het tweede pakket: $2\pi h_a / \gamma = +2,05$ MHz, $2\pi h_b / \gamma = 0,85$ MHz en $2\pi h_{c'} / \gamma = +1,43$ MHz.

De totale inwendige velden, berekend uit de componenten, stemmen binnen de meetnauwkeurigheid overeen met de velden, die zonder uitwendig veld bepaald zijn.

Opvallend is het bestaan van twee pakketten lijnen met een weliswaar gering, maar toch zeer duidelijk meetbaar verschil in h_i . Proton-protonwisselwerking kan, gezien de in aanmerking komende posities van de protonen, en het ontbreken van deze splitsing in de paramagnetische toestand, niet de oorzaak hiervan zijn. Evenmin de vooral bij mineralen voor de hand liggende veronderstelling, dat we met een tweelingkristal te maken zouden hebben, want in verschillende exemplaren van het mineraal zijn de resultaten gelijk en bovendien blijft de splitsing bij afwezigheid van een uitwendig veld bestaan. De oorspronkelijke verklaring van *Spence* en *Ewing*², dat de nabijheid van een drempelveld de oorzaak zou zijn, is ongegrond en wordt ten overvloede weerlegd door de welhaast ideale cirkeldiagrammen. Het staat vast, dat er beneden 9000 Oe geen drempelveld is. De verdeling van de antiferromagnetische spins over het rooster moet dus de oorzaak zijn van het optreden van de twee pakketten. Door trial-and-error werd een verdeling van de spins gevonden, die de metingen kan verklaren.

We onderstellen dat er twee aequivalente onderroosters zijn met antiparallelle spins (aangeduid door + en -) en dat de spins evenwijdig zijn aan het ac -vlak. (Dit laatste is niet noodzakelijk, maar wordt gerechtvaardigd door susceptibiliteitsmetingen^{3, 4} en maakt het probleem overzichtelijker).

De koperionen worden verdeeld over twee systemen.

systeem I			systeem II		
$\pm k$	$1\frac{1}{2} \pm l$	$\frac{1}{2} \pm m$	$\pm k$	$\pm l$	$\pm m$
$0,252 \pm k$	$1,005 \pm l$	$0,585 \pm m$	$0,252 \pm k$	$0,495 \pm l$	$0,085 \pm m$
$0,748 \pm k$	$0,995 \pm l$	$0,415 \pm m$	$0,748 \pm k$	$0,505 \pm l$	$0,915 \pm m$

De twee systemen kunnen geometrisch met elkaar tot dekking worden gebracht door een translatie over $[0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ gevolgd door een tweetallige rotatie om de as $[\frac{1}{2}, b, \frac{1}{2}]$. We bepalen nu, dat het onderrooster met + spins bestaat uit de ionen waarvoor $k + l$ oneven is, en het onderrooster met - spins uit de ionen, waar-

voor $k + l$ even is. De systemen I en II zijn gegroepeerd in de buurt van de vlakken $c = \frac{1}{2}$ resp. $c = 0$ in de eenheidscel. Ook de protonen kunnen over twee soortgelijke systemen worden verdeeld:

systeem I			systeem II		
$0,092 \pm k$	$0,812 \pm l$	$0,444 \pm m$	$0,092 \pm k$	$0,688 \pm l$	$-0,056 \pm m$
$0,908 \pm k$	$0,188 \pm l$	$0,556 \pm m$	$0,908 \pm k$	$0,312 \pm l$	$0,056 \pm m$

Een proton dat behoort tot systeem I (bijvoorbeeld A, zie Tabel I) ondervindt een inwendig veld \vec{h}_{II} van alle koperionen die eveneens tot systeem I behoren en een veld $\vec{h}_{I II}$ van alle koperionen die tot systeem II behoren. De indeling van de spins in onderroosters is echter zodanig dat er een ander proton (bijvoorbeeld B') bestaat, dat weliswaar ook een veld \vec{h}_{II} van de koperionen van systeem I ondervindt, maar een veld $-\vec{h}_{I II}$ van de koperionen van systeem II. De protonen A en B' ondervinden dus ongelijke totale inwendige velden. In tabel I zijn aan de hand van voorbeelden de acht bestaande mogelijkheden voor protonen opgenomen.

TABEL I

Proton	Coördinaten OH-groep	Systeem	veld t.g.v. Systeem I	veld t.g.v. Systeem II
A	0,092 0,812 0,444	I	$\vec{h}_{I I}$	$\vec{h}_{I II}$
A'	1,092 0,812 0,444	I	$-\vec{h}_{I I}$	$-\vec{h}_{I II}$
B	0,908 0,188 0,556	I	$-\vec{h}_{I I}$	$\vec{h}_{I II}$
B'	0,908 1,188 0,556	I	$\vec{h}_{I I}$	$-\vec{h}_{I II}$
C	0,908 0,312 0,056	II	$-\vec{h}_{II I}$	$\vec{h}_{II II}$
C'	0,908 1,312 0,056	II	$\vec{h}_{II I}$	$-\vec{h}_{II II}$
D	0,092 0,688 0,944	II	$\vec{h}_{II I}$	$\vec{h}_{II II}$
D'	1,092 0,688 -0,056	II	$-\vec{h}_{II I}$	$-\vec{h}_{II II}$

Uit de kristalsymmetrie volgt, dat \vec{h}_{II} en $\vec{h}_{I II}$ even groot zijn, maar elkaars spiegelbeeld in het ac -vlak (het ac -vlak is een

"anti"-spiegelvlak voor deze vectoren). Hetzelfde geldt voor $\vec{h}_{I II}$ en $\vec{h}_{II I}$. De vier totale velden ter plaatse van A, A', D en D', gevonden door somming van de beide laatste kolommen, kunnen dus weer uit elkaar worden verkregen door spiegeling in het ac-vlak en tweetallige rotatie om de b-as. Hetzelfde geldt voor de velden ter plaatse van B, B', C en C'. Als het uitwendig veld in een willekeurige richting staat, worden acht verschillende lijnen gevonden (A t/m D'). Voor \vec{H}_0 evenwijdig aan het ac-vlak vallen de lijnen twee aan twee samen en worden vier lijnen gevonden. Als het uitwendig veld nul is, zijn er twee lijnen te onderscheiden, één afkomstig van A, A', D en D' en de andere van B, B', C, en C'.

Het veld ter plaatse van een proton tengevolge van één ion wordt gevonden door substitutie van de vectoren \vec{P}_j , \vec{Q}_j , \vec{R}_j of \vec{S}_j (zie par. II.8) en van het magnetisch moment van het ion, dat $+\vec{\mu}$ of $-\vec{\mu}$ kan zijn. Er zijn dus acht substitutiemogelijkheden, die echter paarsgewijs gelijke velden opleveren. De vier resterende veldvectoren zijn onderling weer door tweetallige rotatie en door spiegeling verbonden. Het totale veld wordt verkregen door somming over j . De totale velden vertonen onderling dezelfde symmetrie als de afzonderlijke velden indien, gaande van een willekeurig stel j naar een stel l de tekens van de bijbehorende momenten of hetzelfde blijven, of allemaal omkeren. Gebeurt dit niet, dan ontstaat een "fout" waardoor de symmetrirelatie verbroken wordt. Systematisch (bijvoorbeeld aan de hand van een geconstrueerd kristalmodel) kan worden nagegaan, dat bij de voorgestelde verdeling van spins twee stelsels van protonen ontstaan, die corresponderen met de twee lijnenpakketten.

c) Toepassing van Shubnikov-groepen. In de voorafgaande paragraaf is één mogelijke antiferromagnetische structuur voor azuriet genoemd. Het zou wellicht mogelijk zijn om met de trial-and-error methode meer structuren af te leiden, maar langs deze weg is er geen zekerheid, dat we alle mogelijke structuren zullen vinden. R i e d e l en S p e n c e ⁵ hebben dit probleem aangepakt door gebruik te maken van de tabellen van Shubnikov-groepen die in de Russische literatuur verschenen zijn ⁷. Ze selecteren deze groepen op grond van de volgende criteria:

- 1) De Shubnikov-groep mag niet in conflict komen met de röntgenografische posities in het kristal.
- 2) De Heesch-puntgroep, die behoort bij de Shubnikov-groep, moet in overeenstemming zijn met de experimenteel gevonden symmetrie

van de inwendige velden. De röntgenographische puntgroep, die men verkrijgt, indien men alle antioperaties van de Heesch-groep door de overeenkomstige gewone operaties vervangt, moet een subgroep zijn van de röntgenographische puntgroep van het kristal.

3) Het aantal kernen met verschillende inwendige velden in de magnetische eenheidscel moet gelijk zijn aan het aantal resonantielijnen in het diagram.

4) Een magnetisch ion mag geen anticentrum bezetten.

ad. 1) Voor het eerste criterium is het nodig om de 91 monokliene Shubnikov-groepen stuk voor stuk na te gaan. Eigenlijk zouden ook de trikliene groepen onderzocht moeten worden, maar die vallen door toepassen van het 2^e criterium uit. Er blijven nu 13 groepen over.

ad. 2) De monokliene Heesch-puntgroepen zijn: 2 , $2'$, $21'$, m , m' , $m1'$, $2/m$, $2/m'$, $2'/m$, $2'/m'$ en $2/m1'$. Hiervan voldoen alleen $21'$, $m1'$, $2/m'$, $2'/m$, en $2/m1'$ aan het criterium 2. Na toepassing van het tweede criterium blijven er zeven Shubnikov-groepen over. Deze zeven moeten worden toegepast op azuriet, om te zien of aan de voorwaarden 3 en 4 is voldaan. Hierna blijven over: $C_a c$, $P_b c$, $P_a c$ en $P_a 2_1$. Deze vier groepen hebben gemeen dat ze, toegepast op azuriet, niet de volledige röntgenografische symmetrie beschrijven. Er zijn dus posities die wel door de operaties van de röntgenografische ruimtgroep $P2_1/c$ verbonden zijn, maar niet door die van ieder van de 4 vermelde Shubnikov-groepen. Het blijkt nu, dat bij ieder van deze groepen er twee stelsels protonen onderscheiden kunnen worden, zodanig dat de protonen binnen één stelsel door de operaties van de betreffende magnetische groep verbonden zijn, maar de protonen van twee verschillende stelsels magnetisch onafhankelijk zijn. De puntgroep ($m1'$ voor $C_a c$, $P_b c$ en $P_a c$; $21'$ voor $P_a 2_1$) is reeds zo geselecteerd, dat de inwendige velden op de protonen binnen één groep voldoen aan de experimenteel bepaalde symmetrie. De door trial-and-error gevonden structuur is een speciaal geval van $C_a c$.

Evenzo als er twee magnetisch onafhankelijke stelsels protonen aan te wijzen zijn in $C_a c$, zijn er drie van zulke stelsels koperionen. De vier Shubnikov-groepen schrijven geen bepaalde spinrichting voor. Is echter de richting en grootte van het magnetisch moment van één ion vastgelegd, dan volgen daaruit alle overige magnetische momenten van de ionen van het stelsel waartoe dat ion behoort. Voor de verdeling van spins en velden over het rooster, voorgeschreven door de verschillende groepen, wordt

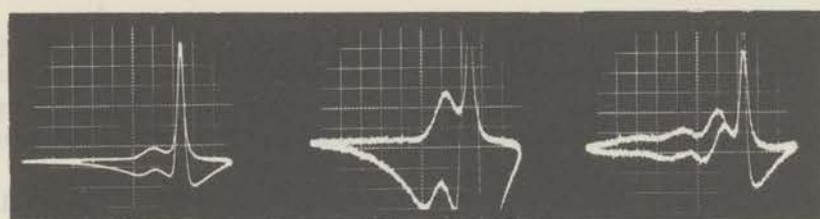
verwezen naar de tabellen in het artikel van R i e d e l en S p e n c e ⁵.

par. 4 De overgang van de paramagnetische toestand in de antiferromagnetische toestand.

Bij recente waarnemingen van de kernresonantielijnen bij temperaturen in de buurt van het Néel-punt is gebleken, dat in een zeker temperatuurgebied (1,84°K tot ongeveer 2,1°K) absorptielijnen van de antiferromagnetische toestand bestaan naast de lijnen van de paramagnetische toestand (zie fig. 6.4.1). Wanneer de temperatuur beneden omstreeks 2,1°K daalt neemt de intensiteit van de paramagnetische lijn af en zij wordt nul bij een temperatuur tussen 1,84°K en 1,85°K. Deze temperatuur blijven we de Néel-temperatuur noemen. De intensiteit van de antiferromagnetische lijnen neemt in hetzelfde temperatuurtraject geleidelijk toe.

Het verschijnsel is waargenomen aan twee kristallen met \vec{H}_0 zowel in het *ac*-vlak, als in een vlak loodrecht daarop. In alle gevallen zijn de "antiferromagnetische" lijnen het duidelijkst, wanneer \vec{H}_0 een zodanige richting ϕ_0 heeft, dat de "antiferromagnetische" lijnen de "centrale" lijn $\nu = \gamma H_0 / 2\pi$ passeren. Uit fig. 6.2.2 blijkt, dat dan $\phi_0 \approx -20^\circ$. Wanneer \vec{H}_0 uit deze richting wordt weggedraaid worden de lijnen geleidelijk zwakker en breder. Wanneer de antiferromagnetische lijnen de centrale lijn snijden, geldt $H_t = H_0$ en, daar $\vec{H}_t = \vec{H}_0 + \vec{h}_1$, moet \vec{h}_1 ongeveer loodrecht staan op \vec{H}_0 , want $h_1 \ll H_0$. De verbreding, die ontstaat, wanneer \vec{H}_0 uit deze richting wordt weggedraaid, kan dus worden verklaard, indien men veronderstelt, dat de in het kristal optredende inwendige velden een spreiding in grootte en niet in richting vertonen. Wanneer men bij een gegeven richting van \vec{H}_0 , bijv. 20° vanaf ϕ_0 , een paar antiferromagnetische lijnen blijft waarnemen, terwijl de temperatuur stijgt, dan worden de verplaatsingen van de lijnen van dat paar t.o.v. de centrale lijn steeds kleiner tot ongeveer 1,93°K. Bij hogere temperaturen wordt het oscilloscoopbeeld onduidelijk en lijkt het alsof de beide lijnen van een paar ineenvloeien. In het beschouwde temperatuurgebied bestaat dus een aanzienlijke antiferromagnetische ordening, terwijl anderzijds een deel van het kristal paramagnetisch is.

Een gedetailleerde verklaring hiervan kunnen we niet geven; de volgende gedachtengang is echter niet onverenigbaar met de waar-



l p

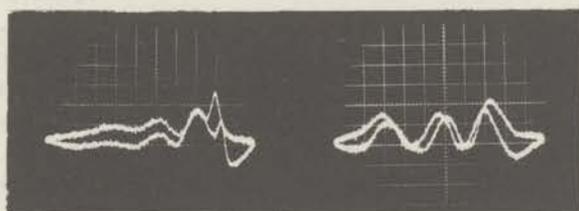
l p

a a l p

A

B

C



a a l p

a a l

D

E

fig. 6.4.1

Het gedrag van de magnetische kernspinabsorptielijnen in azuriet. Afb. A: $T = 2,13^{\circ}\text{K}$. Afb. B: $T = 2,13^{\circ}\text{K}$ (gelijk aan afb. A, maar met grotere gevoeligheid van de oscilloscoop). Afb. C: $T = 1,89^{\circ}\text{K}$. Afb. D: Temperatuur vlak boven de Néel-temperatuur. Afb. E: $T = 1,74^{\circ}\text{K}$. Steeds was $H_0 = 6,15 \text{ kOe}$; a is een "antiferromagnetische" lijn, p is een "paramagnetische" lijn, l is de lijn van de protonen in de lijm, waarmee het spoeltje om het kristal is bevestigd.

nemingen. Stel, dat het Néel-punt van azuriet zeer gevoelig is voor de grootte van één of andere parameter, bijv. een spanning of de concentratie van een onzuiverheid en dat deze parameter van plaats tot plaats fluctueert. Wanneer men de temperatuur verlaagt vanaf bijv. $2,1^{\circ}\text{K}$ zal hier en daar in het kristal een antiferromagnetisch gebiedje ontstaan en geleidelijk zullen bij verdere verlaging van de temperatuur deze gebiedjes in grootte en aantal toenemen en daardoor bijdragen tot het resonantiesignaal.

Bij een bepaalde temperatuur zullen de spontane magnetisaties van gebieden met verschillende Néel-temperaturen verschillend zijn. De inwendige velden ter plaatse van de protonen zijn dan verschillend in grootte en niet in richting. Dit is in overeenstemming met de waarnemingen.

Een aanwijzing voor het optreden van een grote mate van anti-ferromagnetische ordening in het temperatuurgebied van 1,84 - 2,1°K vormen ook de soortelijke-warmtemetingen van Forst at ⁶.

LITERATUUR

- 1) Gattow, G. en Zemann, J., Acta Cryst. 11 (1958) 866.
- 2) Spence, R.D. en Ewing, R.D., Phys.Rev. 112 (1958) 1544.
- 3) Garber, M. en Wagner, R., Physica 26 (1960) 777.
- 4) Frikkee, E. en Van den Handel, J., te publiceren in Physica.
- 5) Riedel, E.P. en Spence, R.D., Physica 26 (1960) 1174.
- 6) Forstat, H., Taylor, G. en King, B.R., J.chem.Phys. 31 (1959) 929.
- 7) Belov, N.V., Neronova, N.N. en Smirnova, T.S., Soviet Physics Crystallography 2 numb 3 (1957) 311.

HOOFDSTUK VII

De splitsing van de magnetische kernresonantielijnen in vivianiet.

par. 1 Inleiding.

Het mineraal vivianiet ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) is monoklien. De ruimtegroep is $C2/m$. De bouw van de eenheidscel is bepaald door Mori en Ito¹. De roosterconstanten zijn: $a = 10,08 \text{ \AA}$, $b = 13,43 \text{ \AA}$ en $c = 4,70 \text{ \AA}$, terwijl $\beta = 104^\circ 30'$. Voor de Fe^{++} -ionen zijn twee soorten roosterplaatsen beschikbaar:

type I (0 0 0) en ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0) en
 type II $\pm(0$ 0,390 0) en ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0) $\pm(0$ 0,390 0)

Ook de kristalwatermoleculen kunnen in twee groepen worden verdeeld:

groep I $\pm(0,085$ 0,110 0,820) en ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0) $\pm(0,085$ 0,110 0,820)
 $\pm(0,085$ -0,110 0,820) en ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0) $\pm(0,085$ -0,110 0,820) en
 groep II $\pm(0,400$ 0,220 0,750) en ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0) $\pm(0,400$ 0,220 0,750)
 $\pm(0,400$ -0,220 0,750) en ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0) $\pm(0,400$ -0,220 0,750)

De posities voor de phosphorionen zijn:

$\pm(0,315$ 0,000 0,410) en ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0) $\pm(0,315$ 0,000 0,410)

De posities voor de zuurstofionen zijn:

$\pm(0,155$ 0,000 0,350) en ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0) $\pm(0,155$ 0,000 0,350)
 $\pm(0,400$ 0,000 0,750) en ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0) $\pm(0,400$ 0,000 0,750)
 $\pm(0,365$ 0,100 0,245) en ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0) $\pm(0,365$ 0,100 0,245)
 $\pm(0,365$ -0,100 0,245) en ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0) $\pm(0,365$ -0,100 0,245)

Een model van de eenheidscel is te zien in fig. 7.1.1. Terwille van de overzichtelijkheid zijn de zuurstofatomen slechts in het vlak $b = 0$ aangebracht. De ijzerionen van type II liggen in paren langs de b -as op een onderlinge afstand van $2,96 \text{ \AA}$. De kristalwatermoleculen van groep I liggen dichtbij een Fe^{++} -ion van type I, en die van groep II dichtbij een paar Fe^{++} -ionen van type II.

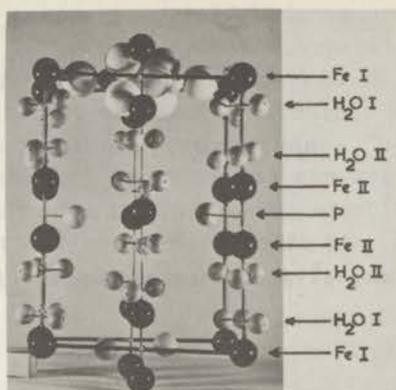


fig. 7.1.1

De eenheidscel van vivianiet. De horizontale as in het vlak van tekening is de a -as, de verticale de b -as. Slechts een deel van de zuurstofatomen is aangebracht.

Het kristal is opgebouwd uit lagen bestaande uit Fe^{++} -ionen en fosfaatgroepen, die in of nabij de vlakken $b = 0$ en $b = \frac{1}{2}$ liggen. Deze lagen worden slechts verbonden door de watermoleculen van type I en II. Dit is wellicht de oorzaak, dat de kristallen zeer gemakkelijk splijten langs het ac -vlak. Hierdoor is het bijzonder moeilijk het kristal te bewerken, bijv. teneinde het in een gewenste vorm te brengen. Bovendien splijten de kristallen gemakkelijk bij afkoeling of opwarming in de cryostaat.

De vivianietkristallen werden in de handel verkregen. De eerste kristallen, die ter beschikking kwamen hadden geen goed ontwikkelde uitwendige kristalvormen, terwijl ze in doorzicht niet helder en niet homogeen waren. Later kwamen betere kristallen ter beschikking, die alle als vlakke platen, evenwijdig met het bc -vlak, waren gegroeid. De dikte van de platen was slechts enkele millimeters en het was daarom moeilijk om draaidiagrammen in het bc -vlak te bepalen. Alleen metingen met \vec{H}_0 in een vlak loodrecht op de c -as en met \vec{H}_0 in het ac -vlak zijn uitgevoerd. Soms zullen we gebruik maken van de a' -as, die we definiëren als de as, die loodrecht op de b -as en op de c -as staat.

De eerste metingen aan vivianiet zijn gedaan door *M a y s*², die een isotrope verplaatsing van de P-kernresonantie waargenomen heeft, die groot was in vergelijking met de anisotrope verplaat-

sing. Susceptibiliteitsmetingen zijn in het Kamerlingh-Onnes Laboratorium uitgevoerd door F r i k k e e en V a n d e n H a n d e l.

par. 2 Metingen.

De kristallen van slechte kwaliteit, waarmee aanvankelijk gewerkt moest worden, gaven ongeveer 100 Oe brede en zwakke protonlijnen bij temperaturen van vloeibaar helium. Bij aanwezigheid van een uitwendig magneetveld van gebruikelijke sterkte (enkele kOe) waren de lijnen alleen waarneembaar bij temperaturen, lager dan 2°K . Zonder uitwendig veld echter konden de lijnen worden waargenomen tussen $1,4^{\circ}\text{K}$ en 4°K . Dit wijst er op, dat de verbreding, die de lijnen moeilijk waarneembaar maakte, althans gedeeltelijk te wijten was aan kleine scheurtjes in het kristal door splijting langs het *ac*-vlak. Hierdoor komen verschillende delen van het kristal scheef t.o.v. elkaar te staan. De metingen bij $H_0 = 0$ zijn veel minder gevoelig voor dit effect.

De splitsingen bleken zeer groot te zijn (tot 9 kOe bij constante meetfrequentie). De resonantievelden werden daarom bepaald door de magneetstroom af te lezen en het veld enkele malen tegen de stroom te calibreren. Tijdens de meting werd getracht om de magneet steeds dezelfde hystereselus te laten beschrijven. Deze methode werd ook later steeds toegepast, indien de splitsingen zeer groot waren.

Bij temperaturen van vloeibare waterstof waren de resonantielijnen van de slechte kristallen niet goed gescheiden. De metingen aan de betere kristallen gaven echter veel smallere lijnen, zowel tussen $1,4^{\circ}\text{K}$ en $4,3^{\circ}\text{K}$ als in het gebied van vloeibare waterstof. De metingen beneden 2°K stemden binnen de meetnauwkeurigheid overeen met de aanvankelijke resultaten. Bovendien werden de fosforlijnen, die veel zwakker zijn dan de protonlijnen, gevonden.

a) Metingen in vloeibare waterstof en stikstof.

$\vec{H}_0 \perp c$ - a s, p r o t o n l i j n e n. Een draaidiagram is gegeven in fig. 7.2.1. Hiervoor is $\nu_{\text{res}} = 24,6 \text{ MHz}$ en $T = 20,44^{\circ}\text{K}$. De afzonderlijke krommen hebben een periode van 180° en het diagram is symmetrisch t.o.v. de *a'*-as en de *b*-as. Metingen bij andere veldsterkten toonden aan, dat de amplitude van de krommen evenredig is met H_0 . Het kristal is dus paramagnetisch.

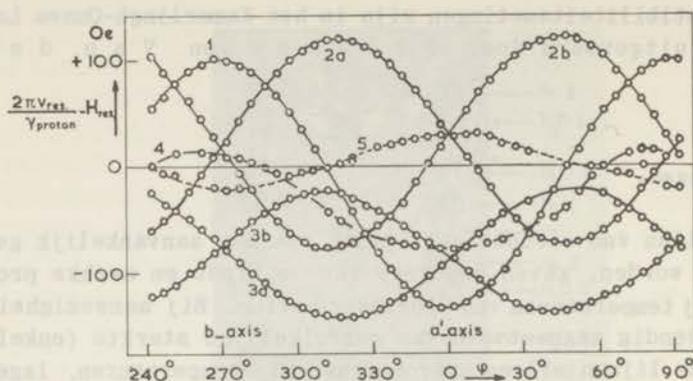


fig. 7.2.1

Paramagnetische toestand. Draaidiagram van de protonlijnen; $\nu_{\text{res}} = 24,6 \text{ MHz}$, $T = 20,44^\circ$. (\vec{H}_0 in een vlak, loodrecht op de c-as)

Kromme no. 1 heeft zijn maximum bij de b-as en zijn minimum bij de a'-as en is dus symmetrisch t.o.v. beide assen. Dit wijst op een bijzondere positie van de corresponderende protonen in het rooster, bijv. zeer dicht bij het bc-vlak. De absorptiesignalen bij kromme no. 4 waren zwak en de lijn verdween vaak in de andere absorptielijnen. Hoewel uit fig. 7.2.1 een soortgelijke symmetrie zou volgen als voor kromme no. 1, is het niet zeker, of we hier niet met twee lijnen te doen hebben (4a en 4b) waarvan er steeds één aan waarneming onttrokken is. Kromme no. 5 moet worden toegeschreven aan de protonen uit de vloeibare waterstof, die zich tussen de spoel bevond. De lijnvorm wijst daarop.

Het diagram van fig. 7.2.1 en de meeste volgende paramagnetische diagrammen werden bepaald bij constante meetfrequentie en veranderlijke H_0 . Waar nodig, zijn de metingen gecorrigeerd voor constante H_0 .

Indien we rekening houden met de opmerkingen aangaande de krommen 1 en 4 is de symmetrie van het diagram in overeenstemming met het resultaat van par. II.8c.

$\vec{H}_0 // a c - \text{vlak}$, protonlijnen. Een draaidiagram is gegeven in fig. 7.2.2; $\nu_{\text{res}} = 25,8 \text{ MHz}$, $T = 20,44^\circ \text{K}$. Er zijn vier lijnen, overeenkomstig de kristalsymmetrie. (par. II.8b)

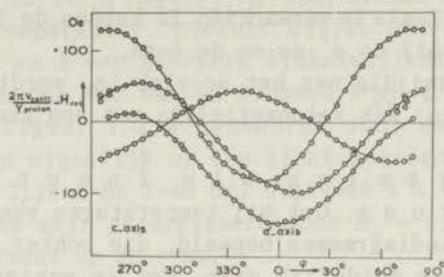


fig. 7.2.2

Paramagnetische toestand. Draaidiagram van de protonlijnen;
 $\nu_{\text{res}} = 25,8 \text{ MHz}$; $T = 20,44^\circ\text{K}$, \vec{H}_0 in het ac -vlak.

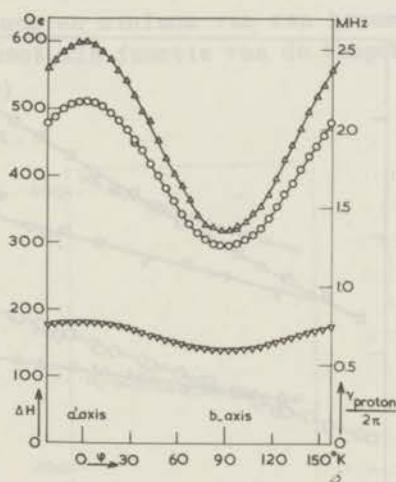


fig. 7.2.3

Paramagnetische toestand. Draaidiagram van de fosforlijn;
 $\vec{H}_0 = 5,52 \text{ kOe}$. ∇ : $T = 77,3^\circ\text{K}$; \circ : $T = 20,4^\circ\text{K}$; \triangle : $T = 15,09^\circ\text{K}$.
 \vec{H}_0 in een vlak, loodrecht op de c -as.

Phosphorlijn. Draaidiagrammen voor verschillende temperaturen zijn gegeven in fig. 7.2.3, voor \vec{H}_0 evenwijdig aan het $a'b$ -vlak. ($H_0 = 5,52 \text{ kOe}$, $T = 77,3^\circ\text{K}$; $20,4^\circ\text{K}$ en $15,09^\circ\text{K}$). De grote isotrope verplaatsing wijst op een aanzienlijke scalaire

wisselwerking. Zoals te verwachten is hebben de krommen hun maximum en minimum bij de a' -as en de b -as.

Wanneer \vec{H}_0 evenwijdig aan het ac -vlak is, wordt een soortgelijk diagram gevonden: één resonantielijns met een grote isotrope verplaatsing.

De splitsing als functie van de temperatuur. Ook bij temperaturen van vloeibare stikstof zijn protonendiagrammen bepaald, die echter door de kleinere splitsing minder duidelijk zijn. Het is echter opvallend, dat het maximum van kromme no. 1 (zie fig. 2.7.1) bij die temperatuur hoger is dan de maxima van de krommen 2a en 2b. Dit is een aanwijzing dat de splitsing als functie van de temperatuur niet voor alle lijnen hetzelfde verloop heeft. Daarom werden bij verscheidene temperaturen in het gebied van vloeibare waterstof diagrammen gemeten en de splitsingen ΔH (het verschil tussen maximum en minimum van een kromme) bepaald als functie van de temperatuur.

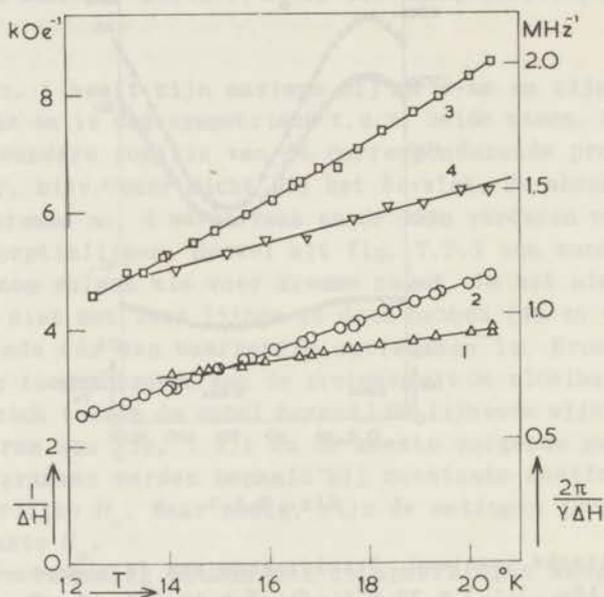


fig. 7.2.4

$1/\Delta h$ als functie van de temperatuur. Δh is twee maal de amplitude van de anisotrope verplaatsing. De metingen zijn herleid op $H_0 = 6,15$ kOe. De getallen bij de krommen verwijzen naar de protonlijnen van figuur 7.2.1. Voor de protonlijn no. 4 is $1/(2\Delta H)$ uitgezet in plaats van $1/\Delta H$.

In figuur 7.2.4 is $1/\Delta H$ (en $1/(2\Delta H)$ voor kromme 4) uitgezet als functie van de temperatuur. Hieruit blijkt dat de splitsingen van de krommen 2 en 3 een sterkere afhankelijkheid van de temperatuur bezitten dan die van de krommen 1 en 4. Wanneer we de meetpunten van figuur 7.2.4 benaderen door een rechte lijn (hoewel de punten eigenlijk op een licht gekromde lijn liggen) dan snijden deze lijnen de T -as bij ongeveer 4°K en bij ongeveer -11°K . De metingen zijn gecorrigeerd voor $H_0 = 6,15 \text{ kOe}$. \vec{H}_0 was in een vlak loodrecht op de c -as.

ΔH is ook gemeten in vaste waterstof, tussen 12°K en het stolpunt. De temperatuur werd bepaald met een thermokoppel dat op het kristal was gemonteerd. Naarmate de temperatuur lager wordt, worden de lijnen breder, vooral de lijnen 1 en 4. Daarom moest de bepaling van ΔH voor de lijnen 1 en 4 bij 14°K gestaakt worden. Het staat echter vast dat vivianiet bij 12°K nog paramagnetisch is.

Van de phosphorlijnen zijn de verplaatsingen $(2\pi/\gamma_p)\nu_{\text{max.,min.}} - H_0$, gemeten in het maximum en minimum van een kromme in het resonantiediagram, uitgezet als functie van de temperatuur in figuur 7.2.5 ($H_0 = 5,52 \text{ kOe}$)

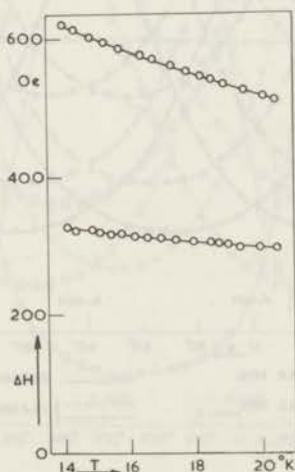


fig. 7.2.5

De verplaatsing $\Delta H_{\text{max.,min.}} = (2\pi/\gamma_p)\nu_{\text{max.,min.}} - H_0$ van de phosphorlijn als functie van de temperatuur. $H_0 = 5,52 \text{ kOe}$.

De metingen in het paramagnetische gebied zijn niet gecorrigeerd voor ontmagnetiserende velden. De splitsing ΔH van de lijnen 1 en 4 wordt hierdoor beïnvloed, omdat ΔH daar bepaald wordt uit de verplaatsingen van de lijn bij twee hoeken, die 90° uit

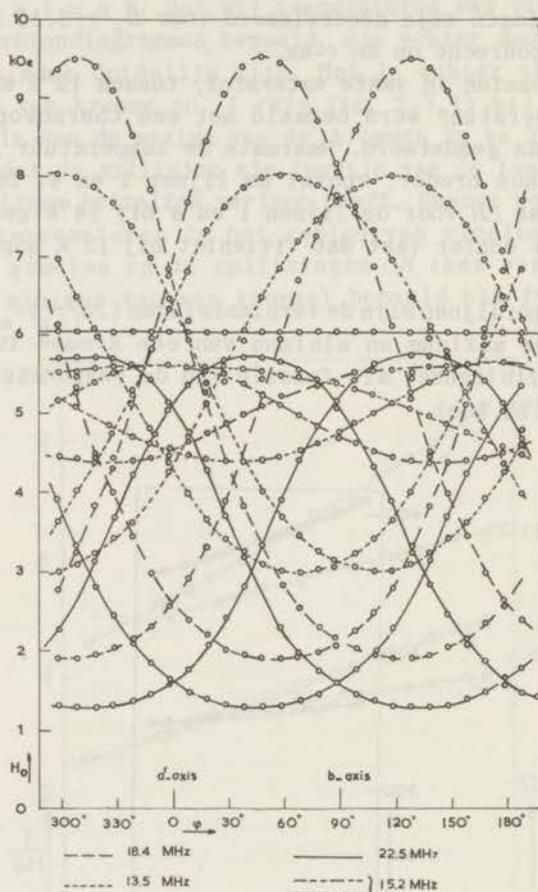


fig. 7.2.6

Antiferromagnetische toestand. Draadiagram van de protonlijnen met constante $\nu_{\text{res}} = 25,6$ MHz. $T = 1,4^\circ\text{K}$. \vec{H}_0 in een vlak, loodrecht op de c -as; $\gamma h_1/2\pi$ is vermeld voor ieder pakket lijnen.

elkaar liggen. Die invloed is zodanig dat de helling van de lijnen 1 en 4 in figuur 7.2.4 na correctie nog kleiner wordt.

b) Metingen in vloeibaar helium.

Protonlijnen bij constante $\nu_{res.}$ $\vec{H}_0 \perp c$ -a s. Een diagram is gegeven in figuur 7.2.6: $\nu_{res.} = 25,6$ MHz en $T = 1,4^\circ K$. De splitsingen zijn opvallend groot. Het aantal lijnen is 16, verdeeld in acht paren antipoden. De periode van iedere kromme is 360° . Het kristal is dus antiferromagnetisch. Er zijn vier pakketten krommen, die ieder bestaan uit twee paren

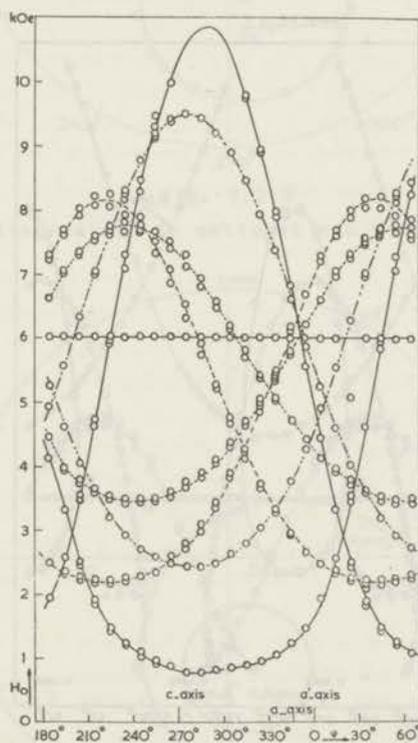


fig. 7.2.7

Antiferromagnetische toestand. Draaidiagram met constante $\nu_{res} = 25,7$ MHz. $T = 1,4^\circ K$. \vec{H}_0 in het ac -vlak, $\gamma h_1/2\pi$ is voor ieder pakket op dezelfde wijze aangegeven als in figuur 7.2.6.

antipoden. De grootte van het inwendig veld, behorend bij ieder pakket, is in de figuur vermeld, uitgedrukt in de frequentie van de protonresonantie. Deze frequenties worden voortaan gebruikt om de pakketten te onderscheiden.

Het 15,2 MHz-pakket heeft een enigszins onregelmatig resonantiediagram. Dit komt, doordat de inwendige velden bijna loodrecht op het vlak staan, waarin \vec{H}_0 is gedraaid. (zie tabel I) Een kleine fout in de oriëntering van het kristal heeft dan een grote invloed op de vorm van het diagram.

\vec{H}_0 in het ac -vlak. $\nu_{res.} = 25,7$ MHz, $T = 1,4^\circ\text{K}$. (figuur 7.2.7) en $\nu_{res.} = 14,2$ MHz, $T = 1,4^\circ\text{K}$ (figuur 7.2.8).

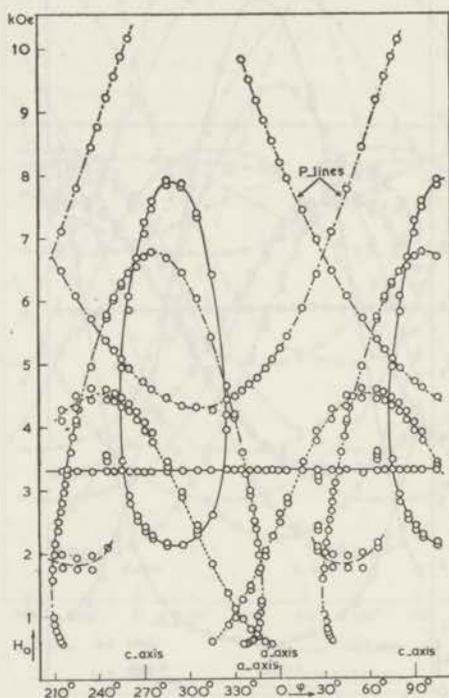


fig. 7.2.8

Antiferromagnetische toestand. Draaidiagram met constante $\nu_{res} = 14,2$ MHz. $T = 1,4^\circ\text{K}$. \vec{H}_0 in het ac -vlak. $\gamma h_1/2\pi$ is voor ieder pakket op dezelfde wijze aangegeven als in figuur 7.2.6.

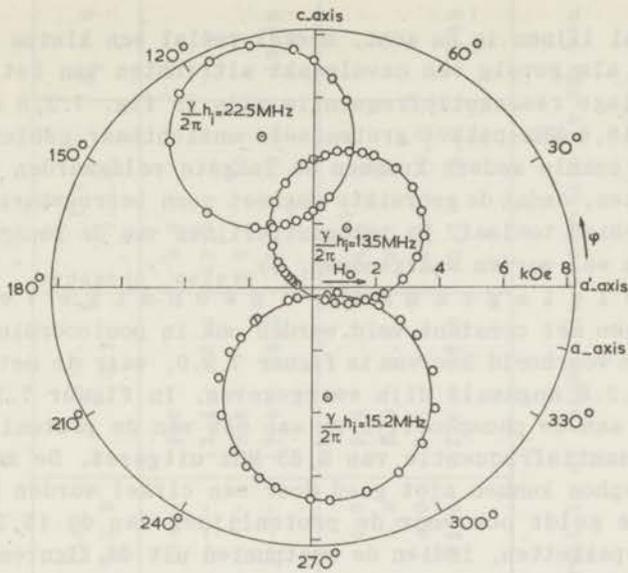


fig. 7.2.9

Cirkeldiagram van de metingen van figuur 7.2.8

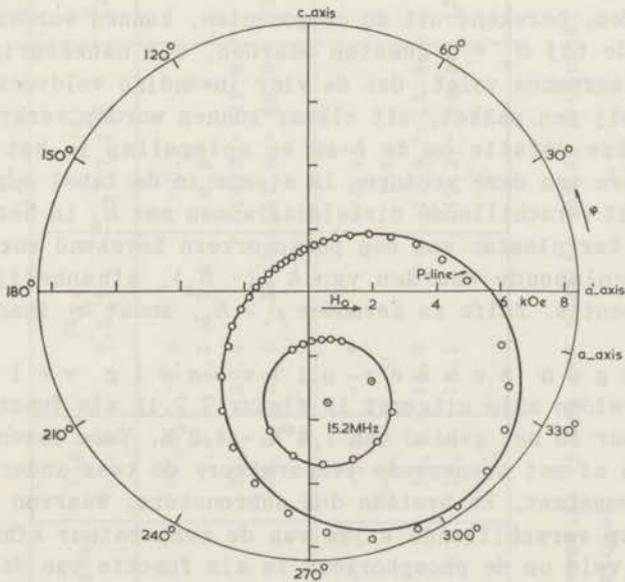


fig. 7.2.10

Cirkeldiagram van de fosforlijn en één van de protonlijnen (15,2 MHz) $\nu_{res} = 8,55$ MHz. $T = 1,4^{\circ}$ K.

Het aantal lijnen is nu acht, hoewel veelal een kleine splitsing optreedt als gevolg van onvolmaakt uitrichten van het kristal. Door de lage resonantiefrequentie zijn in fig. 7.2.8 de lijnen van het 18,4 MHz-pakket grotendeels onzichtbaar gebleven, terwijl van enkele andere krommen de laagste veldwaarden niet werden gemeten, omdat de gebruikte magneet geen betrouwbare metingen in dat gebied toelaat. De resonantielijnen van de phosphorkernen konden nu wel worden waargenomen. ($\gamma_{\text{proton}}/\gamma_{\text{phosphor}} = 2,470$)

Cirkeldiagrammen, inwendige velden. De metingen met constant veld werden ook in poolcoördinaten uitgezet. Een voorbeeld hiervan is figuur 7.2.9, waar de metingen van figuur 7.2.8 nogmaals zijn weergegeven. In figuur 7.2.10 zijn metingen aan de phosphorlijn en aan één van de protonlijnen bij een resonantiefrequentie van 8,55 MHz uitgezet. De meetpunten voor phosphor kunnen niet goed door een cirkel worden benaderd. Hetzelfde geldt ook voor de protonlijnen van de 15,2 MHz- en 22,5 MHz-pakketten, indien de meetpunten uit de figuren 7.2.6 en 7.2.7 in een pooldiagram worden uitgezet.

Uit de cirkeldiagrammen zijn de componenten van de inwendige velden bepaald. Zij zijn opgenomen in tabel I. De totale inwendige velden, berekend uit de componenten, kunnen worden vergeleken met de bij $H_0 = 0$ gemeten waarden, die nauwkeuriger zijn. Uit de diagrammen volgt, dat de vier inwendige veldvectoren, behorende bij een pakket, uit elkaar kunnen worden verkregen door tweetallige rotatie om de b -as en spiegeling in het ac -vlak. Slechts één van deze vectoren is steeds in de tabel opgenomen. Wanneer uit verschillende cirkeldiagrammen met \vec{H}_0 in het ac -vlak, het veld ter plaatse van een phosphorkern berekend wordt, vindt men uiteenlopende waarden van $h_{\perp} (= h_b)$, afhankelijk van de meetfrequentie. Zelfs is gevonden $\rho > H_t$, zodat h_b imaginair zou worden.

Metingen zonder uitwendig veld. De inwendige velden zijn uitgezet in figuur 7.2.11 als functie van de temperatuur in het gebied van 1,4°K - 4,2°K. Twee inwendige velden nemen af met toenemende temperatuur, de twee andere blijven vrijwel constant. Er bestaan dus subroosters, waarvan de magnetisatie op verschillende wijze van de temperatuur afhangt. Het inwendig veld op de phosphorkern is als functie van de temperatuur gegeven in figuur 7.2.12. Tussen 1,4°K en 2,2°K is dit inwendig veld evenredig met dat van het 15,2 MHz-pakket. Boven 2,2°K was het phosphorsignaal te zwak om met de beschikbare apparatuur waargenomen te worden.

TABEL I

metingen	fig. 7.2.8	fig. 7.2.7	fig. 7.2.6	$H_0 = 0$	fig. 7.2.8	fig. 7.2.7	fig. 7.2.6	$H_0 = 0$
$h_{a'}$	-7,0	-6,6	-6,5		-----	9,0	9,9	
h_b	6,9	5,5 - 7,0	6,9 ⁵		-----	12,4 - 13,6	12,9	
h_c	20,3	20,4	19,5 - 21,0		-----	9,3	6,3 - 10,4	
h_i	22,5	22,0 - 22,5	21,6 - 23,0	22,53	-----	17,9 - 18,8	17,5 - 19,3	18,36
$h_{a'}$	-2,1	-1,7	-2,3		4,5	5,0	4,5 ⁵	
h_b	0-1,7	0	1,4		9,8	8,9 - 9,9	9,8	
h_c	14,9	15,0	11,9 - 14,6		8,0	7,5 - 7,8	6,4 - 10,0	
h_i	15,1	15,1	12,2 - 14,8	15,21	13,5	12,6 - 13,6	12,7 - 14,9	13,49

De inwendige velden ter plaatse van de protonen, uitgedrukt in de resonantie-frequentie in MHz van de protonen.

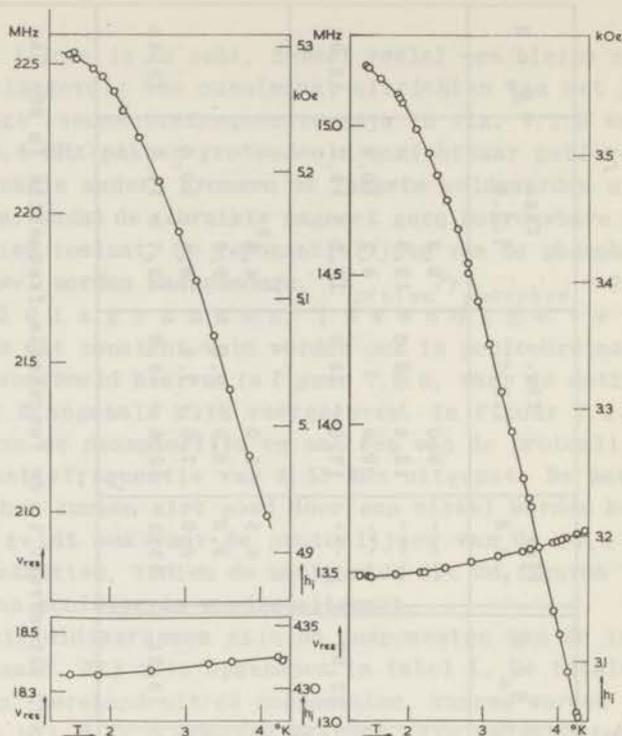


fig. 7.2.11

De inwendige velden h_i ter plaatse van de protonen, als functie van de temperatuur bepaald zonder uitwendig veld.

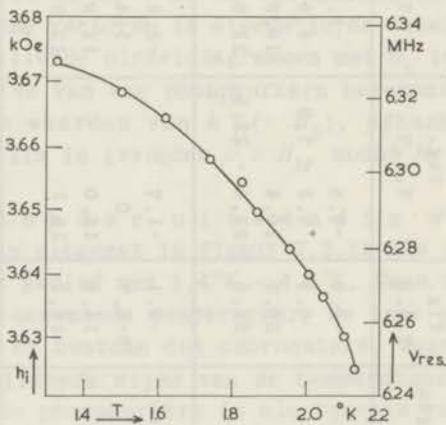


fig. 7.2.12

Het inwendig veld h_i ter plaatse van een phosphorkern, als functie van de temperatuur bepaald zonder uitwendig veld.

par. 3 Discussie van de resultaten.

a) Magnetisatie.

Het verschillende gedrag van de lijnen als functie van de temperatuur zowel in het paramagnetische, als in het antiferromagnetische gebied, wijst er op dat de magnetisaties van de Fe^{++} -ionen van type I en van type II (zie par. VII.1) ook een verschillend verloop als functie van de temperatuur hebben. Uit de kristalstructuur volgt, dat een proton veel dichterbij zijn naaste Fe^{++} -ion ligt dan bij zijn op één na naaste Fe^{++} -ion. Dus het inwendig veld ter plaatse van een proton weerspiegelt in de eerste plaats het gedrag van één van de systemen van Fe^{++} -ionen. De metingen geven geen uitsluitsel, welk systeem van Fe^{++} -ionen met welke afhankelijkheid van de temperatuur correspondeert.

Er zijn echter twee argumenten aan te voeren voor de veronderstelling dat de lijnen 1 en 4 in de paramagnetische toestand van dezelfde protonen afkomstig zijn als de lijnen van het 15,2 MHz- en 22,5 MHz-pakket in de antiferromagnetische toestand. Ten eerste: het gedrag van de fosforlijn als functie van de temperatuur vertoont boven 12°K duidelijk meer overeenkomst met dat van de protonlijnen 1 en 4 dan met dat van de lijnen 2 en 3. In het heliumgebied bestaat dezelfde overeenkomst tussen de fosforlijn en de protonlijnen van het 15,2 MHz- en 22,5 MHz-pakket. Wellicht worden de fosphorkern en de betreffende protonen in hoofdzaak door één soort ijzerionen beïnvloed. De fosfaatgroep is door drie zuurstofatomen aan ijzerionen van het type II gebonden en door één zuurstofatoom aan een ion van type I, zodat het gedrag van de lijnen 1 en 4, resp. de 15,2 MHz- en 22,5 MHz-pakketten, wellicht vooral aan de in paren voorkomende ijzerionen moet worden toegeschreven.

Ten tweede: de symmetrie van lijn 1 in diagram 7.2.1 doet veronderstellen, dat de betreffende protonen in of nabij een kristalvlak liggen. Met deze protonposities zijn in het heliumgebied de lijnen van het 15,2 MHz-pakket het beste in overeenstemming. Men zie daartoe fig. 7.2.6 en tabel I en bedenke, dat hier ernstige onregelmatigheden in het diagram door afwijkingen van de ijzerspins bij het ronddraaien van het magneetveld te verwachten zijn.

Het Néel-punt van vivianiet moet tussen $4,3^\circ\text{K}$ en 12°K liggen. Daar moet de spontane magnetisatie nul zijn. De inwendige velden van het 18,4 MHz- en 13,5 MHz-pakket nemen van $1,2^\circ\text{K}$ tot $4,2^\circ\text{K}$ enigszins toe. Dit betekent niet dat de magnetisatie van het be-

treffende systeem ijzerionen dat ook doet, die kan bijvoorbeeld constant blijven of enigszins afnemen. Door na een heliummeting de signalen te blijven waarnemen, terwijl het niveau van het helium juist onder het kristal was, kon worden geconstateerd, dat ook deze inwendige velden na voldoende opwarming van het kristal gaan afnemen.

b) Phosphordiagrammen.

Dat de antiferromagnetische phosphordiagrammen moeilijkheden opleveren bij de bepaling van het inwendig veld is als volgt te begrijpen. Een phosphoratoom is gelegen tussen 6 ijzerionen. Uit de isotrope verplaatsing bij het kookpunt van stikstof is ruwweg te berekenen, hoe groot het inwendig veld ter plaatse van de phosphorkern zou zijn, als alle omringende ijzerspins met hun volle moment in één en dezelfde richting zouden staan. Dit veld bedraagt ongeveer 18000 Oe, corresponderend met ongeveer 30 MHz voor phosphorkernen. Experimenteel wordt 6,3 MHz gevonden bij 1,4°K, doordat de spins niet alle gelijk gericht staan en de inwendige velden, die de scalaire wisselwerking beschrijven, elkaar ten dele op heffen. De afwijkingen van de spins door een klein uitwendig veld (par. II.4) hebben juist alle dezelfde richting. Een meting met een klein uitwendig veld (445 Oe) in het *ac*-vlak (fig. 7.3.1) toonde aan dat $H_t^2(\phi)$ binnen de meetnauwkeurigheid

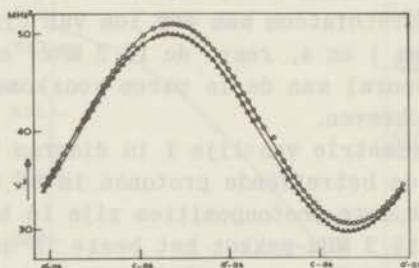


fig. 7.3.1

Draaidiagram van de phosphorlijn met constante $H_0 = 445$ Oe. Δ : $T = 2,94^\circ\text{K}$. \circ : $T = 1,4^\circ\text{K}$. \vec{H}_0 is in het *ac*-vlak.

door een constante + een consinusfunctie wordt weergegeven. Uit de aangepaste cosinusfunctie volgt echter een h_{\parallel} , die groter is dan

de bij $H_0 = 0$ gemeten h_1 , wat dus aan de afwijkingen van de spins te wijten is (zie par. II.9)

De waarde van h_b ter plaatse van de phosphorkernen is van belang voor de bepaling van de magnetische symmetrie. Het resonantiediagram, bepaald met kleine H_0 in het vlak, loodrecht op de c -as, toont aan dat $h_b = 0$ voor de phosphorkernen (figuur 7.3.2).

c) De magnetische symmetrie in de antiferromagnetische toestand.

Er zijn vier pakketten protonlijnen. De inwendige velden bij ieder pakket kunnen uit elkaar worden verkregen door tweetallige rotatie om de b -as en door (anti-) spiegeling in het ac -vlak.

Beschouwen we vier aequivalente protonen rondom een ijzerion van type I met magnetisch moment $+\vec{\mu}$ en vier aequivalente protonen rondom een soortgelijk ijzerion met moment $-\vec{\mu}$. Substitutie van deze momenten en de vectoren \vec{P} , \vec{Q} , \vec{R} en \vec{S} (par. II.8) in formule (2.7.1) geeft vier veldvectoren met de experimenteel gevonden symmetrie, mits $\vec{\mu}$ loodrecht op de b -as staat of daarmee evenwijdig is. Hetzelfde geldt, mutatis mutandis, voor de protonen rondom de paren ijzerionen van type II; voor de momenten op deze ionen wordt dezelfde restrictie gevonden.

Ter plaatse van de phosphoratomen is $h_b = 0$. Daar de phosphoratomen weliswaar een speciale positie innemen (nl. in het spiegelvlak) maar in dat vlak toch algemene x - en z -coördinaten hebben, volgt hieruit, dat de ijzerionen van type I hun magnetische momenten evenwijdig aan het ac -vlak richten en de b -com-

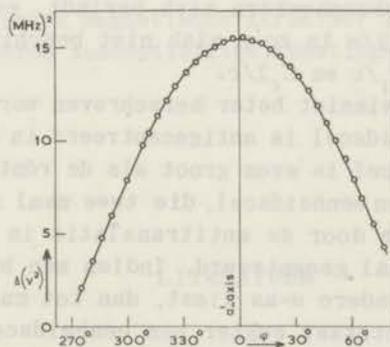


fig. 7.3.2

Deel van een draaidiagram van de phosphorlijn met constante $H_0 = 1179$ Oe; $T = 1,4^{\circ}\text{K}$; \vec{H}_0 is in een vlak, loodrecht op de c -as.

ponenten van de velden van de overige ionen elkaar twee aan twee opheffen. Het ac -vlak waarin de phosphorkern ligt is dus een antispiegelvlak voor de veldvectoren. Voor de ionen van type II blijven er nu twee mogelijkheden over. De momenten op de twee ionen van één paar staan of evenwijdig aan elkaar en aan het ac -vlak, of onderling anti-parallel en loodrecht op het ac -vlak. Berekening van de velden ter plaatse van de protonen toont echter aan, dat deze laatste mogelijkheid het bestaan van meer dan vier pakketten impliceert. De momenten van beide soorten ijzerionen zijn dus parallel aan het ac -vlak.

Shubnikov-groepen.

Door de hoge symmetrie van vivianiet, C_2/m , is het eerste criterium van Riedel en Spence (par. VI.3) weinig selectief. Slechts negen groepen echter overleven het derde criterium, en wel: $P_C 2/m$; $P_C 2_1/m$; C_2'/m ; C_2/m' ; C_2'/m' ; $C_c 2/m$; $P_A 2/c$; $P_A 2_1/c$ en $C_c 2/c$. Van deze groepen hebben $P_C 2_1/m$, C_2'/m , C_2/m' en $P_A 2/c$ slechts anticentra ter beschikking voor de ijzerionen, terwijl met C_2'/m' een Heesch-groep correspondeert, die niet met de experimenteel gevonden symmetrie in overeenstemming is. De symmetrie binnen een pakket protonlijnen laat evenals bij azuriet slechts de Heesch-groepen $2'/m$, $2/m'$, $2/m_1'$, $2_1'$ en m_1' toe. De protonmetingen zijn dus in overeenstemming met de groepen $P_C 2/m$, $C_c 2/m$, $P_A 2_1/c$ en $C_c 2/c$. Een vijfde criterium, niet door Riedel en Spence vermeld, wordt verschaft door de speciale positie van de phosphorkernen. Volgens de metingen is het röntgenografische spiegelvlak, waarin de phosphorkern zich bevindt, een antispiegelvlak. In $P_C 2/m$ en $C_c 2/m$ is zo'n vlak niet beschikbaar. Dus resteren de groepen $P_A 2_1/c$ en $C_c 2/c$.

$P_A 2_1/c$ kan voor vivianiet beter herschreven worden als $P_C 2_1/a$. De magnetische eenheidscel is antigecentreerd in het ab -vlak. De magnetische eenheidscel is even groot als de röntgenografische.

$C_c 2/c$ impliceert een eenheidscel, die twee maal zo groot is als de röntgenografische door de antitranslatie in de c -richting. Het ab -vlak is normaal gecentreerd. Indien men bij de beschrijving van $C_c 2/c$ een andere a -as kiest, dan tot nu toe bij vivianiet gebruikt is, ontstaat echter een eenheidscel, die antigecentreerd is in het ab -vlak en tevens de antitranslatie in de c -richting behoudt. Beide mogelijkheden kunnen in vivianiet verwezenlijkt zijn. De verdeling van de spinrichtingen over de ijzerionen van type I is voor $P_C 2_1/a$ en voor $C_c 2/c$ geïllustreerd in fig. 7.3.3. De verdeling van de spinrichtingen over de paren

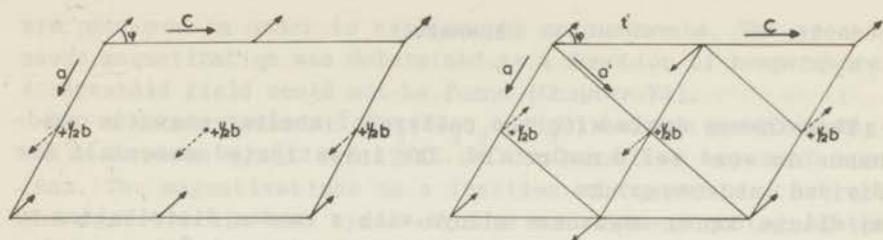


fig. 7.3.3

De verdeling van de spinrichtingen over de ijzerionen van type I voor de groep $P_{C_2}2_1/a$ (links) en voor de groep C_c2/c (rechts). De getrokken pijlen liggen in het vlak van tekening (het ac -vlak) en de gestippelde pijlen op $\frac{1}{2}b$ daarboven.

ionen van type II is geheel analoog; alleen de hoek ϕ , die de spinrichting maakt met de c -as, kan verschillend zijn voor beide typen ionen. De metingen geven hierover geen uitsluitel. De spins, die in de figuren door getrokken pijlen worden voorgesteld, liggen in het vlak van tekening (het ac -vlak) en de gestippelde pijlen slaan op spins op $\frac{1}{2}b$. Fig. 7.3.3 geeft voor $P_{C_2}2_1/a$ een doorsnede door twee magnetische eenheidscellen en voor C_c2/c een doorsnede door één magnetische eenheidscel.

De spinrichtingen, die door de groepen worden voorgeschreven, zijn in overeenstemming met de eerder in deze paragraaf afgeleide voorwaarden. De ijzerionen van type II liggen op een $2'$ -as, de ijzerionen van type I op het snijpunt van een $2'$ -as en een m' -vlak. De gevonden magnetische structuur is in overeenstemming met ongepubliceerde susceptibiliteitsmetingen van Frikkee en Van den Handel.

LITERATUUR

- 1) Mori, H. en Ito, T., Acta Cryst. 3, (1950) 1.
- 2) Mays, J., Phys.Rev. 108 (1957) 1090.

SUMMARY

This thesis deals with the pattern of nuclear magnetic resonance in some solid materials. The investigated materials are divided into two groups:

- a) dilute copper-manganese alloys with a random distribution of electronic magnetic moments through the copper-lattice, giving rise to a broadening of the Cu nuclear resonance absorption line.
- b) single crystals, with an ordered arrangement of electronic magnetic moments, giving rise to a splitting of the magnetic resonance lines of the protons and phosphorous nuclei in the crystals.

The chapters I and II contain a short introduction to the application of n.m.r. on metals and magnetic single crystals. Special attention has been paid to the magnetic interaction between nuclei and conduction electrons in metals and to the magnetic symmetry (Shubnikov-groups) of single crystals.

The experimental equipment is described in chapter III.

The observed line broadenings in Cu-Mn alloys with 0,004 at% - 0,066 at% Mn (Chapter IV) are proportional to the concentration c of Mn and to the magnetization of the Mn ions. They are approximately ten times too large, however, to be explained by the influence of Mn dipolar fields only. Theories including indirect exchange between the Mn-ions and the copper nuclei via the conduction electrons are more in agreement with the observed broadening (Yosida, Blandin).

The observation of the resonance signals of the protons and electrons made it easy to determine the magnetic phase transitions (antiferromagnetic-paramagnetic, threshold field) of cobalt chloride, $(\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$. Moreover, the spontaneous magnetization as a function of temperature and the threshold hyperbola (not to be distinguished from a straight line in this case) were determined (Chapter V).

The mineral azurite $(\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2)$ is remarkable, because in the temperature range of 1,84°K to 2,1°K resonance lines characteristic of the paramagnetic state, as well as resonance lines characteristic of the antiferromagnetic state, are observed simultaneously. The resonance pattern in the antiferromagnetic state contains twice the number of lines, as would be compatible with a simple antiferromagnetic structure. Antiferromagnetic spin-arrangements with a lower than the highest-possible symmetry

are proposed in order to explain the measurements. The spontaneous magnetization was determined as a function of temperature. A threshold field could not be found (Chapter VI).

The mineral vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) becomes antiferromagnetic between $4,3^\circ\text{K}$ and 12°K . It contains two types of iron ions. The magnetizations as a function of temperature are not the same for the two types of ions and the splitting of the resonance lines as a function of temperature is different for different types of protons, in the paramagnetic as well as in the antiferromagnetic state. The phosphorous line shows an isotropic shift of the type found by Shulman and Jaccarino. From the resonance pattern, conditions could be derived for the antiferromagnetic spin arrangement. Two Shubnikov-groups ($P_A 2_1/c$ and $C_c 2/c$) are compatible with the measurements. It can be shown that the magnetic dipoles of all the iron ions are parallel with the ac plane (Chapter VII).

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

In Den Haag volgde ik het openbaar lager en gymasiaal onderwijs. In 1947 werd ik ingeschreven in de faculteit der Wis- en Natuurkunde te Leiden; in 1951 legde ik het candidaatsexamen af. Daarna werkte ik op het Kamerlingh Onnes Laboratorium, aanvankelijk onder leiding van Prof. Dr. J. van den Handel en Dr. H.M. Gijsman op het gebied van magnetische susceptibiliteiten. Dit proefschrift is ontstaan in de afdeling voor magnetische kernresonantie, die onder supervisie staat van mijn promotor en onder dagelijkse leiding van Dr. Ir. N.J. Poulis.

In 1955 volgde het doctoraal examen in de natuurkunde met bijvak scheikunde. Hierna kreeg ik een studietoelage van de Stichting F.O.M., in 1958 gevolgd door een aanstelling als wetenschappelijk medewerker bij dezelfde stichting. Daarvoor assisteerde ik enige jaren op het natuurkundig practicum.

Tot de medewerkers van de kernresonantiegroep behoorden in de loop van de tijd G.E.G. Hardeman, W.P.A. Hass, C.R. Traas, R. Roest, S. Wittekoek, J.J.W. Borleffs, T.J.B. Swanenburg en T.W.J. van Agt. De samenwerking met hen, uiteenlopend van directe assistentie bij de metingen tot onderlinge gedachtenwisseling, heeft tot dit proefschrift aanzienlijk bijgedragen.

Voor problemen van kristallografische aard, in het bijzonder de magnetische ruimtgroepen, heb ik van Dr. P. Hartman zeer veel medewerking ondervonden. Ook discussies met Prof. J.A. Goedkoop, Prof. J. van den Handel en Dr. J. van Kranendonk vonden in dit proefschrift hun neerslag.

Waardevolle technische assistentie verleenden de heren D. de Jong, A.R.B. Gerritse, L. Everts en J. Hoogwerf. Stimulerend waren ook de bijeenkomsten van de landelijke werkgroep voor magnetische resonantie.

STREKINGEN

De afwijkingen van de theoretische waarden zijn zeer geringe en worden verklaard door de aanwezigheid van kleine hoeveelheden van water.

Utrecht, 10 April 1925.
A. J. van der Kerkhof, A. J. van der Kerkhof.

II

De afwijkingen van de theoretische waarden zijn zeer geringe en worden verklaard door de aanwezigheid van kleine hoeveelheden van water.

Utrecht, 10 April 1925.
A. J. van der Kerkhof, A. J. van der Kerkhof.

III

De afwijkingen van de theoretische waarden zijn zeer geringe en worden verklaard door de aanwezigheid van kleine hoeveelheden van water.

Utrecht, 10 April 1925.
A. J. van der Kerkhof, A. J. van der Kerkhof.

De afwijkingen van de theoretische waarden zijn zeer geringe en worden verklaard door de aanwezigheid van kleine hoeveelheden van water.

Utrecht, 10 April 1925.
A. J. van der Kerkhof, A. J. van der Kerkhof.

Op verzoek van de Faculteit der Wisk. en Natuurw. v. d. Univ. van Utrecht werd hij benoemd tot hoogleeraar in de wiskunde.

In het voorjaar volgde ik het openbaar leger en symposium onderwijs. In 1947 werd ik benoemd tot hoogleeraar in de Faculteit der Wisk. en Natuurw. v. d. Univ. van Utrecht. In 1951 volgde ik het ambassadeurschap van de Univ. van Utrecht op het Koninklijk Instituut voor Wetenschappelijke Onderzoek van de Wisk. v. d. Univ. van Utrecht op het gebied van wiskundige conceptieproblemen. Dit ambassadeurschap is voortdurend in de afdeling voor wiskundige conceptieproblemen, die onder supervisie staat van mijn promotor en welke dezelfde leiding van Dr. Ir. H. J. P. van der Waerden.

In 1953 volgde het doctoraal examen in de wiskunde met bijval van de wiskunde. Hierna kreeg ik een studietoelage van de Koninklijke P.O.W. - in 1958 gevolgd door een aanstelling als onderzoekswiskundige medewerker bij dezelfde instelling. Hiervoor werd ik enige jaren op het wiskundig gebied.

Tot de medewerkers van de wiskundige conceptieproblemen behoren in de loop van de tijd H. J. P. van der Waerden, W. P. A. van der Waerden, H. J. P. van der Waerden, J. J. P. van der Waerden, J. J. P. van der Waerden en J. J. P. van der Waerden. De samenwerking met hen, afkomstig van de wiskundige conceptieproblemen bij de wiskunde, ledt tot verschillende publicaties, welke tot dit profectuur schriftelijk bijdragen.

Van problemen van wiskundige conceptieproblemen, ik het bijzonder de wiskundige conceptieproblemen, ook ik van Dr. P. van der Waerden voor met wiskundige conceptieproblemen. Ook wiskundige conceptieproblemen, Prof. J. van der Waerden en Dr. J. van der Waerden worden in dit profectuur schriftelijk bijdragen.

Wiskundige conceptieproblemen wiskundige conceptieproblemen de wiskunde, Dr. J. van der Waerden, H. J. P. van der Waerden, L. van der Waerden en J. van der Waerden. Wiskundige conceptieproblemen wiskundige conceptieproblemen van de wiskundige conceptieproblemen voor wiskundige conceptieproblemen.

STELLINGEN

I

De beschouwingen van A b r a g a m over kernresonantie in anti-ferromagnetische éénkristallen geven geen geheel juiste voorstelling van zaken.

Abragam, The principles of nuclear magnetism,
Hoofdstuk VI blz. 210 en 211

II

De discussie van de resultaten van viscositeitsmetingen aan He-Xe mengels door T h o r n t o n is eenzijdig en daardoor onvolledig.

E. Thornton, Proc. Phys. Soc., Vol. 74 (1960)
104.

III

Voor het natuurkundig onderzoek bij zeer lage temperaturen, in het bijzonder op het gebied van de magnetische kernresonantie, zullen tunneldioden, bijv. in versterker- en oscillatorschakelingen, goede diensten kunnen bewijzen.

IV

De omlegging van het positief radicaal-ion van diphenylbenzidine tot het radicaal-ion van tetraphenylhydrazine is door D a s e.a. onvoldoende bewezen.

M.R. Das, A.V. Patankar en B. Ventakaraman,
Prod. Ind. Ac. Sc. 53 (1961) 273.

V

De interpretatie, die door M e e c h a n e.a. wordt gegeven van de door hen gemeten invloed van dislocaties op het herstel van de elektrische weerstand in bestraald koper, is niet de enig mogelijke.

C.J. Meechan, A. Sosin en J.A. Brinkman,
Phys. Rev. 120 (1960) 411.

VI

Een mechanisme voor de fotosynthese, waarbij twee photoreactieve pigmentsystemen uitsluitend door een oxidatie-reductiereactie van een cytochroom verbonden zijn, is niet in staat de waarnemingen volledig te beschrijven.

D.N.M. Duysens, J. Amesz en B.M. Kamp, *Nature* 190 (1961) 510.

VII

De formules (1) en (2), die W e n t gebruikt voor de berekening van de magnetostrictie van een polykristallijn materiaal, hebben geen algemene geldigheid. Met name zijn ze niet van toepassing op enkele door hem vermelde materialen.

J.J. Went, *Physica* 17 (1951) 98.

VIII

Het plotseling verdwijnen beneden een bepaalde temperatuur van de proton-spinresonantielijnen in enkele nikkelzouten, waargenomen door K i m i s, in tegenstelling tot de opvatting van deze auteur, geenszins abnormaal.

P.H. Kim, *J. Phys. Soc. Japan* 15 (1960) 445.

IX

De bewering van T i e d e m a, D e J o n g en B u r g e r s, dat de absorptiesnelheid van waterstof in palladium bij electrolytische belading onafhankelijk zou zijn van de grootte van de kristallieten, is experimenteel onvoldoende bewezen.

T.J. Tiedema, B.C. de Jong en W.G. Burgers, *Proc. Kon. Ned. Ak. Wet.* 63(B) (1960) 422.

X

Door V a n d e r M a r e l e.a. is gevonden, dat de paramagnetische relaxatietijden van enkele Fe Al-aluinen een maximum vertonen als functie van het uitwendig veld. De suggestie van F a n g, dat dit maximum niet reëel zou zijn, berust op een onjuiste interpretatie van de experimentele gegevens.

L.C. van der Marel, J. van den Broek en C.J. Gorter, *Physica* 23 (1957) 361.
P.H. Fang, *Physica* 27 (1961) 681.

XI

Het verdient aanbeveling om de onderzoeken aan azuriet voort te zetten met een röntgenografische structuurbepaling in de antiferromagnetische fase.

Dit proefschrift, Hoofdstuk VI.

XII

Het is mogelijk om uit gegevens van het Centraal Bureau voor de Statistiek, een schatting te maken van de kans die weggebruikers van een bepaalde categorie jaarlijks lopen om door een botsing bij een ernstig ongeluk betrokken te raken. Publicatie van deze cijfers is gewenst, teneinde verantwoordelijkheid en risico van de diverse weggebruikers in een duidelijk licht te stellen.

Statistiek van de verkeersongevallen op de openbare weg.
Publicatie van het Centraal Bureau voor de Statistiek.

