

PARAMAGNETISCHE EN ANTIFERROMAGNETISCHE
RESONANTIE
IN ENIGE KOPERVERBINDINGEN



N. J. ZIMMERMAN

BIBLIOTHEEK

GORLAEUS LABORATORIA DER R.U.

Wassenaarseweg 76

LEIDEN

PARAMAGNETISCHE EN ANTIFERROMAGNETISCHE

RESONANTIE

IN ENIGE KOPERVERBINDINGEN

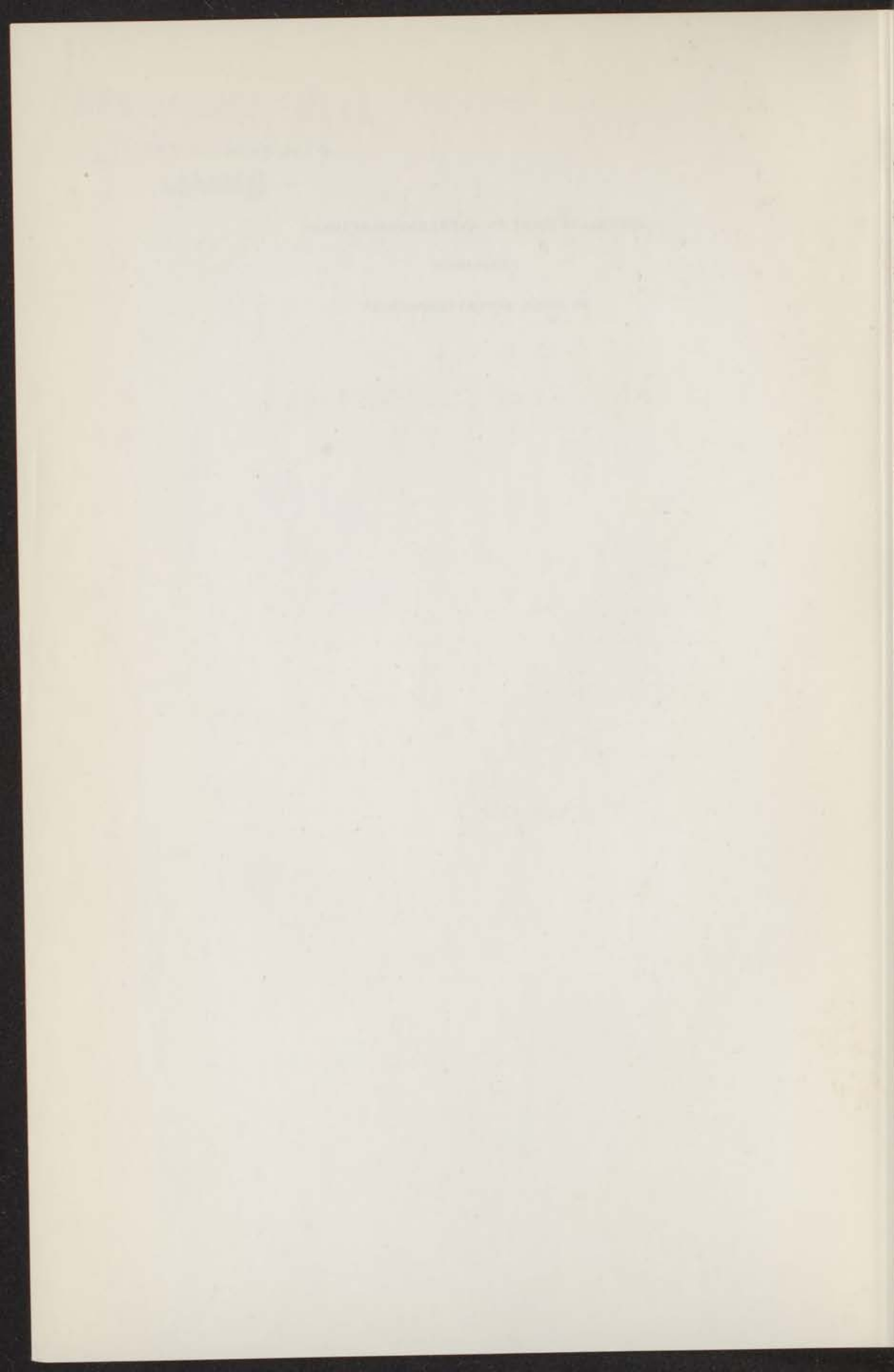
IN ENIGE KOPERVERBINDINGEN

IN ENIGE KOPERVERBINDINGEN

... van de ...

... 1950

... 1950



PARAMAGNETISCHE EN ANTIFERROMAGNETISCHE
RESONANTIE
IN ENIGE KOPERVERBINDINGEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN
DE WISKUNDE EN NATUURWETENSCHAPPEN AAN DE
RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DE
RECTOR MAGNIFICUS DR. A.E. COHEN, HOOGLERAAR
IN DE FACULTEIT DER LETTEREN, VOLGENS
BESLUIT VAN HET COLLEGE VAN DEKANEN TE
VERDEDIGEN OP DINSDAG 10 DECEMBER 1974
TE KLOKKE 15.15 UUR

door

NICOLAAS JOSEPH ZIMMERMAN
geboren te 's-Gravenhage in 1941

Krips Repro - Meppel

PARAMAGNETISCHE EN ANTIFERROMAGNETISCHE

Promotor: *Prof. Dr. J. van den Handel*

IN ENIGE KOPERVERBINDINGEN

INHOUD

De afwijking van de Curie wet bij kleine temperaturen is een gevolg van de aanwezigheid van antiferromagnetische en paramagnetische componenten. De afwijking wordt te wijten aan de aanwezigheid van kleine hoeveelheden van deze componenten. De afwijking wordt te wijten aan de aanwezigheid van kleine hoeveelheden van deze componenten.

Dit proefschrift is voltooid na
vele stimulerende discussies met

Dr. A.J. van Duyneveldt

FRANÇOIS VIERI

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

- Aan mijn ouders
- Aan mijn schoonouders
- Aan Lidy

*Vul aan wat ons ontbreekt,
want stukwerk is ons pogen.
En wat ons afleidt van
de vrede uit den hoge,
laat dat, verheven licht,
in vuur en wind vergaan.*

Liedboek der Kerken, gez. 242.

CURRICULUM VITAE

*Traditiegetrouw volgt hier een overzicht van mijn universitaire studie in
Lugdunum Batavorum*

Nadat ik in 1959 het diploma Gymnasium B had behaald aan het Christelijk Lyceum - thans Lyceum Dr. W.A. Visser 't Hooft - te Leiden, waar mijn belangstelling voor de exacte vakken werd aangewakkerd door mijn vader tijdens diens glasheldere wiskundelessen en door de docent natuurkunde Drs. L. Meermans, begon ik mijn studie aan de Rijksuniversiteit te Leiden. Het candidaatsexamen met de hoofdvakken natuurkunde en wiskunde en bijvak sterrekunde legde ik in 1962 af.

In september van dat jaar trad ik toe tot de werkgroep paramagnetische spin-spinrelaxatie van het Kamerlingh Onnes Laboratorium, welke onder supervisie stond van Prof. Dr. C.J. Gorter en waarvan Dr. J.C. Verstelle de dagelijkse leiding heeft. In deze werkgroep assisteerde ik Drs. E.A. ten Hove en Dr. K. van der Molen bij hun onderzoekingen en voltooide het ontwerp en de bouw van een homogene, ijzervrije spoelmagneet. In mei 1963 ging ik op uitnodiging van Prof. Dr. J. van den Handel over naar diens werkgroep magnetische susceptibiliteiten om de bouw van een 10 GHz electronspinresonantie spectrometer ter hand te nemen. In februari 1966 legde ik het doctoraal examen experimentele natuurkunde met bijvak mechanica af, waarna mijn benoeming tot wetenschappelijk medewerker volgde.

Sinds januari 1964 ben ik werkzaam geweest bij het electronica practicum voor tweede- en derdejaars studenten, aanvankelijk als assistent en sedert 1969 als hoofdassistent. Na het doctoraal examen heb ik naast de experimenten welke in dit proefschrift zijn beschreven, paramagnetische-resonantiemetingen uitgevoerd ten dienste van andere werkgroepen.

Sedert april 1973 ben ik als wetenschappelijk medewerker verbonden aan de groep Hybride Rekenen onder leiding van Prof. Dr. Ir. L. Dekker en betrokken bij het project Video-Digitaal Omzetter van de groep Patroonherkennen onder leiding van Prof. Dr. Ir. C.J.D.M. Verhagen. Beide groepen maken deel uit van de v.v. Signaal/Systeemtechniek van het Laboratorium voor Technische Natuurkunde van de Technische Hogeschool te Delft, waar ik in de gelegenheid werd gesteld dit proefschrift te voltooien.

I N H O U D

SUMMARY		10
HOOFDSTUK 1	PARAMAGNETISCHE RESONANTIE (EPR)	
1.1	Inleiding	13
1.2	Positie van een EPR lijn	16
1.3	Vorm van een EPR lijn	19
1.3.1	Oorzaken van lijnverbreding	19
1.3.2	Lijnvormtheorieën	21
1.3.3	Uitbreidingen van de lijnvormtheorieën	27
1.3.4	Antisymmetrische exchange en lijnbreedte	29
1.3.5	Resonantielijnbreedte en spin-spinrelaxatietijd	30
1.3.6	Temperatuurafhankelijkheid	31
1.3.7	Overzicht van de literatuur	31
HOOFDSTUK 2	ANTIFERROMAGNETISCHE RESONANTIE (AFMR)	
2.1	Inleiding	33
2.2	Positie van de AFMR lijnen	36
2.2.1	De NKK theorie voor uniaxiale antiferromagneten	36
2.2.2	AFMR theorie voor orthorombische antiferromagneten	37
2.3	Vorm van de AFMR lijnen	41
2.3.1	Fenomenologische theorie	41
2.3.2	Microscopische theorie	42
HOOFDSTUK 3	METING VAN DE ABSORPTIE	
3.1	Principe van de meting van de complexe susceptibiliteit	44
3.2	Optimale koppeling van een reflectietrilholte	48
3.3	Ruis en gevoeligheid	50
HOOFDSTUK 4	DE GEBOUWDE SPECTROMETERS	
4.1	Inleiding	52
4.2	De trilholte	53
4.3	De homodyne spectrometer	58
4.4	De superheterodyne spectrometer	63

HOOFDSTUK 5	OVERIGE APPARATUUR EN MEETMETHODEN	
5.1	De temperatuur	68
5.2	Het magneetveld	71
5.3	Het computerprogramma GEWA	72
HOOFDSTUK 6	EPR IN $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
6.1	Inleiding	74
6.2	Kristal en structuur	74
6.3	Experimentele resultaten	76
6.4	Discussie	79
HOOFDSTUK 7	EPR IN $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NABIJ T_N	
7.1	Inleiding	89
7.2	Kristallografische en magnetische structuur	89
7.3	Experimentele resultaten	90
7.4	Discussie	95
HOOFDSTUK 8	EPR EN AFMR IN $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
8.1	Inleiding	99
8.2	Kristalstructuur	99
8.3	Magnetische eigenschappen	101
8.4	Experimentele resultaten	103
8.5	Discussie	110
HOOFDSTUK 9	EPR EN AFMR IN $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
9.1	Inleiding	117
9.2	Kristallografische en magnetische gegevens	117
9.3	Experimentele resultaten	120
9.4	Discussie	125
LITERATUUR		131
NASCHRIFT		137
STELLINGEN		139

S U M M A R Y

In the present thesis investigations on the electron spin resonance spectrum of some paramagnetic and antiferromagnetic copper compounds are reported. These investigations deal with the temperature dependence of the width and the position of the paramagnetic and the antiferromagnetic resonance lines. Special attention has been paid to the temperature dependence of the width of the paramagnetic resonance line in the vicinity of the Néel temperature. The experiments have been performed in a newly constructed ESR spectrometer operating at a frequency of 9.6 GHz in the temperature region between 1.2 and 300 K and at magnetic field strengths up to 13 kG.

Chapter 1 contains a survey of the theory on the position and the shape of an EPR line. In chapter 2 the antiferromagnetic resonance theory of Nagamiya, Keffer and Kittel and the conclusions of the theories concerning antiferromagnetic resonance linewidths are reviewed.

In chapter 3 the principle of the measurement of the complex susceptibility of a magnetic sample using a microwave spectrometer with a reflection cavity is discussed. In chapter 4 the homodyne spectrometer and the superheterodyne spectrometer which have been constructed are described in detail. A rectangular reflection cavity, operating in the TE_{102} mode, has been designed. The cavity is equipped with a coupling pin just above the iris diaphragm and a sample holder which both can be adjusted from outside the cryostat. Any direction of the magnetic field with regard to the sample can be chosen by rotating the sample holder and the magnet. The high-frequency magnetic field remains perpendicular to the static field. In chapter 5 the adjustment and the measurement of the temperature and the magnetic field strength are described and the method of determination of the g tensor of a paramagnetic ion is explained.

In chapter 6 the results of paramagnetic resonance measurements are reported for the crystal $Cu(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Due to the twinning of the crystal the resonance spectrum appears to show four copper lines. The four g tensors have been determined. Calculation of the linewidth taking only dipolar interactions into account, reveals the amount of exchange narrowing which appears to be anisotropic.

The temperature dependence of the EPR linewidth of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystals in the vicinity of the Néel temperature T_N (4.3 K) is reported in chapter 7. In the temperature region $0.015 < T/T_N - 1 < 0.11$ the critical behaviour of the linewidth ΔH can be described by $\Delta H \propto (T/T_N - 1)^{-p}$. The critical exponent $p = 0.59$ is not dependent on the direction of the magnetic field. The EPR linewidth is in agreement with measurements of the longitudinal spin-spin relaxation time.

Chapter 8 contains the results of EPR and AFMR measurements in crystals of $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($T_N = 4.4$ K). The temperature and field dependence of the conventional low frequency, high frequency and orientation resonance lines have been compared with the theory of Nagamiya, Keffer and Kittel (NKK). In addition to these conventional resonance lines three "new" AFMR lines have been discovered above the spin-flop phase boundary. These lines can be explained by a model based on the existence of two weakly coupled two-sublattice orthorhombic antiferromagnets. In the temperature region $0.001 < T/T_N - 1 < 1.0$ the behaviour of the EPR linewidth can be described - as in the case of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - by a critical exponent p which is, however, anisotropic. The exponent varies from 0.29 to 0.45 dependent on the direction of the magnetic field.

In chapter 9 the results of EPR and AFMR measurements in crystals of $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($T_N = 1.6$ K) are reported. The temperature dependence of the low and high frequency AFMR lines can be explained by the NKK theory. In the spin-flop phase an AFMR line is observed which shows a steep descent on the low-field side, which has been identified as the spin-flop phase boundary. Above T_N the resonance field of the EPR line is dependent on the temperature, which is probably caused by short-range ordering effects. In the temperature region $0.06 < T/T_N - 1 < 1.5$ the EPR linewidth can be described by an anisotropic critical exponent p varying from 0.15 to 0.30.

The exponential relation for the EPR linewidth in $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is no longer valid in the immediate vicinity of T_N , an effect that may be confirmed by very recent theoretical predictions.

Parts of the work described in this thesis have already been published in *Physica* 46 (1970) 204, *Physica* 57 (1972) 334 and *Phys. Letters* 40A (1972) 259.

The following is a list of the names of the persons who have been elected to the office of Justice of the Peace for the year 1911. The names are given in alphabetical order of their surnames. The names of the persons who have been elected to the office of Justice of the Peace for the year 1911 are: [illegible text]

HOOFDSTUK I

PARAMAGNETISCHE RESONANTIE

1.1 Inleiding

In 1970 is in Kazan ¹⁾ het zilveren jubileum gevierd van de ontdekking van de magnetische electronspinresonantie door Zavoisky ²⁾. Magnetische kernspinresonantie, die reeds in 1932 door Gorter ³⁾ werd voorspeld, is eveneens in 1945 voor het eerst waargenomen ⁴⁾. Het resonantie onderzoek heeft een hoge vlucht genomen en neemt thans een belangrijke plaats in onder de experimentele methoden welke bij het onderzoek van de materie worden gebruikt.

Electronspinresonantie, kortweg ESR, kan worden waargenomen in een grote verscheidenheid van systemen, zoals paramagnetische moleculen (NO , NO_2 , O_2), verbindingen van de overgangselementen (ijzergroep, zeldzame aarden), vrije radicalen (DPPH), triplettoestanden in organische verbindingen (naftaleen), stoffen met geleidingselectronen (metalen, halfgeleiders, supergeleiders), bestraalde substanties (polymeren, fotogeleiders), biologische systemen (hemoglobine, proteïne, enzymen, chloroplasten), rubber, petroleum, steenkool, houtskool, grafiet en diamant.

In dit proefschrift worden ESR metingen aan enige verbindingen van het overgangselement koper besproken. Het in hoofdstuk 6 beschreven koperbenzeen-sulfonaathydraat is, althans boven 1 K, paramagnetisch. De overige experimenten betreffen verbindingen die beneden een temperatuur van enkele kelvins van de (ongeordende) paramagnetische naar de (geordende) antiferromagnetische fase overgaan.

Electronspinresonantie boven de ordeningstemperatuur, in ons geval de Néeltemperatuur T_N , noemt men doorgaans electron paramagnetische resonantie (EPR) en beneden T_N antiferromagnetische resonantie (AFMR). Kernspinresonantie (NMR) pasten we toe om de magnetische veldsterkte te meten (zie hoofdstuk 5).

Om het begrip magnetische resonantie nader te precisieren, beschouwen we een systeem waarin deeltjes met een magnetisch moment μ aanwezig zijn. In een statisch magneetveld H kan de energie van de momenten, $-\mu \cdot H$, verscheidene

waarden aannemen. In fig. 1 zijn als voorbeeld twee (Zeeman-)energieniveaus aangegeven als functie van H . De bezetting van de verschillende niveaus wordt door de Boltzmannstatistiek beschreven. Ten gevolge van de wisselwerkingen binnen het systeem zullen voortdurend overgangen tussen de niveaus optreden. Bij magnetische resonantie worden deze overgangen gestimuleerd. Een periodiek van de tijd afhankelijk magnetisch veld H_1 met hoekfrequentie ω dat loodrecht op het statische veld is aangebracht, stimuleert overgangen als voldaan is aan de resonantievoorwaarde $\hbar\omega = E_+ - E_-$. Ten gevolge van de ongelijke bezetting van de energieniveaus wordt dan uit het veld $H_1(t)$ een netto hoeveelheid energie A geabsorbeerd. Men kan de aanwezigheid van de niveaus experimenteel vaststellen door deze absorptie te meten.

Voor een vrij electron is de magnetische energie $-\underline{\mu} \cdot \underline{H} = \mp \frac{1}{2} \gamma \hbar H$, waarin de gyromagnetische verhouding $\gamma = -g\mu_B/\hbar$. De resonantievoorwaarde is nu $\hbar\omega = g|\mu_B|H$, ofwel $\omega = \gamma H$. Hierin is $\mu_B \equiv eh/2mc$ het Bohrmagneton en g de g factor van Landé. Voor vrije electronen is $g = 2,0023$, waaruit volgt dat in een veld $H = 3,4$ kG de resonantiefrequentie $\omega/2\pi$ ($= 10$ GHz) in het microgolfgebied ligt.

Een klassieke formulering van het resonantieverschijnsel sluit nauw bij de quantummechanische aan, hetgeen al wordt gesuggereerd door de uitdrukking voor de resonantiefrequentie waarin de constante van Planck niet voorkomt. Een moment $\underline{\mu}$ in een statisch veld \underline{H} zal, volgens de bewegingsvergelijking $d\underline{\mu}/dt = \gamma \underline{\mu} \times \underline{H}$, met de Larmorfrequentie ω_L om \underline{H} precesseren. Omdat de energie van een magnetisch moment in veld \underline{H} gegeven wordt door $-\underline{\mu} \cdot \underline{H}$ zal het gemiddelde magnetische moment van een vrij electron in de laagste energietoestand parallel met \underline{H} zijn. Een veld $H_1(t)$ dat in resonantie is met de precessie, oefent op $\underline{\mu}$ een koppel uit, dat de richting van het gemiddelde magnetische moment doet omkeren. In fig. 1 is geïllustreerd hoe de precessietoestanden van $\underline{\mu}$ met de energieniveaus corresponderen.

In een macroscopische beschrijving van een paramagnetische stof in een statisch veld H wordt voor atomen met $(2S + 1)$ energieniveaus bij thermisch evenwicht de magnetisatie in de richting van H voor N magnetische atomen gegeven door

$$M = NSg\mu_B B_S(y) \quad , \quad (1)$$

waarin de Brillouinfunctie $B_S(y) = \frac{2S+1}{2S} \coth \frac{(2S+1)y}{2S} - \frac{1}{2S} \coth \frac{y}{2S}$
 en $y = Sg\mu_B H/kT$.

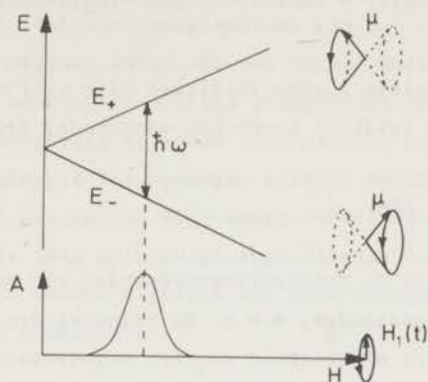


Fig. 1 *Magnetische resonantie. Als functie van het statische magneetveld H zijn twee Zeemanniveaus E_+ en E_- gegeven, alsmede de energie A die uit het met frequentie ω wisselende magneetveld $H_1(t)$ wordt geabsorbeerd. Ook de met de niveaus corresponderende precessietoestanden zijn aangegeven.*

Het quantumgetal S hoeft niet noodzakelijkerwijs het spinquantumgetal voor te stellen. In de hoge temperatuur benadering, $y \ll 1$, krijgt de statische susceptibiliteit $\chi_0 \equiv M/H$ de Curiewaarde $\chi_0 = Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)/3kT$. Bij grote veldsterkten, $y \gg 1$, neemt M de verzadigingswaarde $NSg\mu_B$ aan.

Plaatsen we het systeem in een wisselveld $H_1(t)$, dan zal de magnetisatie ook afhankelijk worden van de tijd. Voor de totale magnetisatie in een samengesteld veld $\underline{H}(t) = \underline{H} + 2\underline{H}_1 \cos \omega t$ kan worden geschreven

$$\underline{M}(t) = \chi_0 \underline{H} + 2\underline{M}_1 \cos(\omega t - \phi),$$

of
$$\underline{M}(t) = \chi_0 \underline{H} + 2(\chi' \cos \omega t + \chi'' \sin \omega t) \underline{H}_1. \quad (2)$$

Deze vergelijking definieert de grootheden χ' en χ'' . Dit zijn in feite tensoren van de tweede rang, maar voor de bijzondere gevallen waarin het systeem isotroop is, of het wisselveld loodrecht op of evenwijdig aan het statische veld staat, gedragen χ' en χ'' zich als scalars. In de complexe rekenwijze worden χ' en χ'' samengesteld tot de dynamische of complexe magnetische susceptibiliteit $\chi = \chi' - i\chi''$. De frequentieafhankelijkheid van de reële component χ' noemen we de dispersie. De imaginaire component karakteriseert de paramagnetische absorptie van energie uit het wisselveld.

De energie die per seconde wordt geabsorbeerd, is

$$A(\omega) = (\omega/2\pi) \int_{t=0}^{t=2\pi/\omega} \underline{H}(t) \cdot d\underline{M}(t) = (\omega/2\pi) \int_0^{2\pi/\omega} \underline{H}(t) \cdot (d\underline{M}(t)/dt) dt = 2\omega H_1^2 \chi''(\omega). \quad (3)$$

De componenten van de complexe susceptibiliteit zijn niet onafhankelijk van elkaar. De Kramers-Kronig relaties geven hun samenhang; zie bijv. ref. 25.

1.2 Positie van een EPR lijn

Voor de berekening van de resonantievoorwaarden van een paramagnetisch systeem dienen de energietoestanden, d.w.z. de eigenwaarden van de hamilton-operator, bekend te zijn. In afwezigheid van een magneetveld is de totale hamiltoniaan van de paramagnetische ionen in een kristal

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_P + \mathcal{H}_{PE} + \mathcal{H}_{PP}. \quad (4)$$

De energie van de vrije paramagnetische ionen beschreven door \mathcal{H}_P , bestaat uit de potentiële en kinetische energie van de electronen. De potentiële energie bevat termen ten gevolge van de Coulombwisselwerking tussen de electronen onderling en met de kern, van de spin-baankoppeling en van enkele andere interacties van kleinere orde van grootte. \mathcal{H}_{PE} geeft de koppeling van de paramagnetische ionen met het elektrische veld van hun diamagnetische omgeving weer. \mathcal{H}_{PP} omvat de magnetische wisselwerking van de paramagnetische ionen met elkaar en met de magnetische kernen van hun diamagnetische burens.

De berekening van de energieniveaus uitgaande van de totale hamiltoniaan is slechts bij benadering mogelijk. In de kristalveldtheorie wordt het effect van de elektrische omgeving van het paramagnetische ion benaderd door een electrostatisch veld, het kristalveld, dat invariant is onder de symmetrieoperaties van de puntgroep waartoe het ion en zijn naaste omgeving, het complex, behoort. Voor de meeste verbindingen van de 3d-ionen (de ijzergroep) is de kristalveldwisselwerking zwakker dan de Coulombwisselwerkingen in het ion, maar sterker dan de spin-baankoppeling en de overige interacties. Bij de berekening van de energieniveaus kan voor deze ionen storingsrekening worden toegepast, waarbij L en S bruikbare quantumgetallen zijn voor de $(2L + 1)(2S + 1)$ -voudig ontaarde, ongestoorde toestand. De grondtoestand van het vrije ion is $^{2S+1}L_J$. De storing door het kristalveld heft de $(2L + 1)$ -voudige baan-ontaarding geheel of gedeeltelijk op. De aard van de splitsing, die sterk afhangt van de symmetrie van het kristalveld, kan met groepentheorie worden berekend⁵).

Vervolgens dienen de resterende wisselwerkingen uit de totale hamiltoniaan en de interactie met een uitwendig magneetveld in rekening te worden gebracht.

Het is gebleken, dat het energieschema van een ion uit de ijzergroep meestal een groepje niveaus bevat met een totale nulveldsplitsing van de orde van 1 cm^{-1} , dat ver beneden de overige energieniveaus ligt. Bij lage temperaturen zullen de paramagnetische ionen zich vrijwel uitsluitend in de energietoestanden van het groepje laag gelegen niveaus bevinden. We kunnen de totale hamiltoniaan van het ion met al zijn energietoestanden benaderen door de spinhamiltoniaan, die dit laag gelegen groepje niveaus beschrijft. De resonantievoorwaarden kunnen nu worden afgeleid uit deze spinhamiltoniaan, die in het algemeen de volgende gedaante heeft

$$\mathcal{H}_{\tilde{S}} = \mu_B \underline{H} \cdot \underline{g} \cdot \tilde{S} + \tilde{S} \cdot \underline{D} \cdot \tilde{S} + \tilde{S} \cdot \underline{A} \cdot \underline{I} + \underline{I} \cdot \underline{P} \cdot \underline{I} - \mu_B \underline{H} \cdot \underline{g}^{(I)} \cdot \underline{I} \quad (5)$$

\tilde{S} is de z.g. "effectieve spin" welke, evenals bij een echt spinmultiplet, de multipliciteit $2\tilde{S} + 1$ aangeeft. Waar geen verwarring met de "spin" S kan ontstaan, gebruikt men gemakshalve het symbool S ook voor de effectieve spin. I is het spinquantumgetal van de kern van het ion. \underline{D} , \underline{g} , \underline{A} , \underline{P} en $\underline{g}^{(I)}$ zijn tensoren van de tweede rang. De eerste term van $\mathcal{H}_{\tilde{S}}$, voluit geschreven $\mu_B (g_{xx} H_x S_x + g_{yy} H_y S_y + g_{zz} H_z S_z + g_{xy} H_x S_y + g_{yx} H_y S_x + g_{yz} H_y S_z + g_{zy} H_z S_y + g_{zx} H_z S_x + g_{xz} H_x S_z)$, is de Zeemanterm, die de wisselwerking van het magnetische moment van het ion met het uitwendige magneetveld \underline{H} geeft. Indien het assenstelsel (x,y,z) met de hoofdassen van de g tensor samenvalt, is de Zeemanterm

$$\mu_B (g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) \quad (6)$$

De effectieve g waarden, of kortweg g waarden (g_x, g_y, g_z) dienen wel te worden onderscheiden van de waarde van de g factor van Landé.

Het resonantiespectrum waartoe de Zeemanterm aanleiding geeft, kan voor $\tilde{S} > \frac{1}{2}$ ten gevolge van wisselwerking tussen de paramagnetische ionen en het kristalveld een fijnstructuur vertonen. Deze wordt door de term $\underline{S} \cdot \underline{D} \cdot \underline{S}$ beschreven. De overige termen in de spinhamiltoniaan bepalen de hyperfijnstructuur van het spectrum, welke het gevolg is van de aanwezigheid van een magnetisch kernmoment. De \underline{A} tensor geeft de grootte van de magnetische wisselwerking van de electronen met de kern, de \underline{P} tensor de interactie tussen het magnetische moment van de electronen en het elektrische quadrupoolmoment van de kern, en de $\underline{g}^{(I)}$ tensor het kern-Zeeman-effect. De orde van grootte van de hyperfijninteracties is respectievelijk 10^{-2} , 10^{-3} en 10^{-4} cm^{-1} . In uitdrukking 5 zijn

geen spin-spinwisselwerkingen opgenomen. In die gevallen waarin deze de resonantievoorwaarden beïnvloeden, dient \mathcal{H}_S te worden aangepast. De spinhamiltoniaanmethode biedt de mogelijkheid experimentele EPR resultaten vast te leggen met behulp van een gering aantal parameters, ook als de theoretische interpretatie daarvan ontbreekt. We zullen de spinhamiltoniaan van het Cu^{++} ion nader beschouwen ⁵).

De electronenconfiguratie van Cu^{++} is $3d^9$, de grondtoestand van het vrije ion $^2D_{5/2}$. Een kristalveld met octaëdrische symmetrie splitst de 5-voudig ontaarde baangrondtoestand in een dublet en een triplet, dat ongeveer 10^4 cm^{-1} hoger ligt. Een tetragonale of rombische vervorming van dit kristalveld geeft aanleiding tot een splitsing ($\gg 1 \text{ cm}^{-1}$) van het dublet in twee baansingulets. De tweevoudige spinontaarding van het laagste singulet (Kramersdublet) wordt door een uitwendig magneetveld opgeheven. Aldus ontstaan twee Zeemanniveaus, gekarakteriseerd door het effectieve magnetische quantumgetal $M_S = \pm \frac{1}{2}$, welke tot één EPR lijn aanleiding geven, als we afzien van de hyperfijnstructuur. Spin-baankoppeling mengt enige baantriplettoestanden met de grondtoestand, hetgeen de g waarden van de isotrope vrije spin waarde $g = 2,0023$ doet afwijken en enige anisotropie introduceert.

Voor veel koperionen in een tetragonaal vervormd octaëdrisch kristalveld is tengevolge hiervan de g waarde evenwijdig aan de tetragonale as ($g_{//}$) ongeveer gelijk aan 2,4 en loodrecht op deze richting (g_{\perp}) aan 2,1. De spinhamiltoniaan van een Cu^{++} ion in een dergelijk kristalveld is, met inbegrip van de belangrijkste hyperfijntermen,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_S &= \mu_B \underline{H} \cdot \underline{g} \cdot \underline{S} + \underline{S} \cdot \underline{A} \cdot \underline{I} + \underline{I} \cdot \underline{P} \cdot \underline{I} = & (7) \\ &= g_{//} \mu_B H_z S_z + g_{\perp} \mu_B (H_x S_x + H_y S_y) + A_{//} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) + P_{//} (I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1)). \end{aligned}$$

In magnetisch geconcentreerde kristallen is meestal alleen de resonantielijnt.g.v. de Zeemanterm waar te nemen. De hyperfijnstructuur ten gevolge van de wisselwerking $\underline{S} \cdot \underline{A} \cdot \underline{I}$ is in 1949 voor het eerst waargenomen door Penrose ⁶) in een kopertuttonzout waarin 95% van de koperionen door zinkionen was vervangen. Doordat de kern van een koperion een magnetisch moment met spin $I = 3/2$ heeft, vertoonde het EPR spectrum in plaats van één, vier (= $2I+1$) lijnen. De hyperfijnwisselwerking veroorzaakt namelijk een $(2I + 1)$ -voudige ontaarding van elk van de Zeemanniveaus, welke in een magneetveld wordt opgeheven. In geval van een koperion ontstaat dan een splitsing van elk van de beide Zeemanniveaus in vier

niveaus, corresponderende met het kernmagnetisch quantumgetal $m_I = 3/2, 1/2, -1/2$ en $-3/2$. In fig. 2 is aangegeven op welke wijze overgangen die voldoen aan de selectieregels $\Delta M_S = \pm 1$ en $\Delta m_I = 0$, aanleiding geven tot absorptielijnen. Ingram ⁷) ontdekte in het magnetisch verdunde (1:1000) tuttonzout $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de bijdrage van de hyperfijnwisselwerking $\underline{I} \cdot \underline{P} \cdot \underline{I}$ tot het EPR spectrum. Deze quadrupoolinteractie maakt overgangen met $\Delta m_I = \pm 1$ en ± 2 mogelijk, waardoor in het algemeen acht extra hyperfijnlijnen ontstaan. Natuurlijk koper bestaat uit 69% ^{63}Cu en 31% ^{65}Cu , welke isotopen dezelfde kernspin $I = 3/2$, maar een verschillend kernmagnetisch moment bezitten. Dientengevolge vallen de EPR spectra van de isotopen niet geheel samen. De "isotopensplitsing" is in 1951 ontdekt in verdund $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ ⁸). Deze verbinding geeft smallere EPR lijnen dan het koperkaliumtuttonzout met H_2O als kristalwater, doordat het magnetisch moment van deuterium ongeveer drie maal kleiner is dan dat van het proton. Het "deutereren", toen voor het eerst toegepast, was noodzakelijk om de lijnen behorende bij de twee isotopen van elkaar te scheiden.

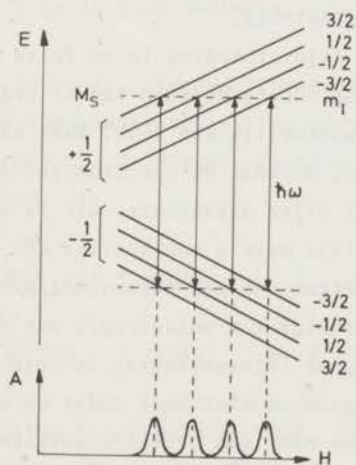


Fig. 2
Energieschema en absorptiespectrum van een Cu^{++} ion met $S = 1/2$ en $I = 3/2$.

1.3 Vorm van een EPR lijn

1.3.1 Oorzaken van lijnverbreding

Magnetische resonantie vindt niet slechts plaats als precies aan de resonantievoorwaarde is voldaan. Ook voor frequenties in de buurt van de resonantiefrequentie ω_0 , of voor velden nabij het resonantieveld H_0 , treedt absorptie (A) op. De positie van het midden van de absorptie- of resonantielijn wordt door de resonantievoorwaarde gegeven. De lijnvormfunctie en dus ook

de breedte van de lijn worden bepaald door tal van factoren. Men maakt onderscheid tussen homogeen en inhomogeen verbrede resonantielijnen. Een homogeen verbrede lijn is een enkelvoudige lijn, die ontstaat ten gevolge van overgangen tussen twee energieniveaus die een intrinsieke breedte hebben. Een inhomogeen verbrede lijn bestaat uit een spectrale verdeling van zo dicht bijeen gelegen homogeen verbrede componenten, dat één somlijn ontstaat.

Belangrijke oorzaken van homogene lijnverbreding in paramagnetische kristallen zijn:

- dipolaire wisselwerking tussen spins met dezelfde Larmorfrequentie
- exchangewisselwerking
- spin-rooster wisselwerking
- wisselwerking tussen spins en het microgolfveld.

Inhomogene lijnverbreding ontstaat in de meeste gevallen ten gevolge van:

- niet-opgeloste fijnstructuur en hyperfijnstructuur
- dipolaire wisselwerking tussen spins met verschillende Larmorfrequentie
- onregelmatigheden in het kristalrooster
- inhomogeniteit van het statische magneetveld.

De laatstgenoemde oorzaak van inhomogene lijnverbreding is in feite inherent aan de ESR spectrometer welke ook voor nog andere bronnen van lijnvervorming, zoals veldmodulatieverbreding⁹⁾, verantwoordelijk kan zijn. Vaak kan de lijnformfunctie $A(\omega)$ niet goed worden gemeten, doordat de spectrometer deze grootheid niet op een bekende (bijv. lineaire) wijze detecteert. Dit is een van de redenen waarom in de literatuur betrekkelijk weinig nauwkeurige ESR lijnbreedte metingen zijn vermeld. Het resonantiespectrum van een paramagnetisch poeder kan inhomogene lijnverbreding vertonen ten gevolge van anisotropie van de in uitdrukking 5 gegeven termen. Daar inhomogene lijnverbreding in onze experimenten slechts een ondergeschikte rol vervult, gaan we hier niet nader op deze verbreding in, maar volstaan met te verwijzen naar een overzichtsartikel van Stoneham¹⁰⁾.

De belangrijkste oorzaken van homogene lijnverbreding zijn de dipolaire en de exchangewisselwerking. Op een afstand r levert een magnetische dipool met moment $\underline{\mu}$ een lokaal magnetisch veld van de grootteorde μ/r^3 . Dit veld dient vectorieel bij het statische veld te worden opgeteld. De aanwezigheid van een groot aantal dipolen in een paramagnetische stof geeft aanleiding tot een spreiding in de resonantievoorwaarden. De dipolaire wisselwerkingsenergie van twee momenten met onderlinge afstand r wordt gegeven door

$$\frac{\underline{\mu}_1 \cdot \underline{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\underline{\mu}_1 \cdot \underline{r})(\underline{\mu}_2 \cdot \underline{r})}{r^5} \quad (8)$$

De quantummechanische isotrope Heisenberg-exchangewisselwerking kan aanleiding geven tot lijnversmalling. Men zou het effect van deze interactie kunnen voorstellen als een uitmiddeling van de dipoolvelden. Voor twee momenten met spin S wordt deze exchangewisselwerking gegeven door

$$-2J_{12} \underline{S}_1 \cdot \underline{S}_2 ,$$

waarin J_{12} de exchange-integraal is ⁵⁾.

1.3.2 Lijnvormtheorieën

Een algemene theorie voor de vorm van de resonantielijnen bestaat niet. Het betreft hier een veeldeeltjestheorie, een fundamenteel natuurkundig probleem, van de oplossing waarvan we nog ver verwijderd zijn. Toch kan belangrijke vooruitgang in de ontwikkeling van de theorie van de lijnvorm worden geconstateerd. We zullen enkele punten kort bespreken: de Blochvergelijkingen ¹¹⁾, de momentenmethode van Van Vleck ¹²⁾, het "random frequency modulation" model van Anderson en Weiss ¹³⁾ en de quantumstatistische methode van Kubo en Tomita ¹⁴⁾.

a) *De Blochvergelijkingen.* Fenomenologisch kan de lijnvorm worden beschreven door aan de bewegingsvergelijking van de magnetische momenten, $d\underline{M}/dt = \gamma \underline{M} \times \underline{H}$, dempingstermen toe te voegen. De Blochvergelijkingen zijn hiervan het eenvoudigste voorbeeld ¹¹⁾:

$$dM_{x,y}/dt = \gamma (\underline{M} \times \underline{H})_{x,y} - M_{x,y}/T_2 \tag{10}$$

$$dM_z/dt = \gamma (\underline{M} \times \underline{H})_z - (M_z - M_0)/T_1 .$$

\underline{H} is de som van het statische veld, dat langs de z as is gericht, en het hoogfrequentveld \underline{H}_1 . De longitudinale of spin-roosterrelaxatietijd T_1 is de tijdconstante waarmee de magnetisatie, na een verandering van de grootte van het magnetische veld, exponentieel tot de evenwichtswaarde M_0 nadert. T_2 is de transversale of spin-spinrelaxatietijd, de tijdconstante waarmee de spins onderling thermisch evenwicht bereiken. Voor het geval waarin het hoogfrequentveld loodrecht op het statische veld is gepolariseerd en gelijk is aan $2H_1 \cos \omega t$, kan uit de Blochvergelijkingen worden berekend dat

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} . \tag{11}$$

Als $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ wordt deze vorm vereenvoudigd tot

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} \quad (12)$$

Deze functie heeft de vorm van een Lorentzlijn met totale lijnbreedte op halve hoogte $\Delta\omega = 2/T_2$. Bij onze experimenten is er steeds voor gezorgd dat aan bovenstaande voorwaarde is voldaan. Indien dit niet het geval is, spreekt men van verzadiging en moet verg. 11 worden gebruikt¹⁵⁾.

In een ESR experiment is het gebruikelijk niet de frequentie ω maar het statische veld H te variëren. De transformatie $\omega = \gamma H$ geeft

$$\chi''(H) = \frac{\chi_0 H_0}{\Delta H} \frac{1}{1 + [2(H - H_0)/\Delta H]^2} \quad (13)$$

De totale lijnbreedte op halve hoogte kan nu worden geschreven als $\Delta H = \Delta\omega/\gamma = 2/\gamma T_2$. Voorts is $\Delta H = \sqrt{3} \Delta H_{pp}$, waarin ΔH_{pp} de top-tot-dal lijnbreedte van de eerste afgeleide van $\chi''(H)$ is.

In ESR spectra blijken ook absorptielijnen voor te komen, welke de Gaussvorm vertonen

$$\chi''(H) = \frac{\chi_0 H_0}{\Delta H} \exp[-(\ln 2) \left(\frac{H - H_0}{\Delta H/2}\right)^2] \quad (14)$$

Het verband tussen ΔH en ΔH_{pp} voor een Gausslijn is $\Delta H = (2 \ln 2)^{\frac{1}{2}} \Delta H_{pp} = 1,178 \Delta H_{pp}$. De Lorentz- en Gausslijnvorm en de eerste afgeleiden zijn in fig. 3 afgebeeld.

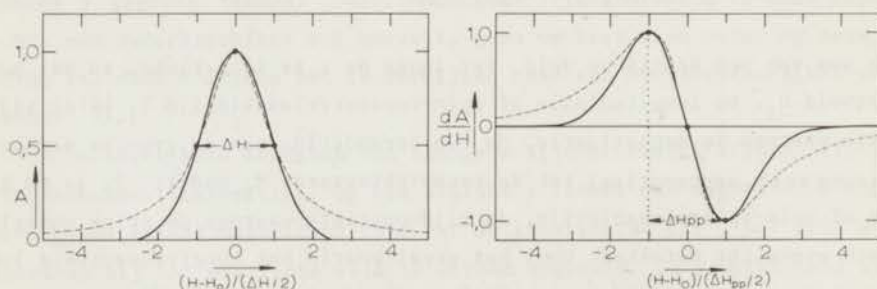


Fig. 3 *Vergelijking van de Lorentz- en Gausslijnvorm (resp. gestreepte en getrokken lijn). In de linkerfiguur is de genormeerde intensiteit A uitgezet voor twee lijnen met dezelfde ΔH ; rechts staat de eerste afgeleide dA/dH voor twee lijnen met dezelfde ΔH_{pp} .*

Het oppervlak onder de absorptielijnen, ook wel de geïntegreerde intensiteit genoemd, is voor niet te grote intensiteit van het wisselveld (verzadiging!) evenredig met het aantal paramagnetische ionen (spins) in het preparaat, daar dit oppervlak evenredig is met $x_0 H_0$. Hiervan wordt gebruik gemaakt bij de bepaling van de graad van magnetische verdunning van een paramagnetische verbinding.

b) *De momentenmethode.* De eerste analyse van de EPR lijnvorm met de momentenmethode werd uitgevoerd door Van Vleck¹²⁾. Beschouw een spinhamiltoniaan waarin naast de Zeemanterm de dipolaire en de exchange-wisselwerking zijn opgenomen

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_e \quad (15)$$

In geval van zuiver spinmagnetisme met isotrope g waarde, waarvoor $\underline{\mu} = g\mu_B \underline{S}$, is de hamiltoniaan voor N paramagnetische ionen

$$\mathcal{H} = g\mu_B H \sum_{j=1}^N S_j + g^2 \mu_B^2 \sum_{k>j} \left[\frac{S_j \cdot S_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(r_{jk} \cdot S_j)(r_{jk} \cdot S_k)}{r_{jk}^5} \right] - 2 \sum_{k>j} J_{jk} S_j \cdot S_k \quad (16)$$

Hierin is r_{jk} de afstand tussen de spins j en k . In de exchangeterm geschiedt de sommatie alleen over paren naaste burens. De analyse gaat voorts uit van een isotrope exchange-wisselwerking, een hoge temperatuur benadering en een dipolaire wisselwerking die een lijnbreedte oplevert welke klein is ten opzichte van de resonantiefrequentie. Tweede-orde storingstheorie laat zien, dat de dipolaire wisselwerking veroorzaakt, dat naast de centrale EPR lijn, waarvoor de resonantiefrequentie $\omega_L = \pm g\mu_B H/h$, satellietlijnen ontstaan bij $\omega = 0$, $2\omega_L$ en $3\omega_L$. De intensiteit van de satellietlijnen is ongeveer een factor $(\mu_B/r_0^3 H)^{-2}$ kleiner dan die van de centrale lijn, waarbij r_0 de afstand tussen naaste paramagnetische burens is. Voor de berekening van de lijnvorm van de centrale lijn moeten de termen uit de dipolaire wisselwerking die aanleiding geven tot deze satellietlijnen, worden verwaarloosd (truncation), zodat

$$\mathcal{H} = g\mu_B H \sum_j S_j + \sum_{k>j} A_{jk} S_j \cdot S_k + \sum_{k>j} B_{jk} S_{zj} S_{zk} \quad (17)$$

waarin

$$A_{jk} = -2J_{jk} + g^2 \mu_B^2 r_{jk}^{-3} (3\gamma_{jk}^2 - 1)/2$$

en

$$B_{jk} = -3g^2 \mu_B^2 r_{jk}^{-3} (3\gamma_{jk}^2 - 1)/2$$

Hierin is γ_{jk} de richtingscosinus van \underline{r}_{jk} t.o.v. de z as waarlangs H is gericht. In de momentenmethode worden de wiskundige problemen bij het oplossen van deze hamiltoniaan omzeild door niet de exacte lijnvorm te berekenen, maar alleen de momenten van de lijn. Het n-de moment (ten opzichte van de oorsprong) van het absorptiespectrum $\chi''(\omega)/\omega$ is gedefinieerd als

$$\langle \omega^n \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \omega^n \chi''(\omega)/\omega \, d\omega}{\int_{-\infty}^{+\infty} \chi''(\omega)/\omega \, d\omega} \quad (18)$$

Als het hoogfrequentveld in de x richting staat, is het tweede moment van de resonantielij ¹²⁾

$$\langle \omega^2 \rangle = -S_p U^2 / h^2 S_p S_x^2, \quad (19)$$

waarin $U = \mathcal{J}(S_x - S_x \mathcal{J})$. Het voordeel van de momentenmethode is nu, dat een resonantielij kan worden beschreven zonder dat het noodzakelijk is het eigenwaardeprobleem op te lossen. De uitdrukking voor het tweede moment bevat slechts diagonale sommen, welke onafhankelijk zijn van de representatie. In de representatie waarin S_{zi} diagonaal is, kan het tweede moment ten opzichte van het centrum van de lijn, het centrale tweede moment, worden berekend als

$$M_2 = \langle (\omega - \omega_0)^2 \rangle = \frac{1}{3} h^{-2} S(S+1) \sum_k B_{jk}^2 \quad (20)$$

Voor een eenvoudig kubisch kristalrooster met roosterconstante d en richtingscosinussen $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ van het magneetveld ten opzichte van de hoofdasen van de kubus, is

$$M_2 = 12,3 h^{-2} d^{-6} g^4 \mu_B^4 S(S+1) (\lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4 - 0,187) \quad (21)$$

Voor een poeder geldt

$$M_2 = \frac{3}{5} h^{-2} g^4 \mu_B^4 S(S+1) \sum_{k \neq j} r_{jk}^{-6} \quad (22)$$

Het vierde moment van de resonantielij is

$$\langle \omega^4 \rangle = h^{-4} S_p (\mathcal{J}U - U\mathcal{J})^2 / S_p S_x^2 \quad (23)$$

De exchange, die op het tweede moment geen invloed heeft, blijkt bij nadere uitwerking wel in het vierde moment voor te komen. Ten opzichte van het geval waarin $\mathcal{H}_e = 0$ geeft de aanwezigheid van exchange-wisselwerking een grotere M_4 ($= \langle (\omega - \omega_0)^4 \rangle$), terwijl M_2 niet verandert. Dit heeft tot gevolg dat de resonantielijne in het midden scherper is gepiekt en aan de uiteinden minder snel afvalt dan onder invloed van alleen dipolaire verbreding. Dit verschijnsel noemen we "exchange narrowing". Voor $\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_d$ blijkt de verhouding M_4/M_2 weinig van die van een Gausslijn af te wijken. Meer recente theorieën^{13,14}) tonen aan dat exchange-versmalling tot een Lorentzlijnvorm leidt. Wanneer een kristal twee soorten paramagnetische ionen bevat, waarvan de resonantielijnen elkaar niet overlappen, zal exchange-wisselwerking tussen ongelijke spins lijnverbreding (zogenaamde exchange-verbreding) veroorzaken. In dit geval draagt deze wisselwerking wel bij tot het tweede moment van de lijn¹²).

c) De "random frequency modulation" theorie. Anderson en Weiss¹³) hebben een theorie opgesteld, die half-kwantitatief de resonantielijnvorm beschrijft wanneer aanzienlijke exchange-versmalling aanwezig is. In hun "random frequency modulation" model wordt aangenomen, dat het magnetische systeem energie absorbeert van frequentie ω , die op willekeurige wijze in een bepaald gebied ω_p om ω_0 varieert als functie van de tijd; dit gebied ω_p wordt bepaald door de dipolaire velden. Het tempo van de frequentieveranderingen is te karakteriseren met de exchange-frequentie ω_e , die door de exchange-wisselwerking wordt bepaald. De theorie van Anderson en Weiss is afgeleid in de hoge temperatuur benadering, hetgeen betekent dat $h\omega_0 \ll kT$ en ook $h\omega_e \ll kT$ zijn verondersteld. Voor $\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_d$ leidt dit model tot een Gaussvorm van de resonantielijne met als tweede moment $M_2 = \omega_p^2$, waaruit voor de lijnbreedte volgt $\Delta\omega = (8 \ln 2)^{1/2} \omega_p$. In een systeem met $\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_d$ levert het model voor $\mathcal{H}_e \gg \mathcal{H}_d$ een resonantielijne, die de Lorentzvorm heeft voor $|\omega - \omega_0| < J/h$, terwijl voor de overige frequenties de absorptie sneller naar nul gaat. Het tweede moment van deze lijne is opnieuw gelijk aan ω_p^2 , het vierde moment is gelijk aan $3\omega_p^4 + \pi\omega_p^2\omega_e^2/2$. Voor het quotiënt van deze momenten geldt $\omega_e^2 = (2/\pi)M_4/M_2$, omdat $\omega_e^2 \gg \omega_p^2$. Door gebruik te maken van de resultaten van de momentenmethode van Van Vleck, kan worden afgeleid, dat

$$\omega_p^2 = \frac{15,2}{3} \left[\frac{g^2 \mu_B}{h} \right]^2 n^2 S(S+1)$$

en

$$\omega_e^2 = \frac{8,48}{3} \left(\frac{2J}{h} \right)^2 S(S+1) ,$$

(24)

waarin n de dichtheid van de spins per cm^3 is. De factor 2 voor de exchange-integraal J ontbreekt in de oorspronkelijke formule ¹³⁾ voor ω_e^2 ; Locher ¹⁶⁾ heeft uiteengezet hoe deze omissie is ontstaan. De totale lijnbreedte op halve hoogte van de door exchange versmalde lijn is

$$\Delta\omega = 2\omega_p^2/\omega_e \quad (25)$$

De in het model gebruikte benaderingen geven aanleiding tot zodanige onzekerheid in de uitdrukkingen voor ω_p en ω_e , dat toespitsing op kristalstructuur of richtingsafhankelijkheid niet erg zinvol lijkt. Als de exchange-frequentie $\omega_e \gg \omega_0$, leveren de satellietlijnen een bijdrage tot de momenten. Van Vleck ¹²⁾ berekende, dat het tweede moment hierdoor 10/3 maal zo groot wordt. Dit "10/3 effect" wijzigt uitdrukking 25 voor de breedte van de resonantielijns in

$$\Delta\omega = \frac{20}{3} \omega_p^2/\omega_e \quad (26)$$

De totale lijnbreedte op halve hoogte, ΔH , wordt in dit geval

$$\Delta H = 10,1 g^3 \mu_B^3 n^2 (S(S+1))^{1/2} / J \quad (27)$$

d) *De theorie van Kubo en Tomita.* De belangrijkste magnetische-resonantie-theorie is die van Kubo en Tomita ¹⁴⁾. Dit is een algemene theorie, die als bijzondere gevallen de momentenmethode van Van Vleck en de "random frequency modulation" theorie van Anderson en Weiss insluit. De theorie van Kubo en Tomita heeft de ontwikkeling van het magnetische resonantie- en ook relaxatie-onderzoek sterk beïnvloed. Op theoretisch gebied heeft dit geleid tot het tot stand komen van alternatieve formuleringen ¹⁷⁾ van de theorie van Kubo en Tomita, waarin gebruik wordt gemaakt van statistische beschouwingen, Green-functies, random processen, het dichtheidsmatrixformalisme en andere technieken. In hun theorie hebben Kubo en Tomita een algemene uitdrukking afgeleid voor de frequentieafhankelijke susceptibiliteit van een magnetisch systeem, gebaseerd op de lineaire theorie van irreversibele processen in quantummechanische systemen. Uitgaande van deze uitdrukking hebben zij een methode ontwikkeld, die ook wel bekend is onder de benamingen "relaxatiefunctie methode" en "Fourier-transformatie methode" en die geldt in de benadering $\hbar\omega \ll kT$, om de vorm van de resonantielijns te berekenen voor een systeem met $\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_e$.

De resultaten van deze berekening zijn schematisch aangegeven in fig. 4, waarin de lijnbreedte is uitgezet als functie van de reciproke exchange-

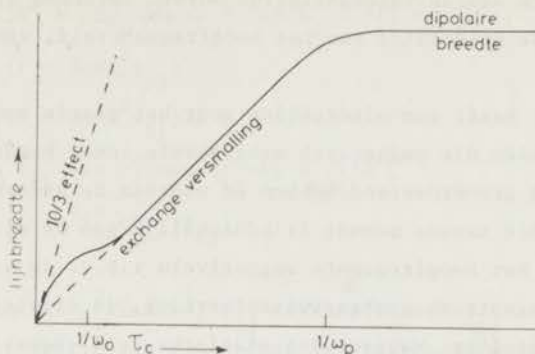


Fig. 4 De paramagnetische resonantielijnbreedte als functie van de reciproke exchangefrequentie $\tau_c = 1/\omega_e$ voor $\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_d$.

frequentie $\tau_c = 1/\omega_e$. Wanneer ω_0 de Zeemanfrequentie is en ω_p de zuiver dipolaire lijnbreedte bepaalt ($\mathcal{H}_e = 0$, of $\tau_c + \infty$), kunnen de volgende gevallen worden onderscheiden:

1) $\tau_c \gg 1/\omega_p$. De resonantielij n heeft de Gaussvorm met de zuiver dipolaire lijnbreedte.

2) $1/\omega_0 < \tau_c < 1/\omega_p$. Dit is het gebied van de exchangeversmaling. Voor $\tau_c \ll 1/\omega_p$ heeft de lij n afgezien van de verre flanken de Lorentzvorm met totale breedte $2\omega_p^2/\omega_e$ (formule 25).

3) $\tau_c \approx 1/\omega_0$. Nu beginnen de satellietlijnen extra lijnverbreding te veroorzaken.

4) $\tau_c \ll 1/\omega_0 \ll 1/\omega_p$. Het gebied van het 10/3 effect (formule 26).

Ten gevolge van de ingewikkelde structuur van de resultaten van de theorie van Kubo en Tomita, is de toepassing van deze theorie beperkt gebleven tot asymptotische gevallen en momenten van lagere orde. Veel praktische berekeningen van lijnvormen zijn gebaseerd op de hiervoor genoemde momentenmethode van Van Vleck.

1.3.3 Uitbreidingen van de lijnvormtheorieën

De momentenmethode van Van Vleck, die slechts van toepassing is op zuiver spin-paramagnetisme en alleen dipolaire en isotrope exchangewisselwerkingen in aanmerking neemt, is door andere auteurs gegeneraliseerd.

1) Pryce and Stevens ¹⁸⁾ hebben een momentenmethode aangegeven, die voor de meest uiteenlopende gevallen kan worden gebruikt. In principe kunnen met deze methode de momenten van de resonantielijnen worden berekend als functie van de temperatuur, van de oriëntatie van het hoogfrequentveld, van de hyperfijnkoppeling, enz.

2) Kopvillem ¹⁹⁾ heeft een uitdrukking voor het tweede moment afgeleid voor anisotrope kristallen die magnetisch equivalente ionen bevatten, welke een Kramersdoublet als grondtoestand hebben en waarvan de andere energieniveaus niet bezet zijn. Dit tweede moment is afhankelijk van de richting van zowel het statische als het hoogfrequente magneetveld t.o.v. de kristalassen, de temperatuur, de anisotrope exchangewisselwerking, de dipolaire wisselwerking en de hyperfijnkoppeling. Wanneer het statische veld evenwijdig staat aan de hoofdas g_3 van de g tensor en het hoogfrequentveld evenwijdig aan g_1 , berekent Kopvillem - in de hoge temperatuur benadering - voor het zuiver dipolaire geval

$$M_2 = \mu_B^4 G_3 / 16h^2, \quad (33)$$

met

$$G_3 = g_1^4 S_{11} + g_2^4 S_{22} + 4g_3^4 S_{33} + 2g_1^2 g_2^2 S_{12} - 4g_1^2 g_3^2 S_{13} - 4g_2^2 g_3^2 S_{23}.$$

waarin

$$S_{nm} = \sum_{j \neq i} (3\cos^2 \theta_{ij,n} - 1)(3\cos^2 \theta_{ij,m} - 1) r_{ij}^6$$

en $\theta_{ij,n}$ de hoek is tussen de hoofdas g_n en de lijn die de spins i en j verbindt.

3) De Boo ²⁰⁾ heeft op basis van de momentenmethode van Pryce en Stevens het tweede moment berekend voor een kristal met axiale g tensor waarbij de richting van het magneetveld niet met een as van de g tensor samenvalt. Als H in het yz vlak ligt en een hoek α met de z as (= $g_{//}$ as) maakt, terwijl het hoogfrequentveld in de x richting staat, wordt het tweede moment gegeven door

$$\begin{aligned} M_2 = & \frac{1}{4} h^{-2} \sum_j \left\{ [A_{ij} \{ (a_1^2 - a_2^2)(1 - b_1^2 + b_2^2) + (a_1 b_2 - a_2 b_1)^2 \}] / 4 + \right. \\ & - B_{ij} \{ (a_1^2 b_2^2 + a_2^2 b_1^2 - 2a_1^2 a_2^2 + 2a_1 a_2 b_1 b_2) \} + \\ & + C_{ij} \{ (a_1^2 - a_2^2)(2a_1 a_2 - b_1 b_2) - (b_1^2 - b_2^2) a_1 a_2 - (a_1 b_1 - a_2 b_2)(a_2 b_1 + a_1 b_2) \} + \\ & \left. + 2E_{ij} a_1 a_2 (a_1 a_2 - b_1 b_2) \right]^2 + [\text{dezelfde term waarin } a_1 \text{ met } b_1 \text{ en } a_2 \text{ met } b_2 \\ & \text{is verwisseld}]^2 \}, \quad (34) \end{aligned}$$

waarin

$$\begin{aligned}
 a_1 &= g_1 \sin \alpha (2E^2 - 2Eg_{//} \cos \alpha)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{en } a_2 = (1 - a_1^2)^{\frac{1}{2}}, \\
 b_1 &= g_1 \sin \alpha (2E^2 + 2Eg_{//} \cos \alpha)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{en } b_2 = -(1 - b_1^2)^{\frac{1}{2}}, \\
 A_{ij} &= \mu_B^2 g_{//}^2 r_{ij}^{-3} (1 - 3\cos^2 \theta_{ij}), \\
 B_{ij} &= -\mu_B^2 g_1^2 r_{ij}^{-3} (1 - 3\cos^2 \theta_{ij})/4, \\
 C_{ij} &= -3\mu_B^2 g_{//} g_1 r_{ij}^{-3} (\sin \theta_{ij} \cos \theta_{ij} \cos \phi_{ij})/2, \\
 E_{ij} &= -3\mu_B^2 g_1^2 r_{ij}^{-3} (\sin^2 \theta_{ij} \cos 2\phi_{ij})/2.
 \end{aligned}$$

Hierin is $E = (g_{//}^2 \cos^2 \alpha + g_1^2 \sin^2 \alpha)^{\frac{1}{2}}$, θ_{ij} de hoek tussen r_{ij} en de z as en ϕ_{ij} de hoek tussen de projectie van r_{ij} op het xy vlak en de x as.

4) Kittel en Abrahams²¹⁾ hebben de momentenmethode van Van Vleck voor $\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_d$ uitgebreid tot magnetisch verdunde kristallen. Voor concentraties f groter dan 10% berekenden zij een bij benadering Gaussische lijnvorm waarvan de breedte evenredig is met $f^{\frac{1}{2}}$; voor $f < 1\%$ daarentegen vonden zij een Lorentz-vorm met een breedte evenredig met f .

Al'tshuler en Kozyrev²²⁾ vermelden in het hoofdstuk over de vorm van de EPR lijn nog enkele andere uitbreidingen van de lijnvormtheorieën, waarop we in dit proefschrift niet nader zullen ingaan.

1.3.4 Antisymmetrische exchange en lijnbreedte

De exchangewisselwerking kan naast de tot dusver beschouwde isotrope Heisenberg exchange $-2J S_{-1} \cdot S_{-2}$ ook anisotrope bijdragen bevatten, welke te onderscheiden zijn in symmetrische anisotrope exchange en antisymmetrische anisotrope exchange. De laatste, de Dzialoshinsky-Moriya (D-M) wisselwerking, is verantwoordelijk voor het zwak-ferromagnetisme van bepaalde magnetische kristallen en speelt een belangrijke rol in de antiferromagnetische resonantietheorie van deze kristallen. De grootte van de symmetrische anisotrope exchange is van de orde $(\Delta g/g)^2 J$, terwijl die van de antisymmetrische exchange van de orde $(\Delta g/g) J$ is, waarbij Δg het verschil aangeeft tussen de g waarde van het kristal en die van een vrij electron. De spinhamiltoniaan (15) heeft nu de vorm²³⁾

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_d + 2 \sum_{k>j} [J_{jk} S_{-j} \cdot S_{-k} + D_{jk} S_{-jz} S_{-kz} + E_{jk} (S_{-jx} S_{-kx} - S_{-jy} S_{-ky}) + \frac{D}{-jk} \cdot (S_{-j} \times S_{-k})] .$$

(35)

De derde term van deze hamiltoniaan stelt de meest algemene bilineaire exchange-wisselwerking tussen paren magnetische ionen voor. De tweede en derde term in

het exchange gedeelte van de hamiltoniaan betreffen de symmetrische en de vierde term de antisymmetrische anisotrope exchange. In 1971 heeft men voor het eerst berekend welke invloed de Dzialoshinsky-Moriya exchange wisselwerking op de paramagnetische resonantielijnvorm zou kunnen uitoefenen. Op basis van de momentenmethode van Van Vleck hebben Castner en Seehra²³⁾ in de hoge temperatuur benadering uitdrukkingen voor het tweede en vierde moment van de EPR lijn afgeleid voor bovenstaande hamiltoniaan. Zij constateren, dat deze wisselwerking in belangrijke mate bijdraagt tot de paramagnetische lijnbreedte van $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. De antisymmetrische exchange wisselwerking kan slechts aanwezig zijn in kristallen die zeer bepaalde symmetrie-eigenschappen bezitten²⁴⁾. Wanneer bijvoorbeeld een kristalstructuur inversiesymmetrie vertoont ten opzichte van het zwaartepunt van twee door exchange wisselwerking gekoppelde spins, is de Dzialoshinsky-Moriya wisselwerking onmogelijk. In trikliene kristallen kan deze wisselwerking in het geheel niet voorkomen.

1.3.5 Resonantielijnbreedte en spin-spinrelaxatietijd

In de hoge temperatuur benadering hebben Kubo en Tomita¹⁴⁾ een uitdrukking voor de spin-spinrelaxatietijd T_2 afgeleid. In geval van sterke exchange wisselwerking ($\omega_e \gg \omega_p$) is de waarde van de totale breedte van de door deze wisselwerking versmalde resonantielijngelijk aan tweemaal die van de reciproke transversale relaxatietijd, dus $\Delta\omega/2 = 1/T_2$. Theoretische onderzoeken op het gebied van de spin-spinrelaxatie hebben uitdrukkingen opgeleverd voor de longitudinale spin-spinrelaxatietijd τ_s . In de hoge temperatuur benadering en voor $\omega_e \gg \omega_p$ kan men voor symmetrische kristalroosters of poedervormige preparaten aantonen²⁵⁾, dat geldt $\Delta\omega/2 \approx 1/\tau_s$ of $\Delta H \approx 2h/g\mu_B\tau_s$, als $\omega_0 \leq 0,2\omega_e$. Deze relatie geldt voor systemen met een spinhamiltoniaan $\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_d$ (16). Van der Molen²⁵⁾ heeft laten zien dat dit verband in redelijke overeenstemming is met de experimentele resultaten.

Verbeek, Verstelle en Tjon²⁶⁾ hebben een theoretische afleiding gegeven van het verband tussen de resonantielijnbreedte en de longitudinale spin-spinrelaxatietijd, dat voor een paramagnetisch kristal met anisotrope g tensor wordt gegeven door

$$\Delta H_i = \frac{h}{g_i \mu_B} \left[\frac{1}{\tau_j} + \frac{1}{\tau_k} \right] \quad (36)$$

Hierin is ΔH_i de lijnbreedte voor het statische veld evenwijdig aan de g tensorhoofdas i , τ_j de spin-spinrelaxatietijd voor $H //$ hoofdas j (waarlangs het EPR microgolfveld is gericht) en τ_k die voor $H // k$. Deze betrekking blijkt voor

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in zeer goede overeenstemming te zijn met de meetresultaten (zie hoofdstuk 7).

1.3.6 *Temperatuurafhankelijkheid*

In dit hoofdstuk is bij de berekening van de positie en de vorm van de resonantielijne tot dusver uitgegaan van de hoge temperatuur benadering, waarbij wordt aangenomen dat $h\omega \ll kT$. Dit betekent dat de energieniveaus die bij het resonantieverschijnsel zijn betrokken, een gelijke bezetting hebben. Het is gebleken, dat in deze benadering voor paramagnetische zouten waarvoor de hamiltoniaan (16) of (35) geldt, zowel de positie als de vorm van de resonantielijne niet afhankelijk is van de temperatuur.

Wanneer de splitsing van de energieniveaus overeenkomt met een resonantiefrequentie van ongeveer 10 GHz, is beneden een temperatuur van enkele kelvins niet meer aan de benadering $h\omega \ll kT$ voldaan. De theorie van de magnetische resonantie dient nu te worden aangepast door de bezettingsgraden van de energieniveaus met de juiste Boltzmannfactoren te wegen. Dit leidt tot zodanige complicaties bij de berekeningen, dat slechts voor bijzondere gevallen de afhankelijkheid van de temperatuur expliciet kan worden gegeven.

De theorie van Pryce en Stevens¹⁸⁾ is in principe geschikt om ook bij lage temperaturen te worden gebruikt, alhoewel de auteurs deze alleen in de hoge temperatuur benadering hebben toegepast. McMillan en Opechowski²⁷⁾ hebben deze theorie enigszins uitgebreid en in de benadering $h(\langle\omega - \omega_0\rangle^2)^{\frac{1}{2}} \ll kT$ het eerste en tweede moment van de resonantielijne berekend als functie van de temperatuur. De in 1.3.3 genoemde theorie van Kopvillem geeft het tweede moment ook als functie van de temperatuur. Deze van de temperatuur afhankelijke momenten kunnen echter niet zonder meer met de lijnvorm in verband worden gebracht, aangezien men daartoe de centrale momenten $\langle(\omega - \langle\omega\rangle)^n\rangle$ moet kennen. Richards²⁸⁾ heeft de temperatuurafhankelijkheid van een door exchange versmalde resonantielijne berekend voor het bijzondere geval waarin $\mathcal{H}_Z \approx kT$, $\mathcal{H}_e \ll kT$ en $S = \frac{1}{2}$. Hij leidde af, dat het tweede moment naar nul gaat, wanneer de temperatuur naar $T = 0$ nadert; de exchange frequentie ω_e neemt enigszins toe, zodat de lijnbreedte kleiner wordt.

1.3.7 *Overzicht van de literatuur*

In de loop der jaren zijn veel boeken en overzichtsartikelen verschenen die de paramagnetische resonantie tot onderwerp hebben. In chronologische volgorde noemen we het werk van: Bleaney en Stevens²⁹⁾, Gordy, Smith en Trambarulo³⁰⁾, Strandberg³¹⁾, Bowers en Owen³²⁾, Ingram³³⁾, Townes en

Schawlow ³⁴), Bagguley en Owen ³⁵), Orton ³⁶), Low ³⁷), Ingram ³⁸), Abragam ³⁹), Pake ¹⁵), Slichter ⁴⁰), Squires ⁴¹), Al'tshuler en Kozyrev ²²), Low en Offenbacher ⁴²), Assenheim ⁴³), Bersohn en Baird ⁴⁴), Gordy, Smith en Trambarulo ⁴⁵), Ingram ⁴⁶), Wilmhurst ⁴⁷), Poole Jr. ⁹), Alger ⁴⁸), Ingram ⁴⁹), McMillan ⁵⁰), Orton ⁵¹), Abragam en Bleaney ⁵) en Poole Jr. ¹⁷). De titels van genoemde werken verschaffen enig inzicht in de aard van de betreffende publicatie. Uitgesproken experimenteel-technisch zijn de referenties 9, 41, 47 en 48. In de referenties 15, 29 en 48 zijn van talrijke verbindingen de gemeten spinhamiltoniaanconstanten vermeld.

HOOFDSTUK 2

ANTIFERROMAGNETISCHE RESONANTIE

2.1 Inleiding

De wisselwerking tussen paramagnetische atomen kan aanleiding geven tot een faseovergang van de ongeordende paramagnetische naar de geordende antiferromagnetische toestand bij de Néeltemperatuur T_N . In de antiferromagnetische toestand zijn de gelijksoortig veronderstelde magnetische momenten zodanig antiparallel georiënteerd, dat het totale moment gelijk is aan nul. Wanneer het aantal groepen waarbinnen de momenten parallel staan, twee bedraagt, spreekt men van een antiferromagneet met twee onderroosters, of een (gecompenseerde) collineaire antiferromagneet. Naast deze eenvoudige antiferromagneet bestaan ingewikkelde antiferromagnetische structuren. Deze kunnen worden gerangschikt in niet-gecompenseerde bijna-collineaire antiferromagneten, welke een zwakferromagnetisch moment bezitten, gecompenseerde niet-collineaire antiferromagneten, welke uit meer dan twee onderroosters zijn opgebouwd, en zogenaamd niet-gecompenseerde niet-collineaire antiferromagneten, welke een complexe structuur vertonen, bijv. een spiraalstructuur.

Antiferromagnetische ordening kan optreden zodra de thermische energie van dezelfde orde van grootte is als de exchange-energie. De richting waarin de ordening zal geschieden, is afhankelijk van de anisotropie-energie van de antiferromagneet. Deze energie kan als oorzaak hebben: de dipolaire wisselwerking, de anisotrope exchangewisselwerking, of, voor $S > \frac{1}{2}$, de anisotropie van het kristalveld.

Antiferromagneten met twee onderroosters worden, afhankelijk van de symmetrie van de anisotropie-energie, onderscheiden in kubische, uniaxiale en orthorombische antiferromagneten. Met een uniaxiale antiferromagneet bedoelt men een antiferromagneet waarvan de symmetrieas tevens ordeningsas is. In dit geval wordt ook de term "easy axis" antiferromagneet gebruikt. Men spreekt van een "easy plane" antiferromagneet wanneer de symmetrieas een "hard axis" is, zodat ordening in het vlak loodrecht op de symmetrieas optreedt. De voorkeurs-

richting wordt dan vastgelegd door het uitwendige magneetveld.

De anisotropie-energie van een orthorombische antiferromagneet kan fenomenologisch worden voorgesteld als

$$E_a = K_1 \cos^2 \beta + K_2 \cos^2 \gamma, \quad (37)$$

waarin $K_2 > K_1 > 0$ is ondersteld. De hoeken β en γ zijn die, welke de spins met de antiferromagnetische assen η en ζ maken. E_a geeft de arbeid weer, die moet worden verricht om de spins uit de voorkeursrichting ξ te buigen. De η richting heet de tweede voorkeursrichting. De minste voorkeur zullen de spins voor ordening in de ζ richting vertonen. Voor een uniaxiale antiferromagneet geldt

$$K_1 = K_2.$$

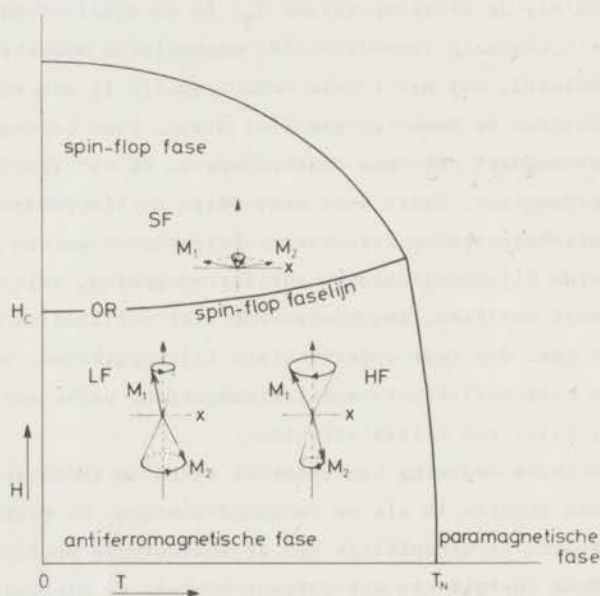


Fig. 5 *Magnetisch fase-diagram van een antiferromagneet met twee onderroosters voor het magneetveld evenwijdig aan de voorkeursrichting. De precessie is geschetst van de laag- (LF) en hoogfrequente (HF) antiferromagnetische resonantiemode en de spin-flop mode (SF). Oriëntatieresonantie (OR) kan optreden, wanneer $H = H_C(T)$.*

In fig. 5 is het magnetische fase-diagram van een eenvoudige antiferromagneet afgebeeld voor het geval waarbij het statische veld H langs de voorkeurs-

richting staat. Beneden het drempel- of kritische veld H_C , in de antiferromagnetische fase, zijn de spins in de voorkeursrichting geordend. Wanneer het veld de waarde H_C overschrijdt, klappen de spins uit de voorkeursrichting naar de tweede voorkeursrichting om. Deze "spin-flop" treedt op, doordat de som van de magnetische en de anisotropie-energie in de spin-flopfase kleiner is dan die in de situatie waarin de spins nog in de eerste voorkeursrichting zouden zijn georiënteerd.

De eerste waarneming van ESR lijnen in de antiferromagnetische fase werd in 1951 door Poulis (N.J.), Van den Handel, Ubbink, Poulis (J.A.) en Gorter ⁵²⁾ gepubliceerd. In $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dat een Néeltemperatuur van 4,3 K heeft, namen zij twee antiferromagnetische resonantielijnen waar bij een frequentie van 9 GHz. Een jaar eerder hadden Trounson e.a. ⁵³⁾ melding gemaakt van een vergeefse poging om bij 9 GHz AFMR lijnen te detecteren in Cr_2O_3 , waarvoor $T_N = 308$ K. De eerste theoretische beschouwingen over AFMR zijn van Kittel ⁵⁴⁾ en Nagamiya ⁵⁵⁾. Kittel berekende voor een uniaxiale antiferromagneet bij $T = 0$ de antiferromagnetische resonantiefrequenties en voorspelde, dat deze voor Cr_2O_3 in het millimetergolfgebied zouden liggen; dit is later door Dayhoff ⁵⁶⁾ bevestigd. In 1955 verscheen een overzichtsartikel van Nagamiya, Yosida en Kubo ⁵⁷⁾ over antiferromagnetisme en antiferromagnetische resonantie, waarin de AFMR experimenten van Ubbink ⁵⁸⁾ en Gerritsen ⁵⁹⁾ in $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ worden vergeleken met de AFMR theorie, welke inmiddels was uitgebreid door Keffer en Kittel ⁶⁰⁾, Yosida ⁶¹⁾, Ubbink ⁵⁸⁾ en anderen. Na 1955 worden ook in andere verbindingen AFMR lijnen waargenomen. De voornamelijk experimentele ontwikkelingen tot 1963 zijn beschreven door Foner ⁶²⁾. Een recenter overzicht van de theorie van het antiferromagnetisme is gepubliceerd door Keffer ⁶³⁾.

De totale magnetisatie van een eenvoudige antiferromagneet bij $T = 0$ in een veld $H < H_C$ dat langs de voorkeursrichting staat, is gelijk aan nul. In deze toestand kan geen interactie tussen het totale magnetische moment en een microgolfveld plaats vinden. Het microgolfveld is echter in staat precessiemodes te induceren. Deze kunnen uit de bewegingsvergelijkingen van de onderroostermagnetisaties M_1 en M_2 worden afgeleid, waarbij blijkt, dat M_1 en M_2 niet collineair kunnen blijven ⁶⁰⁾. In fig. 5 zijn de twee precessiemodes ^{§)} van een eenvoudige antiferromagneet geschetst: de laagfrequente (LF) en hoogfrequente (HF) antiferromagnetische resonantiemodes. De uitbuiging van de magnetisaties uit de voorkeursrichting is in de figuur overdreven weergegeven. Voor $H > H_C$ kan de spin-flop resonantiemode (SF) worden geïnduceerd. De totale geïnduceerde magnetisatie precedeert in dezelfde richting als bij een ferromagneet het geval is.

§) in dit proefschrift zullen we van mode en modes spreken i.p.v. modus en modi.

Voor $H = H_C$ treedt "spin-flop" op. Tijdens het omklappen van de spins zijn eigenfrequenties in een groot gebied mogelijk. Wanneer de microgolffrequentie in dit gebied ligt, zal resonantie kunnen optreden. Deze oriëntatie-resonantiemodus (OR) verschaft direct de positie van de spin-flop faselijn in het (H,T) -diagram.

2.2 Positie van de antiferromagnetische resonantielijnen

De klassieke AFMR theorie van Nagamiya, Keffer en Kittel (NKK)^{57,60}, die op de moleculaire-velddenadering berust, is de enige thans beschikbare theorie die de posities van de AFMR lijnen in het gehele antiferromagnetische gebied als functie van de temperatuur en van de grootte en oriëntatie van het uitwendige magneetveld in redelijke en vaak zelfs goede overeenstemming met de experimenten kan beschrijven. Uitbreidingen van deze theorie voor complexe antiferromagneten met meer dan twee onderroosters of met een zwak-ferromagnetisch moment, hebben kwalitatief goede resultaten opgeleverd⁶³). De antiferromagnetische resonantiefrequenties zijn uitvoerig bestudeerd met de spin-golftheorie⁶³). Hierin worden de LF en HF resonantiemodus beschreven als uniforme spin-golfmodi met golfvector $\underline{k} = 0$. De resultaten van de spin-golftheorie zijn over het algemeen in overeenstemming met die van de NKK theorie. Brooks⁶⁴) heeft dit laten zien voor de temperatuurafhankelijkheid van de LF en HF modus van een uniaxiale antiferromagneet. Kanamori en Tachiki⁶⁵) hebben de theorie van de antiferromagnetische resonantie opnieuw geformuleerd met behulp van een dichtheidsmatrixmethode. Zij geven de resonantiefrequenties als functie van de experimentele susceptibiliteiten en anisotropieconstanten in plaats van moleculaire velden. Aldus, zo laten zij zien, zijn de formules niet afhankelijk van het soort model dat voor de afleiding van de statistische gemiddelden van de onderroostermagnetisatie en verwante grootheden is gebruikt.

2.2.1 De NKK theorie voor uniaxiale antiferromagneten

In de NKK theorie worden de exchangekrachten beschreven met moleculaire (exchange-)velden $\underline{H}_{1E} = -AM_2$ en $\underline{H}_{2E} = -AM_1$ die op de onderroostermagnetisaties \underline{M}_1 en \underline{M}_2 werken, waarbij $A (> 0)$ de moleculaire-velddparameter is. De anisotropie-energie wordt voorgesteld door het anisotropieveld $H_A = K/M_s$, waarin K de anisotropieconstante en M_s de grootte van de onderroostermagnetisatie is. Beschouw nu bij $T = 0$ een uniaxiale antiferromagneet in een veld $H < H_C$ dat evenwijdig is aan de ordeningsrichting. De bewegingsvergelijkingen voor de beide onderroosters i zijn nu

$$dM_i/dt = \gamma M_i \times H_i^{eff} \quad (38)$$

Hierin is H_i^{eff} het effectieve veld dat op het i-de onderrooster werkt, namelijk de som van het uitwendige veld, het exchange- en het anisotropieveld. De vergelijkingen hebben als oplossing de LF en HF precessiemodes met frequentie

$$\omega_{\pm} = \gamma(2H_E H_A + H_A^2)^{\frac{1}{2}} \pm \gamma H \quad (39)$$

waarin het exchangeveld $H_E = AM_S$. Meestal geldt $H_E \gg H_A$, zodat de term H_A^2 kan worden weggelaten. In veld nul treedt ontarding op: beide modes zijn mogelijk voor de kritische frequentie

$$\omega_c = \gamma(2H_E H_A)^{\frac{1}{2}} = \gamma(2AK)^{\frac{1}{2}} \quad (40)$$

Daar in het algemeen $H_A \approx 10^3$ G en $H_E \approx 10^6$ G, zal deze frequentie in het mm-golfgebied liggen. Alleen magnetisch verdunde kristallen zullen in het experimenteel gemakkelijk toegankelijke cm gebied resoneren. Bij toenemende temperatuur zal M_S en dus H_E en daardoor de resonantiefrequentie afnemen.

2.2.2 AFMR theorie voor orthorombische antiferromagneten

In deze paragraaf zullen we een overzicht geven van de resonantiefrequenties van de modes die optreden in een orthorombische antiferromagneet. Hierbij zal de in de NKK theorie verwaarloosde anisotropie van de g waarde in het vlak loodrecht op de voorkeursrichting wel in rekening worden gebracht^{58,59}).

We definiëren de volgende grootheden:

ξ , η en ζ geven respectievelijk de eerste, tweede en derde voorkeursrichting aan.

g_{ξ} , g_{η} en g_{ζ} zijn de g waarden in de richtingen ξ , η en ζ .

β is de hoek tussen de voorkeursrichting ξ en het statische veld H , wanneer dat in het $\xi\eta$ vlak ligt.

θ is de hoek tussen ξ en H , wanneer H in het $\xi\zeta$ vlak ligt.

Het is gemakkelijk in plaats van de microgolffrequentie ω de grootheid

$H_{\omega} = \omega h / g_{\xi} \mu_B$ in te voeren. H_{ω} is het paramagnetische resonantieveld voor $H // \xi$.

χ_{ξ} is de antiferromagnetische susceptibiliteit voor $H // \xi$ en $H < H_C$,

χ_{η} die voor $H // \eta$. Voor een uniaxiale antiferromagneet is $\chi_{\eta} = \chi_{\zeta} \equiv \chi_1$ en

$\chi_{\xi} \equiv \chi_{//}$.

We voeren voorts de anisotropieparameter α in: $\alpha = 1 - (g_{\eta}/g_{\xi})^2 \chi_{\xi}/\chi_{\eta}$.

H_C is het kritische of spin-flopveld voor $H//\xi$.

$H_B = (K_2/K_1)^{1/2} H_C$, in welke grootheid K_1 en K_2 de in verg. 37 ingevoerde anisotropieconstanten zijn.

Het gebruik van de moleculaire-velddenadering in de NKK theorie doet verwachten, dat niet voor het gehele antiferromagnetische temperatuurgebied overeenstemming tussen theorie en experiment zal worden gevonden. Echter, in de praktijk wordt de moleculaire-velddenadering niet consequent doorgevoerd. De moleculaire-velddparameter A wordt vervangen door de reciproke loodrecht-susceptibiliteit (χ_1^{-1}) en vervolgens worden in de formules voor de resonantiefrequenties de experimentele waarden van de susceptibiliteiten en het spin-flopveld ingevuld in plaats van de waarden die uit de moleculaire-velddtheorie volgen. Met deze algemeen gebruikte procedure wordt de temperatuurafhankelijkheid van de verschillende resonantiemodes door de NKK theorie goed beschreven. Het ligt nu voor de hand de resonantiefrequenties in de genoemde fenomenologische grootheden uit te drukken. Het verband tussen de in de NKK theorie en de door ons gebruikte grootheden wordt gegeven door

$$c_1 \equiv 2AK_1 = \alpha H_C^2 g_\xi^2 / 4 \quad (41)$$

$$c_2 \equiv 2AK_2 = \alpha H_B^2 g_\xi^2 / 4 .$$

De resonantiefrequenties van de AFMR modes van een uniaxiale antiferromagneet kunnen onmiddellijk uit die van de orthorombische worden afgeleid door de substitutie van $H_B = H_C$ en $\alpha = 1 - (g_\perp/g_\parallel)^2 \chi_\parallel/\chi_\perp$. Men dient er op attent te zijn, dat in de literatuur α soms als $\chi_\parallel/\chi_\perp$ wordt gedefinieerd⁶²⁾.

*Overzicht van de AFMR velden van een orthorombische antiferromagneet*⁵⁹⁾

a) $H//\xi$. Voor het statische veld evenwijdig aan de voorkeursrichting ξ worden de antiferromagnetische resonantievelden H_0 voor de verschillende modes als volgt gegeven:

$$\text{LF mode } (H < H_C) : 2\alpha^2 H_0^2 = F - (F^2 - G)^{1/2} \quad (42)$$

$$\text{HF mode } (H < H_C) : 2\alpha^2 H_0^2 = F + (F^2 - G)^{1/2} \quad (43)$$

$$\text{OR mode } (H = H_C) : H_0 = H_C \quad (44)$$

$$\text{SF mode } (H > H_C) : H_0^2 = H_\omega^2 + \alpha H_C^2 . \quad (45)$$

Hierbij is gebruik gemaakt van de afkortingen

$$\begin{aligned}
 F &= (1 + \alpha^2)H_\omega^2 + \alpha^2(H_B^2 + H_C^2) \\
 G &= 4\alpha^2(\alpha H_B^2 - H_\omega^2)(\alpha H_C^2 - H_\omega^2) \quad .
 \end{aligned}
 \tag{46}$$

Het gedrag van de resonantievelden als functie van de temperatuur wordt bepaald door de grootheden α , H_ω , H_B en H_C . In fig. 6 is een voor $H_\omega < H_C$ mogelijk gedrag weergegeven. De resonantiemodes kunnen slechts in een beperkt temperatuurgebied

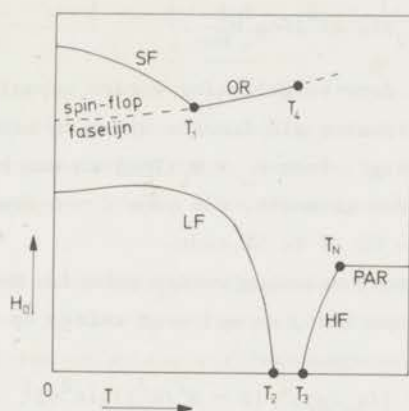


Fig. 6 De temperatuurafhankelijkheid van de resonantievelden van een orthorhombische antiferromagneet voor $H_\omega < H_C(T=0)$ en $H//\xi$.

optreden. Voor de grenstemperaturen T_1 , T_2 , T_3 en T_4 is respectievelijk voldaan aan $(1 - \alpha)H_C^2 = H_\omega^2$, $\alpha H_C^2 = H_\omega^2$, $\alpha H_B^2 = H_\omega^2$ en $\alpha(H_B^2 - H_C^2) = H_\omega^2$. Voor hoge frequenties zijn de grenzen van het temperatuurgebied van de OR mode anders gedefinieerd (zie ref. 55 -sub 2). In fig. 6 is de paramagnetische resonantiemode met PAR aangeduid.

b) $H//\eta\xi$ vlak. Wanneer het statische veld in het $\eta\xi$ vlak is georiënteerd, bestaat er één resonantiemode. De componenten van het resonantieveld in de richting van η en ξ , H_η en H_ξ , voldoen aan de resonantievoorwaarde

$$\frac{H_\eta^2 (g_\eta/g_\xi)^2}{H_\omega^2 - \alpha H_C^2} + \frac{H_\xi^2 (g_\xi/g_\eta)^2}{H_\omega^2 - \alpha H_B^2} = 1 \quad .
 \tag{47}$$

Hieruit volgt, dat voor $H//\eta$ beneden de temperatuur T_2 geen resonantie mogelijk is. Voor $H//\xi$ komt beneden T_3 geen resonantie meer voor.

c) $H//\xi\eta$ vlak. Wanneer het statische veld in het $\xi\eta$ vlak een hoek β met de voorkeursrichting maakt, is de resonantievoorwaarde

$$e^2 - e[f(\alpha^2 \cos^2 \psi + 1) + \rho + \cos^2(\psi - \beta) - 2\sin^2(\psi - \beta)] + f^2 \alpha^2 \cos^2 \psi + \\ - f[\alpha \cos^2 \psi \cos 2(\psi - \beta) + \alpha \sin \beta \cos \psi \sin(\psi - \beta) + \cos \beta \sin \psi \sin(\psi - \beta)] + \\ + \rho(\alpha \cos^2 \psi - \sin^2 \psi) + [\rho - \sin^2(\psi - \beta)] \cos 2(\psi - \beta) = 0, \quad (48)$$

waarin

$$e = H^2/\alpha H_C^2, \quad \rho = H_B^2/H_C^2 \quad (\text{de "orthorombiciteit"}) \quad \text{en} \quad \text{tg } 2\psi = \sin 2\beta/(\cos 2\beta - \alpha f)$$

$$\text{en} \quad f = [(g_\xi H_0 \cos \beta)^2 + (g_\eta H_0 \sin \beta)^2]/\alpha g_\xi^2 H_C^2.$$

Het resonantieveld H_0 kan uit deze vergelijking worden bepaald door eerst met een numerieke procedure de nulpunten als functie van ψ te berekenen, waarna f uit ψ en tenslotte H_0 uit f volgt. Voor $H_\omega < H_C(T=0)$ en een kleine β worden voor $T < T_2$ twee resonantiemodes gevonden, die voor $\beta \rightarrow 0$ overgaan in de LF mode en, afhankelijk van T , de OR of de SF mode.

d) $H//\xi\xi$ vlak. In dit vlak moet rekening worden gehouden met de "spin-flop", die ook voor $\theta \neq 0$ optreedt, en wel voor velden op de kritische hyperbool

$$H_C(\theta) = H_C / [\cos^2 \theta + \{(g_r/g_\xi)^2 / (1 - H_B^2/H_C^2)\} \sin^2 \theta]^{\frac{1}{2}}. \quad (49)$$

Dit is tevens de uitdrukking voor het resonantieveld van de OR mode in het $\xi\xi$ vlak. Voor veldsterkten $H(\theta) > H_C(\theta)$ is de resonantievoorwaarde van de SF mode

$$\frac{H_0^2 \cos^2 \theta}{H_\omega^2 + \alpha H_C^2} - \frac{H_0^2 (g_r/g_\xi)^2 \sin^2 \theta}{\alpha (H_B^2 - H_C^2) - H_\omega^2} = 1. \quad (50)$$

Voor $H(\theta) < H_C(\theta)$ bestaat één resonantiemode, waarvan de resonantievoorwaarde wordt gegeven door verg. 48 waarin de indices B en C zijn verwisseld.

De resonantiefrequenties zijn eenvoudig uit de gegeven resonantievoorwaarden af te leiden. In fig. 7 zijn deze als functie van het magneetveld geschetst voor $T = 0$, waar volgens de moleculaire-veldtheorie $\alpha = 1$. Hoe het frequentie-magneetveld diagram voor $H//\xi$ verandert bij verhoging van de temperatuur is in fig. 11 van ref. 55 - sub 2 aangegeven. De horizontale lijnen in fig. 7 zijn veldonafhankelijke resonantiemodes welke niet ter sprake zijn gekomen in het overzicht, waarin alleen modes zijn vermeld die met $H_{hf} \propto H$ kunnen worden geïnduceerd. Voor de veldonafhankelijke modes dient $H_{hf} // H$ te zijn.

De orthorombische antiferromagneet onderscheidt zich van de uniaxiale door het niet ontaard zijn van de twee nul-veldmodes. Tengevolge hiervan treedt voor

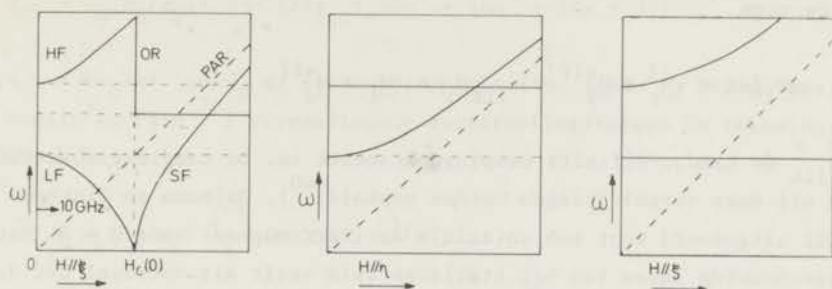


Fig. 7 Frequentie-magneetveld diagrammen voor $T = 0$ van een orthorombische antiferromagneet met voorkeursrichting ξ , tweede voorkeursrichting η en "hard axis" ζ .

$H//\xi$ en $H_{\omega} < H_C(T=0)$ in het (H_0, T) -diagram van een orthorombische antiferromagneet (fig. 6) van T_2 tot T_3 een gebied op, waarin de LF en HF resonanties niet bestaan. Voor een uniaxiale antiferromagneet geldt $T_2 = T_3$.

2.3 Vorm van de antiferromagnetische resonantielijnen

Over de relaxatieprocessen die zich in antiferromagnetische systemen afspelen, is nog maar weinig bekend. De bestaande theorieën betreffen slechts zeer speciale gevallen, zijn veelal met elkaar in tegenspraak en zijn dermate gecompliceerd, dat de consequenties van toegepaste benaderingen moeilijk zijn te overzien. Er is slechts een gering aantal nauwkeurige metingen van de vorm van de antiferromagnetische resonantielijnen beschikbaar. Bovendien zijn deze metingen nauwelijks of niet systematisch als functie van de temperatuur, de microgolffrequentie en de richting van het magneetveld uitgevoerd. De in de laatste jaren sterk gestegen belangstelling voor dynamische processen in antiferromagneten doet echter vermoeden, dat belangrijke nieuwe ontwikkelingen kunnen worden tegemoet gezien.

2.3.1 Fenomenologische theorie

De vorm van de AFMR lijnen kan fenomenologisch worden beschreven door aan de bewegingsvergelijkingen (38) van de totale onderroostermagnetisaties \underline{M}_i dempingstermen toe te voegen. Men heeft vastgesteld⁶²⁾, dat een bruikbare theorie dempingstermen dient te bevatten welke de richtingen van de onder-

roostermagnetisaties naar het instantane effectieve veld, $\underline{H}_i^{\text{eff}}$, doen relaxeren. Hieraan voldoet de Landau-Lifshitz demping. De bewegingsvergelijkingen krijgen hiermee de vorm

$$\frac{d\underline{M}_i}{dt} = \gamma \underline{M}_i \times \underline{H}_i^{\text{eff}} - \alpha_{iLL} \underline{M}_i \times (\underline{M}_i \times \underline{H}_i^{\text{eff}}), \quad (51)$$

waarin α_{iLL} de Landau-Lifshitz dempingsparameter is. De complexe susceptibiliteit kan uit deze vergelijkingen worden bepaald ⁶⁰). Ohlmann en Tinkham ⁶⁶) hebben dit uitgevoerd voor een uniaxiale antiferromagneet voor $H = 0$. Het buiten beschouwing laten van het statische veld heeft als voordeel dat de LF en HF mode samenvallen; de gemeenschappelijke resonantiefrequentie is $\omega_0 = \gamma(2H_E H_A + H_A^2)^{1/2}$. De totale breedte op halve hoogte van de AFMR lijn is nu $\Delta\omega = 2\gamma C(H_E + H_A)$; hierin is $C = M_S \alpha_{LL} / \gamma$, waarbij de Landau-Lifshitz parameter onafhankelijk van het onderrooster is verondersteld. Voor het geval dat $C \ll 1$, wordt voor de AFMR lijn de Lorentzvorm berekend. Omtrent de temperatuurafhankelijkheid van de AFMR lijnbreedte verschaft dit resultaat geen uitsluitel, daar de temperatuurafhankelijkheid van α_{LL} onbekend is.

Johnson en Nethercot ⁶⁷) hebben een ruw model voor de temperatuurafhankelijkheid van de AFMR lijnbreedte gegeven, dat berust op fluctuaties van het effectieve veld. Dit model leidt voor $S = \frac{1}{2}$ tot de formule

$$\Delta H = 2H_A(0) (B_S^{-1}(T/T_N) - B_S(T/T_N)) / z, \quad (52)$$

waarin $H_A(0)$ het anisotropieveld voor $T = 0$ voorstelt, z het aantal naaste burens en B_S de Brillouinfunctie. Douglass en Strandberg ⁶⁸) hebben er op gewezen, dat deze formule voor de h alve breedte op halve hoogte van de AFMR lijn geldt en dat het 10/3 effect nog in rekening gebracht dient te worden wanneer $\omega_0 \ll \omega_e$.

2.3.2 Microscopische theorie

Bij microscopische beschrijvingen van de antiferromagnetische lijnbreedte wordt gebruik gemaakt van de spin-golftheorie, zoals die bij ferromagnetische resonantie wordt toegepast.

De interactie van de uniforme precessie van de onderroostermagnetisaties ($k = 0$ magnon) met de $k \neq 0$ spin-golven is, op basis van vier-magnon verstrooiingsprocessen, theoretisch bestudeerd door Urushadze ⁶⁹), Genkin en Fain ⁷⁰), Tani ⁷¹), Tomita en Tanaka ⁷²), Kawasaki ⁷³) en Harris ⁷⁴). De resultaten lopen sterk uiteen. Voor $H = 0$ en een uniaxiale antiferromagneet berekenen

Genkin en Fain ⁷⁰⁾ als spin-spinrelaxatietijd voor $kT \ll h\omega_0$

$$\tau^{-1} = \omega_0 (H_A/H_E)^2 \frac{e^{-x}}{x} (16x^4 + 30x^3 + 46x^2 + 54x + 37) , \quad (53)$$

waarin $x = h\omega_0/kT$ en ω_0 de resonantiefrequentie. Tani ⁷¹⁾ brengt een tweetal door Genkin en Fain ⁷⁰⁾ verwaarloosde verstrooiingstermen in rekening en vindt voor $kT \ll h\omega_0$

$$\tau^{-1} = \omega_0 (H_A/H_E) \frac{e^{-x}}{x} (0,00075 z^3/S^2) , \quad (54)$$

waarin z het aantal naaste burens is. Voor MnF_2 levert de laatste formule een lijnbreedte $\Delta H = 2/\gamma\tau$ van 5 G bij 6 K, in plaats van 160 G volgens formule 53. Harris ⁷⁴⁾ daarentegen leidt af (ook voor $kT \ll h\omega_0$)

$$\tau^{-1} = \omega_0 (H_A/H_E) \frac{e^{-x}}{x^2} (\omega_0/\omega_E)^2 16/\pi^4 S^2 , \quad (55)$$

waarin $\omega_E = 2JzS$. Voor hogere temperaturen ($kT \gg h\omega_0$) is de lijnbreedte volgens Kawasaki en Tani evenredig met T^2 , volgens Urushadze met T en volgens Harris met T^3 .

Uit de in bovenstaande theorieën gegeven temperatuurafhankelijkheid van de AFMR lijnbreedte zou voor $T = 0$ een lijnbreedte nul volgen. Extrapolatie van meetresultaten laat doorgaans een eindige lijnbreedte bij $T = 0$ zien. Naar analogie van ferromagnetische relaxatieprocessen hebben Loudon en Pincus ⁷⁵⁾ het effect van dipolaire interacties in antiferromagneten bij $T = 0$ beschouwd, en hebben laten zien dat kristallografische onzuiverheden d.m.v. twee-magnon processen tot een eindige lijnbreedte kunnen leiden.

Er bestaan geen theoretische beschouwingen aangaande de relaxatiemechanismen nabij het spin-flopveld H_C . Wel zijn enige lijnbreedte- en relaxatietijdmetingen uitgevoerd. We noemen de relaxatiemetingen van Naiman en Lawrence ⁷⁷⁾ en de lijnbreedtemetingen van Gerritsen ⁵⁹⁾.

HOOFDSTUK 3

METING VAN DE ABSORPTIE

3.1 *Principes van de meting van de complexe susceptibiliteit*

Electronspinresonantie kan worden waargenomen met een microgolfspectrometer. Het hart van de spectrometer is de trilholte. De resonantiefrequentie ω_0 van de trilholte legt de frequentie van de spectrometer vast. In een trilholte treden sterkere hoogfrequentvelden op dan in een gewone golfpijp. Door het te onderzoeken preparaat in een trilholte te plaatsen, en wel in een gebied waar het hoogfrequente magnetische veld H_1 maximaal is, kan een optimale absorptie van energie worden verkregen. Deze absorptie is immers, zie (3), evenredig met H_1^2 .

De impedantie van een trilholte die uit een aan een kant kortgesloten golfpijp bestaat, is equivalent met die van een RCL-serieschakeling (fig. 8)

$$Z = R + j(\omega L - 1/\omega C) = R(1 + j\delta) \quad (56)$$

met $\delta = Q_0(\omega/\omega_0 - \omega_0/\omega)$, waarin $\omega_0 = 1/(LC)^{1/2}$ de resonantiefrequentie is en $Q_0 = \omega_0 L/R$ de onbelaste kwaliteitsfactor ⁷⁸). Q_0 is gedefinieerd als ω_0 maal het quotiënt van de in de trilholte opgeslagen energie E_c en het in de wanden van de trilholte gedissipeerde vermogen. Nabij de resonantiefrequentie geldt

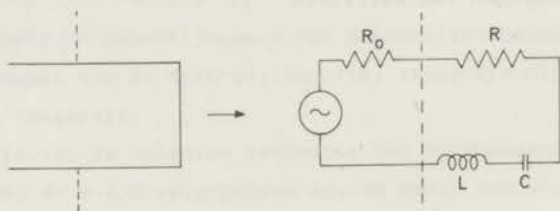


Fig. 8 *Vervangingsschema van een rechtstreeks gekoppelde trilholte.*

$$\delta \approx 2Q_0(\omega - \omega_0)/\omega_0.$$

De aanwezigheid in de trilholte van een magnetisch preparaat met permeabiliteit $\mu_r = 4\pi(\chi' - j\chi'') + 1$ kan worden beschreven als een verandering van de zelfinductie L in

$$L[(1 - \eta) + \eta(1 + 4\pi\chi' - j4\pi\chi'')] , \quad (57)$$

waarin de vulfactor η gedefinieerd is als

$$\eta = \int_{V_s} H_1^2 dV_s / \int_{V_c} H_1^2 dV_c . \quad (58)$$

V_s is het volume van het preparaat en V_c dat van de trilholte. De impedantie van de trilholte met preparaat is nu equivalent met

$$Z = (R + 4\pi\eta\chi''\omega L) + j(R\delta + 4\pi\eta\chi'\omega L) . \quad (59)$$

Magnetische resonantie manifesteert zich nu als een verlaging van de onbelaste kwaliteitsfactor van de trilholte. Een eenvoudige berekening geeft

$$\Delta(1/Q_0) = 4\pi\eta\chi'' \quad (60)$$

en voor de verandering van de resonantiefrequentie van de lege trilholte

$$\Delta\omega_0 = -2\pi\eta\chi'\omega_0 . \quad (61)$$

Hierbij is verondersteld dat $4\pi\eta\chi' \ll 1$.

Door de koppeling van de trilholte met de microgolfschakeling treedt energieverlies op. Een maat hiervoor is de uitwendige kwaliteitsfactor Q_r , gedefinieerd als ω_0 maal het quotiënt van E_c en het buiten de koppeling gedissipeerde vermogen; $\beta = Q_0/Q_r$ heet de koppelingsfactor. Als $\beta = 1$ is de trilholte kritisch gekoppeld ofwel aangepast aan de karakteristieke impedantie $Z_0 (= 1/Y_0)$ van de golfpijp; de reflectiecoëfficiënt (63) is dan nul. Voor de in fig. 8 gegeven trilholte, die rechtstreeks aan de golfpijp is gekoppeld, geldt $\beta = Q_0/Q_r = R_0/R$. Deze trilholte kan niet worden aangepast, omdat de karakteristieke weerstand $R_0 \gg R$. Aanpassing kan wel worden verkregen door bijvoorbeeld een inductieve iris als koppeling te gebruiken (fig. 9). De admittantie $-jB'$ van de iris is gelijk aan $-j/\omega L'$. De iris gedraagt zich bij benadering als een transformator met transformatieverhouding $b' = B'Z_0$ (zie

bijv. ref. 79). De koppelingsfactor is nu $\beta = R_0/Rb'^2$. Door de iris te diafragmeren kan β op de gewenste waarde worden ingesteld. In fig. 9 is getoond hoe

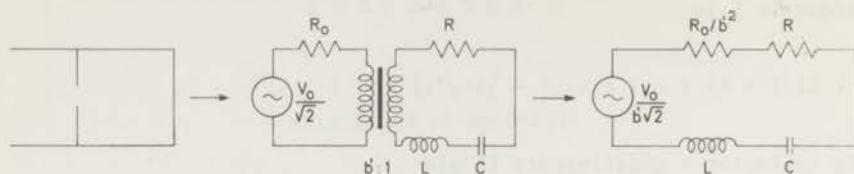


Fig. 9 Vervangingschema's van een reflectietrilholte met iriskoppeling.

het vervangingschema waarin de transformator voorkomt, verder kan worden vereenvoudigd.

De admittantie Y van een trilholte met iriskoppeling voor frequenties ω in de buurt van de resonantiefrequentie ω_0 wordt gegeven door ⁸⁰⁾

$$Y/Y_0 = 1/\beta + j\delta \quad (62)$$

De spanningsreflectiecoëfficiënt Γ , gedefinieerd als de verhouding van de amplituden van de door een admittantie Y gereflecteerde en de er op vallende microgolven, en gelijk aan ⁸⁰⁾

$$\Gamma = (1 - Y/Y_0)/(1 + Y/Y_0) \quad (63)$$

is voor deze trilholte met magnetisch preparaat

$$\Gamma_c = -2\pi\eta\chi''Q_0 - j(\delta/2 + 2\pi\eta\chi'Q_0) \quad (64)$$

Hierbij is aangenomen, dat $|\Gamma_c| \ll 1$ en dat de trilholte buiten resonantie (waar $\chi' = \chi'' = 0$) kritisch is gekoppeld, d.w.z. dat voor $\chi = 0$ de reflectiecoëfficiënt Γ_c ook gelijk is aan nul.

In fig. 10 is het principeschema gegeven van een microgolfspectrometer waarmede de absorptie χ'' of de dispersie χ' kan worden gemeten. Het klystron zendt, meestal via een isolator en een variabele verzwakker, microgolven met frequentie ω en amplitude V_0 naar de "magic T". Deze dirigeert de ene helft van de energie naar de trilholte en de andere helft naar de belasting Z_b in de balansarm b. Uiteindelijk komt de helft van de energie die door de trilholte

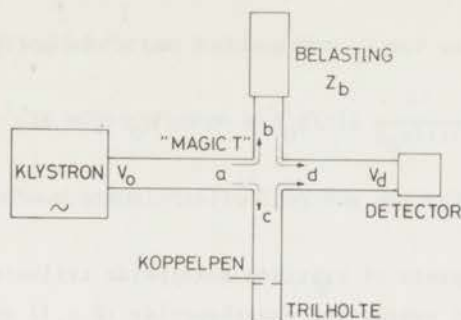


Fig. 10 *Principeschema van de microgolfspectrometer voor de bepaling van χ' en χ'' .*

en de belasting wordt gereflecteerd, bij de detector terecht. Aannemende, dat het klystron op de resonantiefrequentie van de trilholte zonder preparaat blijft afgestemd (d.w.z. $\delta = 0$), is de amplitude van de microgolven die de detector bereiken

$$V_d = V_0(\Gamma_c - \Gamma_b)/2 =$$

$$= -V_0[2\pi n\chi''Q_0 + \text{Re}\Gamma_b + j(2\pi n\chi'Q_0 + \text{Im}\Gamma_b)]/2 \quad (65)$$

Hierbij zijn de in fig. 10 gegeven golfpijpen die de microgolfcomponenten met elkaar verbinden, buiten beschouwing gelaten. Door de belasting Z_b op de juiste wijze in te stellen, kan met deze spectrometer òf de absorptie òf de dispersie worden gemeten. Meting van alleen de absorptie kan geschieden met een spectrometer waarvan de frequentie van het klystron op die van de trilholte is gestabiliseerd, zodat de verstemming van de trilholte ten gevolge van χ' voortdurend ongedaan wordt gemaakt, en waarvan de belasting Z_b als een "matched load" is uitgevoerd, zodat $\Gamma_b = 0$. De impedantie van de trilholte (62) is dan

$$Z = \beta Z_0 \quad (66)$$

en de reflectiecoëfficiënt van de trilholte wordt gegeven door

$$\Gamma_c = (\beta - 1)/(\beta + 1) \quad (67)$$

Een kleine verandering van Γ_c ten gevolge van χ'' is gelijk aan

$$\Delta\Gamma_c = \frac{\partial\Gamma_c}{\partial\beta} \frac{\partial\beta}{\partial(1/Q_0)} \Delta(1/Q_0) = -8\pi n\chi'' Q_0 \beta(\beta + 1)^{-2} \quad (68)$$

3.2 Optimale koppeling van een reflectietrilholte

Naast een aangepaste of kritisch gekoppelde trilholte ($\beta = 1$), moet onderscheid worden gemaakt tussen een onderkoppelde ($\beta < 1$) en een overkoppelde trilholte ($\beta > 1$). In fig. 10 is vlak boven de opening van de trilholte een koppelpen aangegeven. Hiermede kan β worden ingesteld. De grootte van het gedetecteerde absorptiesignaal is een functie van β . De waarde van β waarvoor het absorptiesignaal maximaal is, hangt van de karakteristiek van de detector af. Beschouw als detector een kristaldiode. Deze halfgeleider, waarin het microgolfvermogen P_d ($\propto V_d^2$) in een gelijkspanning V_u wordt omgezet, is bij geringe vermogens, $P_d < 10^{-5}$ W, als een kwadratische detector op te vatten ($V_u \propto V_d^2$) en bij grotere vermogens, $P_d > 10^{-4}$ W, als een lineaire detector ($V_u \propto V_d$). We zullen voor deze twee gevallen de optimale koppeling van de trilholte berekenen aan de hand van de schakeling in fig. 10, waarin de balansarm b door een "matched load" is afgesloten.

a) *Kwadratische detector.* De uitgangsspanning van een kwadratische detector is evenredig met V_d^2 , zodat we voor de berekening van een optimale koppeling het microgolfvermogen moeten beschouwen. Noem het door de trilholte gereflecteerde microgolfvermogen P_r . Hiervan bereikt $P_d = P_r/2$ de detector. Als P_0 het in arm a van de spectrometer beschikbare vermogen is, geldt

$$P_d = |\Gamma_c|^2 P_0 / 4 \quad (69)$$

Voor een kleine verandering van P_d ten gevolge van het optreden van absorptie is

$$\Delta P_d = \frac{\partial P_d}{\partial |\Gamma_c|} \Delta |\Gamma_c| \quad (70)$$

Nu is $|\Gamma_c| = \pm \Gamma_c$, waarbij het plusteken voor $\beta > 1$ en het minteken voor $\beta < 1$ geldt, zodat

$$\Delta P_d = \pm \frac{1}{2} P_0 \Gamma_c (\pm \Delta \Gamma_c) \quad (71)$$

Hieruit volgt, dat voor willekeurige β (zie (68))

$$\Delta P_d = -P_0 (4\pi\eta\chi''Q_0) \beta(\beta - 1)(\beta + 1)^{-3} \quad (72)$$

Deze uitdrukking is maximaal voor

$$\beta = 2 \pm \sqrt{3} \quad (73)$$

Voor deze β is de verandering in P_d ten opzichte van het in arm c ingestraalde vermogen

$$\frac{\Delta P_d}{P_0/2} = \pm 0,772 \pi\eta\chi''Q_0 \quad (74)$$

Het plusteken geldt voor een onderkoppelde trilholte.

b) *Lineaire detector*. De uitgangsspanning van een lineaire detector is evenredig met

$$V_d = |\Gamma_c| V_0/2 \quad (75)$$

Absorptie geeft aanleiding tot een verandering van V_d gelijk aan

$$\Delta V_d = \frac{V_0}{2} \frac{\partial |\Gamma_c|}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial (1/Q_0)} \Delta(1/Q_0) = \pm \frac{V_0}{2} \Delta \Gamma_c \quad (76)$$

Uitwerking met behulp van (68) geeft

$$\Delta V_d = \pm V_0 (4\pi\eta\chi''Q_0) \beta(\beta + 1)^{-2} \quad (77)$$

waarin het plusteken voor $\beta < 1$ en het minteken voor $\beta > 1$ geldt.

De verandering van de detectorspanning is maximaal voor $\beta = 1$, d.w.z. voor een aangepaste trilholte. Nu is ΔV_d ten opzichte van de amplitude van de microgolven die in arm c van de spectrometer worden ingestraald, gelijk aan

$$\frac{\Delta V_d}{V_0/\sqrt{2}} = \pm \sqrt{2} \pi\eta\chi''Q_0 \quad (78)$$

In de praktijk wordt β meestal net iets kleiner dan 1 gekozen. Men dient voor-

zichtig te zijn met het gebruik van een overkoppelde trilholte, omdat bij voldoende grote absorptie de uitgangsspanning van teken kan veranderen.

3.3 Ruis en gevoeligheid

Theoretisch wordt de gevoeligheid van een ESR spectrometer begrensd door thermische fluctuaties in het microgolfvermogen (Johnson ruis). De minimale waarde (signaal-ruisverhouding = 1) van de absorptie die met een spectrometer met reflectietrilholte en lineaire detector kan worden waargenomen is dientengevolge ⁷⁹⁾

$$\chi''_{\min} = \frac{1}{\pi n Q_0} \left(\frac{kT\Delta\nu}{2P_0} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (79)$$

waarin $\Delta\nu$ de bandbreedte is en T de temperatuur van de detector.

In de praktijk is de waarde van dit minimum veel hoger, omdat in een spectrometer ook andere ruisbronnen aanwezig zijn. Voor een willekeurige spectrometer met kristaldetectie wordt het ruisvermogen aan de uitgang van het detectiesysteem gegeven door ⁷⁹⁾

$$P_{\text{ruis}} = (N_m/L + F_a + t - 1)kT\Delta\nu. \quad (80)$$

Hierin betreft N_m de ruis die in het microgolfvermogen aan de ingang van de detector aanwezig is. L en t hebben betrekking op het detectiekristal: L is het conversieverlies en t een dimensieloos getal, dat de ruistemperatuur wordt genoemd. F_a is het ruisgetal van de versterker die zich achter het kristal bevindt. Voor een praktische spectrometer is nu de minimaal detecteerbare absorptie

$$\chi''_{\text{det}} = \chi''_{\min} [N_m + L(F_a + t - 1)]^{\frac{1}{2}}. \quad (81)$$

Het quotiënt $\chi''_{\text{det}}/\chi''_{\min}$ is een maat voor de gevoeligheid van een ESR spectrometer.

De ruisbandbreedte $\Delta\nu$ kan effectief worden gereduceerd door het statische magneetveld te moduleren en het absorptiesignaal fasegevoelig te detecteren.

De ruisterm N_m bevat als belangrijke bijdrage de klystronruis die als modulatie van de microgolffrequentie verschijnt. Deze klystronruis kan worden beperkt door een goede stabilisatie van de voedingsspanningen van het klystron (met name de reflectorspanning), door de klystronfrequentie op een referentiefrequentie (bijv. die van de trilholte) vast te pinnen, door de temperatuur van

het klystron constant te houden en mechanische trillingen van het klystron te voorkomen.

De "excess-ruis" van een kristaldetector, $(t - 1)kT\Delta\nu$, is omgekeerd evenredig met de frequentie van het uitgangssignaal van het kristal. Deze bijdrage tot de ruis kan worden verkleind door superheterodyne detectie bij 30 MHz toe te passen. In geval van homodyne detectie dient men de frequentie van de magnetveldmodulatie hoog, d.w.z. in de orde van 100 kHz, te kiezen.

De gevoeligheid van verschillende ESR spectrometers en detectiesystemen is uitvoerig onderzocht ⁴⁸). Voor het detecteren van vermogens beneden 10^{-6} W verdient een superheterodyne spectrometer de voorkeur boven een homodyne detectiemethode.

H O O F D S T U K 4

DE GEBOUWDE SPECTROMETERS

4.1 Inleiding

Bij het onderzoek in het Kamerlingh Onnes Laboratorium naar magnetische verschijnselen bestond destijds de behoefte aan een ESR spectrometer waarmee bij lage temperaturen paramagnetische absorptie in eenkristallen zou kunnen worden onderzocht. Er was met name interesse voor de mogelijkheid om spin-hamiltoniaanparameters te meten en de oriëntatie van de magnetische assen ten opzichte van de kristallografische assen te bepalen. Dit is de aanleiding geweest tot de bouw van een eenvoudige ESR spectrometer: de hierna te beschrijven homodyne X-band spectrometer. Omdat de meting van de positie van resonantielijnen het voornaamste doel zou zijn, behoefde de gevoeligheid van deze spectrometer niet zo groot te zijn. Daarom kon worden volstaan met een homodyne type voorzien van 30 Hz fasegevoelige detectie van het signaal en stabilisatie van de microgolffrequentie op de meettrilholte met behulp van een 10 kHz AFC ("automatic frequency control"). Wanneer de magneet ten opzichte van de trilholte moet kunnen draaien, geeft het gebruik van hoogfrequente veldmodulatie technische complicaties⁴⁸). De laagfrequent (30 Hz) modulatiespoelen kunnen eenvoudig om de poolkernen van de magneet worden gemonteerd. Het dispersiesignaal wordt door de 10 kHz AFC weggeregeld. De keuze tussen de twee gangbare typen trilholtes is voor een 3 cm ESR spectrometer die bij lage temperaturen moet functioneren, niet moeilijk. De reflectietrilholte verdient de voorkeur boven de transmissietrilholte, omdat de eerstgenoemde minder ruimte in beslag neemt.

De homodyne spectrometer is na verloop van tijd omgebouwd tot een superheterodyne spectrometer. Dit vergde een aanzienlijke uitbreiding van de apparatuur, maar leverde een aantal belangrijke voordelen op:

- 1) Het vermogen dat in de superheterodyne spectrometer de trilholte binnenkomt, kan ongeveer 30 dB lager worden gemaakt dan bij de homodyne spectrometer. Hierdoor is het mogelijk in preparaten met een relatief grote spin-rooster-

relaxatietijd de vorm van de resonantielij n te meten zonder dat het ingestraalde vermogen verzadiging veroorzaakt.

2) De gevoeligheid van de superheterodyne spectrometer is ongeveer 100 x zo groot als die van de homodyne spectrometer. Dit is van belang voor het waarnemen van weinig intensieve resonantielij nen, zoals die bijv. in de buurt van de Néeltemperatuur kunnen voorkomen. Een grote gevoeligheid is vereist voor de meting van de vorm van de resonantielij n, omdat alleen voor kleine veranderingen van het door de trilholte gereflecteerde vermogen het gedetecteerde signaal evenredig is met de absorptie χ'' (zie ref. 8) voor een kwantitatieve beschouwing).

3) Met een superheterodyne spectrometer kan behalve de afgeleide van de absorptie $d\chi''/dH$, ook χ'' zelf zichtbaar worden gemaakt. Deze mogelijkheid is zowel van belang voor een gemakkelijke bepaling van de vorm en de breedte van een resonantielij n, als voor de detectie van zeer brede lijnen.

4.2 De trilholte

Als trilholte is een rechthoekige reflectietrilholte gekozen die in een transversaal elektrische trillingswijze, de TE_{102} modus, werkt. Dit type

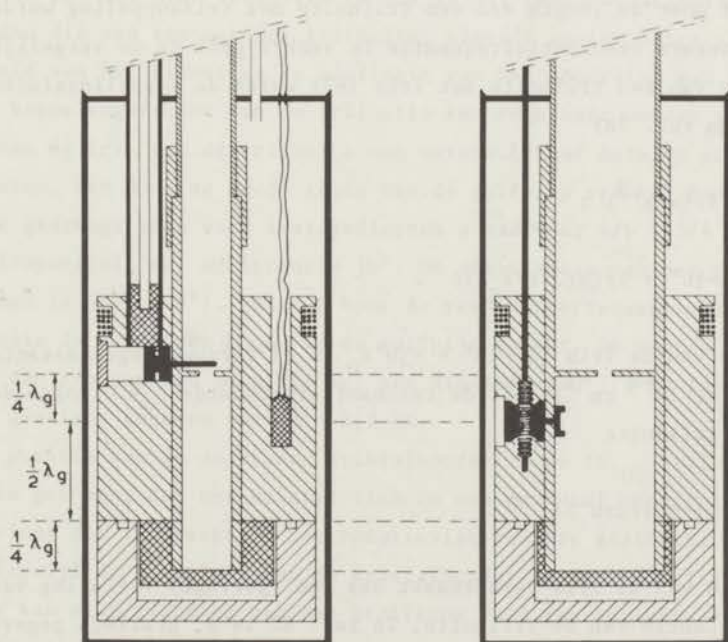


Fig. 11 Twee doorsneden van de rechthoekige TE_{102} reflectietrilholte.

trilholte beschikt over een gunstige plaats voor een draaibare kristalhouder. Bovendien zijn de afmetingen van deze trilholte zodanig, dat het aanbrengen van zowel de mechanismen voor de rotatie van de kristalhouder en de verplaatsing van de koppellen als de voorzieningen voor de regeling van de temperatuur mogelijk is, zonder dat de afmetingen van het totale systeem te groot worden voor gebruik bij lage temperatuur. Voorts is de kwaliteitsfactor van deze trilholte voldoende hoog voor het bereiken van een redelijke gevoeligheid van de spectrometer en een effectieve stabilisatie van het klystron op de trilholte.

a) *Het ontwerp van de trilholte.* De trilholte kan het eenvoudigst uit een stuk golfpijp worden geconstrueerd, dat aan een kant wordt kortgesloten en aan de andere kant van een iris wordt voorzien. Noem de inwendige afmetingen van de golfpijp a en b , met $a > b$, de lengte van de trilholte l , en de diameter van het irisdiaphragma d . De resonantiefrequentie ω of resonantiegolflengte λ van een TE_{10n} trilholte zonder iris is nu bepaald door $l = n\lambda_g/2$, waarin

$$\lambda_g = \lambda / (1 - \lambda^2/4a^2)^{1/2} \quad (82)$$

de golflengte in de golfpijp is.

Hoe groot moet de lengte van een trilholte met iriskoppeling worden gekozen om een zekere resonantiefrequentie te verkrijgen? In de vergelijking voor de admittantie van een trilholte met iris (62) wordt de koppelingsfactor (zie § 7.10 van ref. 78)

$$\beta = 1/(\alpha l b'^2) ; \quad (83)$$

voorts is

$$\delta = -(b' + 1/\operatorname{tg}(2\pi l/\lambda_g))\beta . \quad (84)$$

De admittantie van de iris is $-jB' = -jb'Y_0$ en de verzwakkingsconstante van de golfpijp is α ($\approx 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Uit de resonantievoorwaarde $\delta = 0$ volgt de lengte van een TE_{102} trilholte

$$l = (1 - 1/2\pi b')\lambda_g . \quad (85)$$

De aanwezigheid van de iris veroorzaakt dus een (geringe) verlaging van de resonantiefrequentie van de trilholte. In ref. 82 is b' grafisch gegeven als functie van d en λ . Voor $30 < b' < 80$ kan hieruit worden afgeleid, dat

$$\log b' = d(0,482\lambda - 4,57) + 0,068\lambda + 2,90 \quad (86)$$

Voor een gegeven koppelingsfactor is nu de lengte van de trilholte precies te berekenen. In de praktijk is het echter voldoende om b' te benaderen als $b' \approx (\alpha\beta\lambda_g)^{-1/2}$. Verg. 85 geeft dan de lengte van de trilholte en verg. 86 de diameter van het irisdiafragma.

De onbelaste kwaliteitsfactor van een rechthoekige TE_{102} trilholte met afmetingen a , b en l en resonantiegolflengte λ is ⁸²⁾

$$Q_0 = \frac{\lambda}{\delta_s} \frac{abl}{2} \frac{(1/a^2 + 4/l^2)^{3/2}}{l(a+2b)/a^2 + 4a(l+2b)/l^2} \quad (87)$$

waarin δ_s de skindiepte is. Omdat δ_s^2 evenredig is met de specifieke weerstand ρ , zal verlaging van de temperatuur van de trilholte een grotere Q_0 geven. Uit gegevens betreffende de specifieke weerstand ^{83,84,85)} is het volgende af te leiden: voor een messing trilholte is $Q_0(300 \text{ K}):Q_0(70 \text{ K}):Q_0(20 \text{ K}) = 1:1,25:1,33$, terwijl voor een trilholte van 99,999% zuiver zilver $Q_0(300 \text{ K}):Q_0(70 \text{ K}) = 1:3,6$; bij kamertemperatuur is $Q_0(\text{zilver}):Q_0(\text{messing}) = 1,9:1$. De kwaliteitsfactor van een zilveren trilholte is ook in het temperatuurgebied van helium groter dan die van een messing trilholte; hoevéél groter hangt sterk af van de zuiverheid van het zilver en de kwaliteit van het oppervlak van de trilholte.

De koppelingsfactor van de trilholte kan regelbaar worden gemaakt door vlak boven de iris van de trilholte een verschuifbaar metalen pennetje te construeren, dat door de brede zijde van de golfpijp steekt. Een dergelijk pennetje gedraagt zich voor insteekdiepten s waarvoor $s/b < 3/4$ als een parallelcapaciteit met admittantie $j b''$. De admittantie van het pennetje en de iris samen is $j(b'' - b')$, zodat β voor de resonantiefrequentie (verg. 83) groter is naarmate de koppelpendieper in de golfpijp steekt. De waarde van b'' als functie van s/b van een pennetje met een diameter van 1,3 mm is in § 6.6 van ref. 78 grafisch gegeven voor $\lambda = 3,2 \text{ cm}$.

De positie van de draaibare kristalhouder in de TE_{102} trilholte (zie fig. 11) is zo gekozen, dat het kristal zich in een maximaal hoogfrequent magnetisch veld bevindt dat loodrecht op het rotatievlak van het statische magneetveld staat, terwijl de rotatieas van de kristalhouder in dat vlak ligt. In deze situatie kan elke richting van het statische veld ten opzichte van het kristal worden ingesteld, terwijl het hoogfrequente veld loodrecht op het statische veld blijft staan. Om een en ander mogelijk te maken, bevindt de kristalhouder zich

op driekwart van de hoogte van de trilholte tegen de smalle wand. De houder is geconstrueerd uit "Rexolite 1422", een diëlectrisch materiaal dat de voorkeur geniet ten opzichte van het veelvuldig gebruikte teflon, omdat het een kleinere verliesfactor heeft en minder flexibel is. Vooral dit laatste is van belang, omdat de diameter van het asje van de kristalhouder zo klein mogelijk moet zijn, opdat het veldlijnenpatroon in de trilholte zo weinig mogelijk wordt verstoord door het gat in de wand waardoor het asje in de trilholte steekt.

Om de kristalhouder te kunnen bereiken, kan het onderste gedeelte van de trilholte, dat een lengte van $\lambda/4$ heeft, worden verwijderd. De houder kan daarna eenvoudig worden losgeschroefd uit het rotatiemechanisme, zodat de montage van kristallen buiten de trilholte plaats kan vinden. Omdat de stromen in de trilholtewand (zie bijv. fig. 4.6 in ref. 48) op éénkwart (en driekwart) van de hoogte van een TE_{102} trilholte parallel lopen met de bodem van de trilholte, kan deze trilholte op de genoemde hoogte(n) zonder verstoring van het veldlijnenpatroon worden gesplitst.

b) *De constructie van de trilholte.* Fig. 11 toont twee doorsneden van de gebouwde TE_{102} reflectietrilholte. Duidelijkheidshalve zijn vele details weggelaten; het geheel is in werkelijkheid uit ongeveer zestig onderdelen samengesteld.

De trilholte is geconstrueerd uit een stuk messing golfpijp standaardtype RG-52/U voor een golflengte van 3 cm, dat de inwendige maten $a \times b = 2,286 \times 1,106$ cm heeft. De lengte van de verzilverde trilholte, λ , is 4,314 cm. De dikte van de zilverlaag is 20 micron. De golfpijp is in een cilindervormig blok messing met een uitwendige diameter van 45 mm gesoldeerd. Hierin zijn de koppelpen, het rotatiemechanisme van de kristalhouder en de iris opgenomen. De dikte van de iris is 0,5 mm en de diameter van het koppelgat 4,0 mm. Het blok messing bevat voorts een thermometer, terwijl in een sleuf rondom de bovenzijde van het blok een stookdraad is opgeborgen. De as van de koppelpen bevindt zich 1,5 mm boven de iris. De insteekdiepte s van de koppelpen, die een diameter van 1,0 mm heeft, kan van 4 tot 8 mm worden gevarieerd. Dit kan ook tijdens een meting gebeuren, daar de koppelpen vanaf de cryostaatkap te bedienen is. De rotatie van de kristalhouder geschiedt met een wormwieloverbrenging (1:36). De diameter van de as van de houder is 1,0 mm. De kristalhouder in de trilholte, ook wel kristaltafeltje genoemd, bestaat uit een schijf met een opstaande rand. De dikte van de schijf is 0,5 mm, de diameter 4,8 mm; de rand is 1 mm hoog en 0,4 mm breed. De preparaten worden op de kristalhouder vastgeplakt met siliconenvet (Dow Corning high vacuum grease). De trilholte

heeft een dubbele bodem. De binnenste bodem is ten opzichte van het bovenste deel van de trilholte met twee paspennen georiënteerd en met twee bouten gefixeerd. De buitenste bodem dient als vacuümafsluiting. Tussen deze bodem en het bovenste deel van de trilholte wordt daartoe een indiumring gelegd, die met behulp van een tiental bouten wordt aangedrukt. Om de trilholte kan, zoals in fig. 11 is aangegeven, een roestvrij stalen stookbus worden gemonteerd met een uitwendige diameter van 51 mm. De bus wordt met woodsmetaal aan de stookbusdeksel gesoldeerd en kan vacuüm worden gepompt. In de deksel bevindt zich een kwartspareel met platinadraden voor de doorvoer van de aansluitingen van de thermometer en de trilholtestookdraad. De stookbus wordt alleen gebruikt voor het instellen van temperaturen die niet door rechtstreeks contact van de trilholte met een koelvloeistof zijn te bereiken, zoals in het gebied tussen 4,7 en 14 K. De trilholte is via een dunwandige roestvrij stalen golfpijp met de microgolfapparatuur buiten de cryostaat verbonden. Deze pijp is boven de cryostaatkap van een pompaansluiting voorzien en met een "microwave window" reflectievrij en vacuümdicht afgesloten. De overgang van de roestvrij stalen golfpijp naar de messing golfpijp van de trilholte is in fig. 11 geschetst. Ten behoeve van de aflezing van de stand van de kristalhouder is boven de cryostaat een wormwielmechanisme aangebracht, dat identiek is aan dat waarin de kristalhouder is gemonteerd. De wormschroeven van beide systemen zijn op dezelfde as bevestigd. De stand van de kristalhouder kan met een nauwkeurigheid van $0,1^{\circ}$ worden afgelezen. De totale constructie van de trilholte met toevoerpijpen e.d. is tamelijk ingewikkeld. De oorzaak hiervan is, dat dit geheel zowel vacuümdicht als uitneembaar moet zijn. Vacuümdicht, omdat het toelaten van koelvloeistof in de trilholte het signaal zou verstoren (kookbellen, niveaudaling) en het toepassen van de stookmethode onmogelijk zou maken, en omdat de resonantiefrequentie van de trilholte bij gebruik van verschillende koelvloeistoffen te veel zou veranderen. Uitneembaar, omdat het preparaat moet kunnen worden verwisseld en omdat af en toe reiniging en afstelling van de beweegbare delen van de trilholte noodzakelijk is.

c) *De eigenschappen van de trilholte.* De resonantiefrequentie van de gebouwde trilholte is bij kamertemperatuur 9,56 GHz. Dit is in overeenstemming met de berekende frequentie van 9,55 GHz. Bij 77, 20 en 4 K is de gemeten resonantiefrequentie binnen de meetnauwkeurigheid van de golfmeter, 10 MHz, gelijk aan 9,60 GHz. Al deze waarden betreffen een geëvacueerde trilholte.

Meting van de onbelaste kwaliteitsfactor van de verzilverde trilholte, volgens een in ref. 86 beschreven methode, leverde bij 77 K een $Q_0 = 11 \times 10^3$.

De theoretische waarde van Q_0 volgt uit formule 87, die voor de gebouwde trilholte kan worden vereenvoudigd tot $Q_0 = 0,605/\delta_s$. Substitutie van de skindiepte δ_s van zilver of messing ⁷⁸⁾ geeft als theoretische waarden $Q_0 = 9,3 \times 10^3$ voor een zilveren en $Q_0 = 4,7 \times 10^3$ voor een messing trilholte bij kamertemperatuur. De gemeten kwaliteitsfactor van de verzilverde trilholte bij 77 K blijkt nu een factor 3 kleiner te zijn dan voor het in a) genoemde zuivere zilver wordt berekend, maar is een factor 2 groter dan de theoretische waarde voor een messing trilholte.

Voor een preparaat dat zich op de kristalhouder bevindt, is uit verg. 58 en de waarde van het hoogfrequentveld in de TE_{102} mode trilholte ⁸⁷⁾ de vulfactor η af te leiden:

$$\eta = \frac{l^2}{a^2 + l^2/4} \frac{V_s}{V_c} \quad (88)$$

Deze formule geldt alleen voor een preparaat dat zich in een homogeen hoogfrequentveld bevindt, d.w.z. een klein preparaat. De vulfactor η van de gebouwde trilholte heeft de waarde $0,19 V_s$, waarin V_s het volume van het preparaat in cm^3 is.

De fout in de oriëntatie van de kristalhouder ten opzichte van de trilholte, waarvan afwijkingen in de constructie van de kristalhouder en het rotatiemechanisme de oorzaak kunnen zijn, bedraagt ten hoogste $0,5^\circ$. Dit is geconcludeerd uit metingen bij heliumtemperatuur van de hoekafhankelijkheid van de zeer anisotrope g waarde van ceriummagnesiumnitraat. Naast de sterke anisotropie van de g waarde, $g_{//} \approx 0$ en $g_{\perp} = 1,84$, heeft dit zout ook een geschikte, d.w.z. niet te grote, lijnbreedte: 118 G voor de g_{\perp} richting ⁸⁸⁾.

4.3 De homodyne spectrometer

De homodyne ESR spectrometer is in fig. 12 schematisch weergegeven. De voor de detectie van de absorptie onbelangrijke randapparatuur is in de figuur weggelaten. Voor de beschrijving van de spectrometer is het nuttig om de spectrometer te splitsen in het microgolfgedeelte, de 10 kHz AFC en het detectiesysteem.

a) *Het microgolfgedeelte.* Een Varian VA203B/6975 reflexklystron (SO) zendt microgolffenergie via een isolator (a), een variabele en gecalibreerde Hewlett Packard X382A verzwakker (b) en een gecalibreerde Philips golfmeter PP4300X (c) naar de richtkoppeling (d). Deze koppelt met een verzwakking van 10 dB de

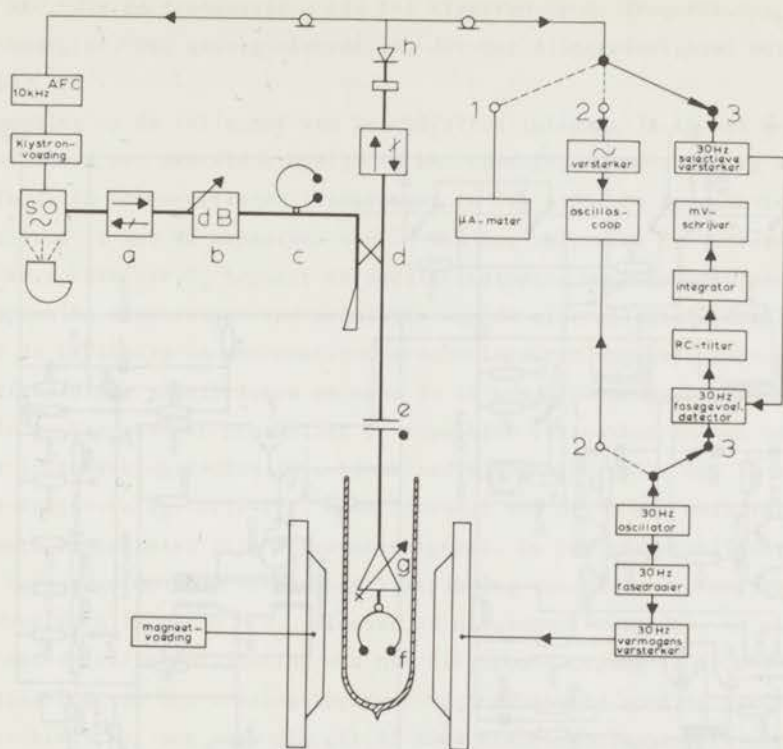


Fig. 12 Schema van de homodyne ESR spectrometer.

energie door het "microwave window" (e) naar de trilholte (f) met koppelpen (g). De door de trilholte gereflecteerde energie bereikt via de richtkoppeling en een isolator een kristalhouder waarin zich een Microwave Associates MA408B kristaldiode (h) bevindt. Om de levensduur van het klystron te verlengen en de drift van de microgolffrequentie te verkleinen wordt het klystron met een ventilator gekoeld. Een Hewlett Packard 716A klystronvoedingsapparaat voorziet het klystron van de benodigde zeer stabiele spanningen. Het apparaat beschikt over reflectormodulatiespanningen met blok- en zaagtandvorm. Ten opzichte van de in hoofdstuk 3 besproken "magic T" is het voordeel van het gebruik van de richtkoppeling (d), dat de laatste het door de trilholte gereflecteerde vermogen voor 90 in plaats van 50 procent naar het detectiekristal doorlaat.

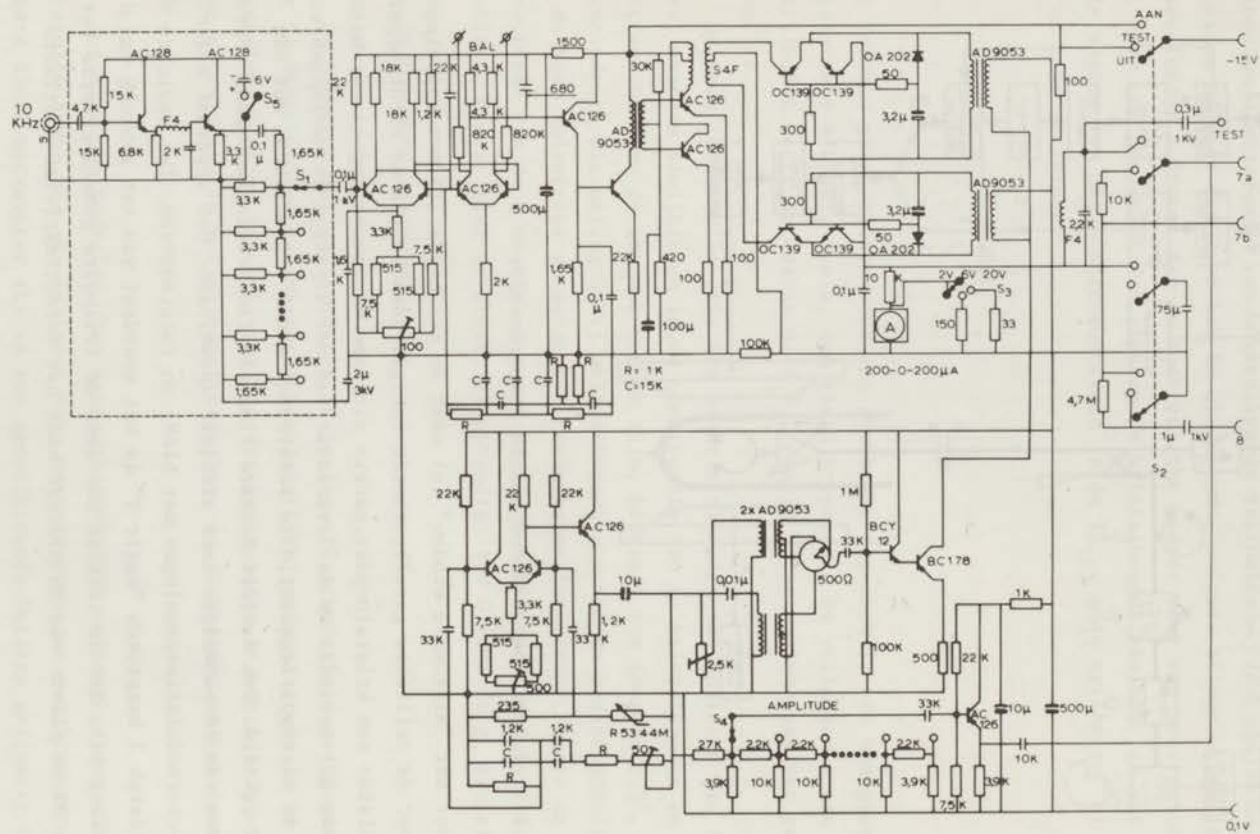


Fig. 13 Schema van de 10 kHz automatische frequentieregelaar.

b) *De 10 kHz automatische frequentieregelaar.* Fig. 13 toont het schema van de 10 kHz AFC, die de frequentie ω van het klystron op de frequentie ω_0 van de trilholte vastpint. Het gevolg hiervan is, dat het dispersiesignaal wordt weggeregeld.

De spanning op de reflector van het klystron (uitgang 7a in het schema) wordt gemoduleerd met een sinusvormige 10 kHz spanning. Deze spanning wordt opgewekt in de 10 kHz oscillator (linksonder in fig. 13). De frequentie van deze oscillator is met de weerstand van 50 ohm nog enigszins te variëren. De stand van de schakelaar S_4 bepaalt de modulatie diepte. De modulatie van de reflectorspanning veroorzaakt een modulatie van de microgolffrequentie, welke door de trilholte in een amplitudemodulatie wordt omgezet. Deze wordt door de kristaldiode gedetecteerd en naar de 10 kHz AFC teruggekoppeld ("10 kHz in"). Via een met schakelaar S_1 regelbare verzwakker en een selectieve versterker (versterkingsfactor 10^3 , bandbreedte 90 Hz) bereikt het 10 kHz signaal de fasegevoelige detector. Deze ontvangt van de 10 kHz oscillator via een regelbare fasedraaier zijn referentiesignaal. De beoogde stabilisatie wordt tenslotte verkregen door de uitgangsgelijkspanning van de fasegevoelige detector, die evenredig is met $\omega - \omega_0$, (tussen de uitgangen 7a en 7b), in serie te schakelen met de reflectorspanning van het klystron (uitgang 7b is met de reflectorspanning van het voedingsapparaat verbonden). De voeding van de 10 kHz AFC geschiedt met een accu die uit 12 Deac nikkelcadmiumbatterijen van 1,24 V is samengesteld. Deze accu wordt na gebruik opgeladen met behulp van een getransistoriseerde automatische acculader.

c) *Het detectiesysteem.* In het schema van de homodyne spectrometer (fig. 12) zijn drie verschillende detectiemethoden aangegeven.

De klassieke methode 1, d.c. detectie, is de meest eenvoudige maar minst gevoelige manier om de absorptie te meten. Hierbij wordt het magneetveld niet gemoduleerd. Deze methode is door ons niet gebruikt.

Methode 2, video detectie ³³), wordt toegepast om een smalle absorptielijn in haar geheel op het scherm van een oscilloscoop zichtbaar te maken. Daartoe wordt aan de veldmodulatiespoelen een zodanige spanning toegevoerd, dat de modulatie van het magneetveld groter is dan de breedte van de absorptielijn. Desgewenst kan tussen het detectiekristal en de oscilloscoop nog een ruisarme brede-bandversterker worden opgenomen. Deze methode is nuttig voor het afregelen van de spectrometer bij constant veld.

Methode 3, fasegevoelige detectie, is de feitelijke meetmethode. Hierbij wordt de amplitude van de veldmodulatie klein gekozen ten opzichte van de breedte

van de absorptielijn. Het uitgangssignaal van de fasegevoelige detector is dan evenredig met de eerste afgeleide van de absorptie. Met behulp van een regelbare magneetvoeding kan dit signaal, al of niet via een integrator, als functie van het magneetveld op een schrijver (Philips PR2210/U) zichtbaar worden gemaakt.

In de eerste uitvoering van de homodyne spectrometer waren opgenomen een bij 30 Hz werkende selectieve versterker, een oscillator, een fasegevoelige detector, een vermogensversterker en een voedingsapparaat. Later is deze apparatuur vervangen door een PAR HR-8 fasegevoelige detector en een Optimization PA250AC vermogensversterker (250 W, 5-100 kHz). Hiermee werden de volgende voordelen verkregen: grotere signaal-ruisverhouding, groter modulatievermogen en een variabele in plaats van een vaste detectiefrequentie.

De methode van fasegevoelige detectie levert als signaal op de schrijver de eerste afgeleide van de absorptielijn, dx''/dH . Omdat het voor het bestuderen van de lijnvorm vaak gemakkelijker is om over $\chi''(H)$ zelf te beschikken, is een integrator gebouwd die tussen de fasegevoelige detector en de schrijver kan worden geschakeld. Fig. 14 toont het schema van deze integrator. Het is de

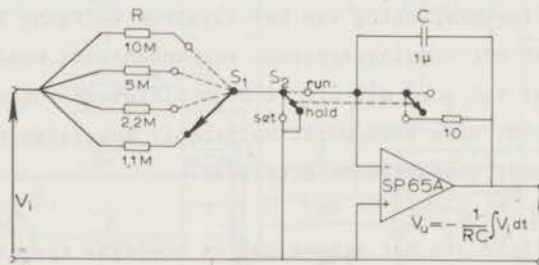


Fig. 14 Schema van de integrator.

conventionele integratorschakeling van een rekenversterker met serieweerstand R en terugkoppelcondensator C . Als rekenversterker is de met een chopper gestabiliseerde Philbrick SP65A gekozen, welke de voor het gebruik als integrator vereiste eigenschappen bezit, te weten geringe drift, kleine "offset"-spanning en -stroom en hoge ingangsimpedantie ($R_i > 1 \text{ M}\Omega$) en open-kringversterking ($A > 10^7$). De tijdconstante RC van de integrator kan met schakelaar S_1 van 1 tot 10 s worden ingesteld. Aan het begin van een meting wordt met schakelaar S_2 in de stand "set" de uitgangsspanning V_u nul gemaakt, waarna in de stand "run" de integratie kan aanvangen. Ten behoeve van het omschakelen van

de magneetregeling naar een ander stroombereik kan de integratie worden onderbroken door S_2 in de stand "hold" te plaatsen. De "offset"-spanning van de integrator bleek met behulp van een (niet in het schema aangegeven) uitwendige spanningscompensatie ook op, vergeleken met de meetduur, lange termijn uitstekend op nul gehouden te kunnen worden. Hiertoe was het wel noodzakelijk de integrator van een isolerende polystyreen mantel te voorzien. De RC tijd van de ontlading van de (polyester) terugkoppelcondensator C via zijn lekweerstand bedraagt naar schatting 10^6 s; die via de rekenversterker $AR_1C = 10^7$ s. Omdat de duur van een meting circa 10^3 s is, doen deze effecten de integrator niet van zijn ideaal veronderstelde gedrag afwijken. Omdat de uitgangsspanning van de PAR fasegevoelige detector bij kortgesloten ingang niet voldoende goed op nul kan worden afgesteld, is het noodzakelijk om een compensatiespanning van enkele tientallen μV toe te voegen. Helaas moet na bijna elke verandering van de instelling van de fasegevoelige detector de compensatiespanning worden aangepast, hetgeen het gebruik van de integrator tamelijk tijdrovend maakt.

4.4 De superheterodyne spectrometer

In een superheterodyne spectrometer wordt het door de trilholte gereflecteerde microgolfsignaal van frequentie ω_0 niet, zoals bij de homodyne spectrometer gebeurt, in een kristaldiode gelijkgericht, maar in een mengdiode of mixer geconverteerd tot een middenfrequentiesignaal met frequentie ω_m . Daartoe wordt aan de mixer een hulpsignaal toegevoerd uit een "local oscillator" waarvan de frequentie een bedrag ω_m van de frequentie ω_0 van de "signal oscillator" verschilt. Het middenfrequentiesignaal wordt versterkt en vervolgens gedetecteerd en op een oscilloscoop of schrijver zichtbaar gemaakt. Het voordeel van deze detectiemethode is, dat ω_m zo groot kan worden gekozen dat de 1/f dioderuis verwaarloosbaar klein is. Een superheterodyne spectrometer is veel gecompliceerder dan een homodyne spectrometer. Dit is met name het gevolg van de noodzakelijke stabilisatie van de frequentie van de "local oscillator". Het schema van de gebouwde superheterodyne spectrometer staat in fig. 15. Voor de middenfrequentie ω_m van dit systeem is 30 MHz gekozen.

a) *Het microgolf gedeelte.* In fig. 15 zijn ten eerste die componenten te onderscheiden welke, evenals bij de homodyne spectrometer, de energie van de "signal oscillator" (SO) naar de trilholte geleiden, en vandaar naar de kristalhouder (h), die nu een mengdiode bevat. Deze componenten zijn in de figuur aangeduid met de letters a tot en met g, en zijn gelijk aan de overeenkomstige

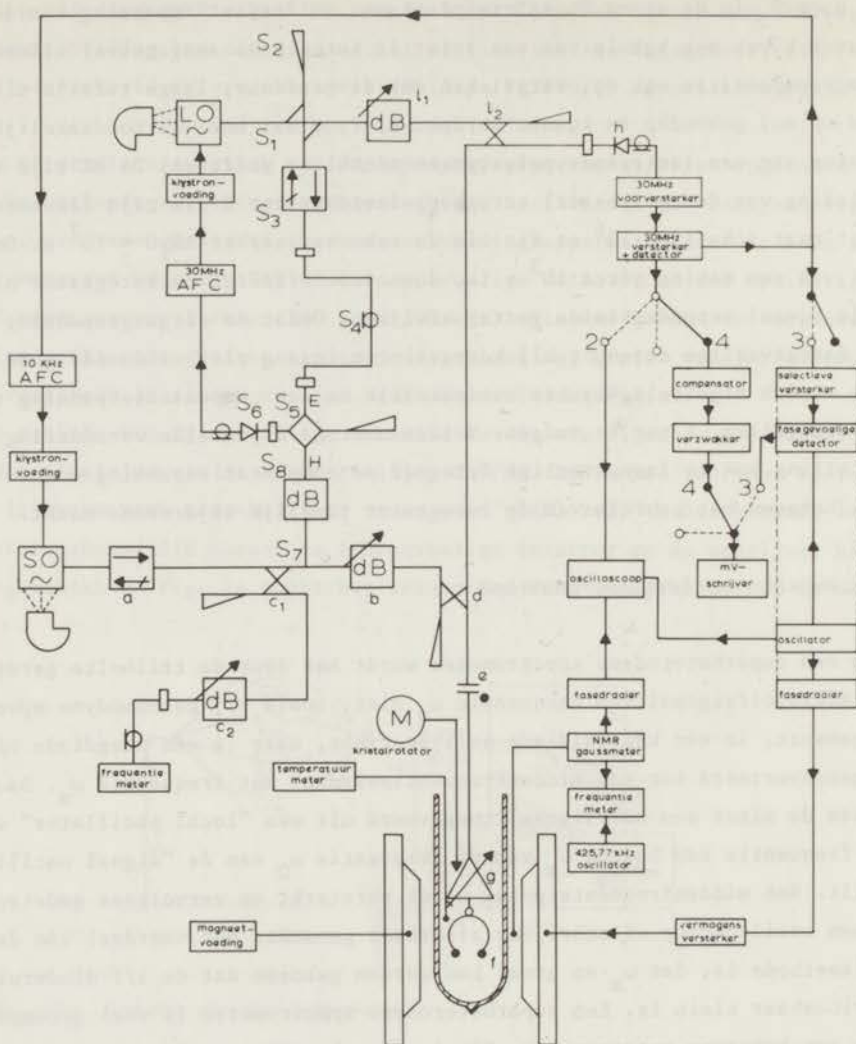


Fig. 15 Schema van de superheterodyne ESR spectrometer.

componenten van de homodyne spectrometer. Een tweede groep microgolfcomponenten, die met de letter l is aangeduid, verzorgt de toevoer van het signaal van de "local oscillator" (LO) aan de mengdiode. Dit signaal wordt in de voorverzwakker (l_1) en de 10 dB richtkoppeling (l_2) zoveel verzwakt, dat de mengdiode (type MA451E; conversieverlies 6 dB; ruistemperatuur 1,4) 0,5 à 1 mW LO vermogen ontvangt⁸⁹). De LO is eveneens een Varian 203B/6975 reflexklystron. De frequentie

van de SO wordt, evenals bij de homodyne spectrometer, door middel van de 10 kHz AFC op de frequentie van de trilholte gestabiliseerd. De derde groep microgolfcomponenten, die in fig. 15 met een S is gemerkt, dient voor de stabilisatie van de frequentie van de LO. Dit geschiedt door signalen van de SO en de LO af te takken, deze te mengen en de verschilfrequentie, de middenfrequentie ω_m , op een constante waarde te houden met een systeem, de 30 MHz AFC, dat naar de LO is teruggekoppeld. In de spectrometer wordt het LO vermogen afgetakt door een 26 dB "cross guide coupler" (S_1), die aan één kant met een aangepaste belasting (S_2) is afgesloten, en via een isolator (S_3) en de E arm van de "magic T" (S_5) naar de mengdiode in de kristalhouder (S_6) wordt geleid. In deze leiding is een coaxiale kabel (S_4) opgenomen om de constructie van het totale microgolf-systeem gemakkelijk te maken. De MA451C mengdiode (h) ontvangt SO vermogen via de T aftakking (S_7), de 10 dB verzwakker (S_8) en de H arm van de "magic T" (S_5). De resterende microgolfcomponenten, de richtkoppeling (c_1) en de vaanverzwakker (c_2) doen dienst bij de meting van de frequentie van de signaaloscillator.

b) *De 30 MHz automatische frequentieregelaar.* Het verschil van de frequenties van de beide klystrons wordt op de waarde ω_m gestabiliseerd met behulp van de 30 MHz AFC waarvan in fig. 16 het schema is gegeven. Het middenfrequentsignaal met frequentie ω_m' dat de mengdiode (S_6 in fig. 15) afgeeft, wordt in deze AFC eerst versterkt en vervolgens in een Weissdiscriminator geconverteerd tot een gelijkspanning ΔV . Deze discriminatorspanning ΔV is evenredig met het verschil van ω_m' en de referentiefrequentie ω_m , de "cross-over" frequentie van de discriminator. De spanning ΔV wordt nu in serie geschakeld met de door de LO voeding geleverde spanning voor de reflector van het LO klystron, waarmee de stabilisatiekring is gesloten. De reflector van het LO klystron is verbonden met uitgang (7a) van de 30 MHz AFC, de reflectorspanning van de voeding met uitgang (7b). Het ingangscircuit van de AFC bevat een meter die ten grieve van het aanpassen van de mengdiode de stroom door deze diode aangeeft. De bandbreedte van de 30 MHz versterker is 1,5 MHz en de regelbare versterking maximaal 70 dB. Een kwantitatieve beschrijving van de werking van een Weissdiscriminator vindt men in hoofdstuk 7 van ref. 89. De "cross-over" frequentie en de "peak-to-peak separation" van de discriminator van de 30 MHz AFC kunnen met de regelbare condensator van 10 pF en de rechtstreeks daaraan gekoppelde spoel nog enigszins worden gevarieerd. Nabij de "cross-over" frequentie is de gemeten helling van de discriminatiekromme bij de beschikbare constante mengdiodespanning en maximale versterking 36 V/MHz. In verband met de steilheid van de reflectorspanning-frequentie karakteristiek van het LO klystron, 0,8 V/MHz,

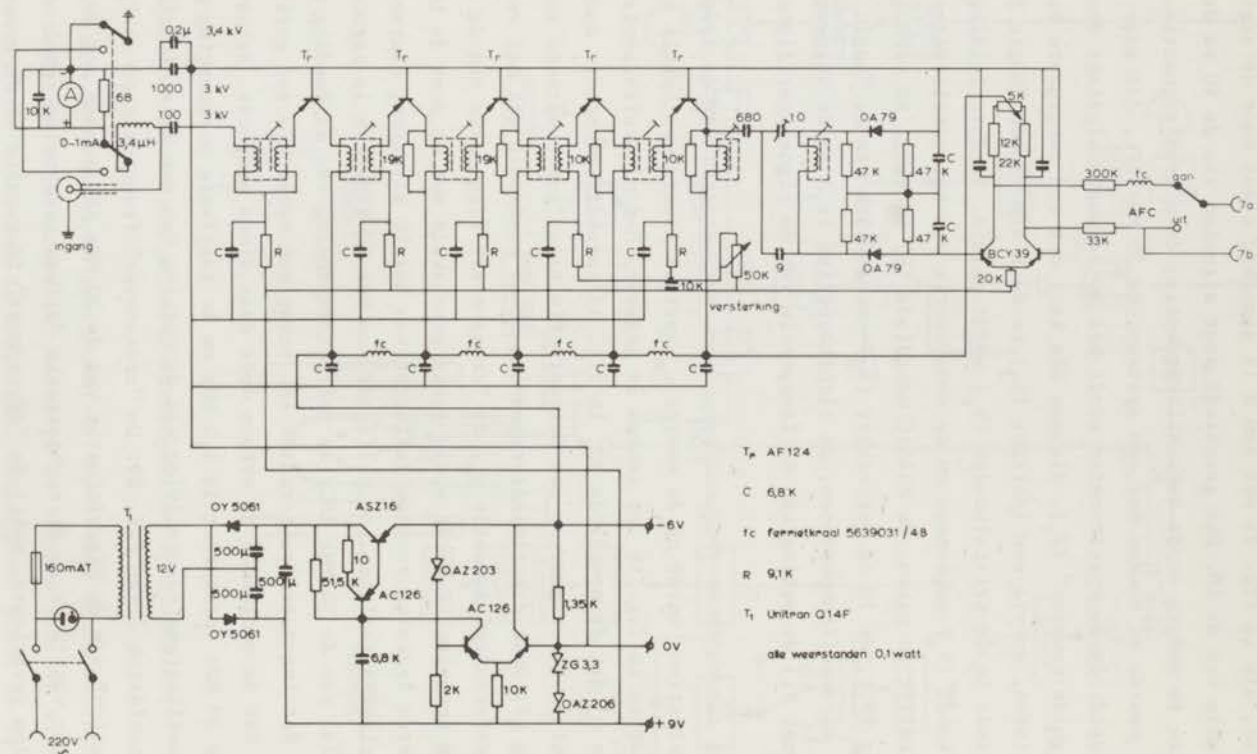


Fig. 16 Schema van de 30 MHz automatische frequentieregelaar.

betekent dit een stabilisatiefactor van 45. De maximale uitgangsspanning van de 30 MHz AFC correspondeert met een LO frequentiegebied van totaal 10 MHz; dit is ruim voldoende om veranderingen in de SO frequentie t.g.v. dispersie en veranderingen in de LO frequentie t.g.v. temperatuurvariaties (de temperatuurcoëfficiënt van het klystron is $-70 \text{ kHz}/^{\circ}\text{C}$) op te vangen. Het inschakelen van de 30 MHz AFC veroorzaakt een verlaging van de frequentievariaties in ω_m met een factor 20.

c) *Het detectiesysteem.* Aan de uitgang van het microgolfgedeelte van de superheterodyne spectrometer, achter de mengdiode (h in fig. 15), is het absorptiesignaal in de vorm van een 30 MHz spanning beschikbaar. Dit signaal wordt in de ruisarme 30 MHz voorversterker (Lel model IF31-30-08-S; ruisgetal 1,3 dB; bandbreedte $B = 8 \text{ MHz}$) 55 dB versterkt, en in de 30 MHz hoofdversterker met detector (Lel model IF60B50; $B = 8 \text{ MHz}$; versterking max. 93 dB) opnieuw versterkt en gedetecteerd. Doordat de negatieve roosterspanning instelbaar is gemaakt kan de versterking van de hoofdversterker worden gevarieerd. Aan de d.c. uitgang van de detector kan de amplitude van het absorptiesignaal rechtstreeks worden gemeten; aan de a.c. uitgang is de a.c. component van het absorptiesignaal beschikbaar, d.w.z. het 10 kHz signaal voor de stabilisatie van het SO klystron en - eventueel - het fasegevoelig te detecteren, laagfrequent-signaal dat bij de modulatie van het magneetveld ontstaat.

In het schema van de superheterodyne spectrometer zijn drie verschillende detectiemethoden aangegeven. De video-detectiemethode (2) en de fasegevoelige-detectiemethode (3) zijn bij de homodyne spectrometer reeds ter sprake gekomen. De methode van de rechtstreekse detectie (4) vereist geen modulatie van het magneetveld. Omdat het absorptiesignaal uit een relatief kleine verandering van de uitgangsspanning van de 30 MHz detector bestaat, wordt bij deze methode spanningscompensatie toegepast. De compensatiespanning is zodanig gekozen, dat de versterking van de hoofdversterker zo groot moet worden ingesteld, dat de detector in het lineaire gebied werkt. Achter de compensator wordt het absorptiesignaal, indien nodig, verzwakt in een voltmeter (John Fluke model 845 AB) waarvan de "recorder output" op de schrijver is aangesloten.

HOOFDSTUK 5

OVERIGE APPARATUUR EN MEETMETHODEN

5.1 De temperatuur

Voor de bepaling van de temperatuur van het preparaat wordt een germanium weerstandsthermometer, Cryocal nr. 981, gebruikt. De weerstand hiervan, R_{th} , verandert tussen 1,2 en 77 K van 80 k Ω tot 9 Ω . De thermometer is ter hoogte en in de buurt van de kristalhouder in het blok messing van de trilholve geklemd (fig. 11).

Fig. 17 toont de aansluiting van de thermometer in een compensatieschakeling waarmee R_{th} tot op een tiende ohm nauwkeurig kan worden gemeten,

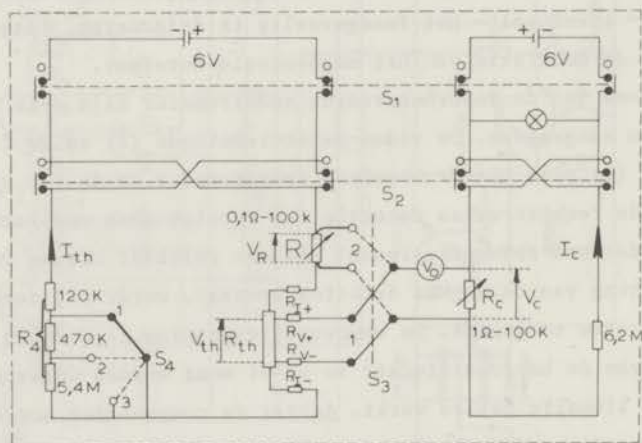


Fig. 17 *Schema van de weerstandsmeter.*

terwijl de weerstand van de toevoerdraden (R_{I+} , R_{V+} , etc.) wordt geëlimineerd. Het nulinstrument is een John Fluke voltmeter model 845A. De meetprocedure is als volgt. In stand 1 van schakelaar S_3 wordt R_c zo ingesteld, dat $V_0 = 0$; vervolgens wordt in stand 2 van S_3 de spanning V_0 op nul geregeld met de

weerstandsbank R . Nu is $R_{th} = R$, tenzij R zoveel is veranderd, dat de stroom I_{th} niet voldoende constant is gebleven. In dat geval dient de procedure te worden herhaald. Zo nodig kan voor thermospanningen worden gecorrigeerd door ook in de andere stand van de commutator S_2 de weerstand R_{th} te bepalen. De gevoeligheid van deze opstelling is voldoende groot om beneden 9 K temperatuurverschillen van 1 mK waar te nemen.

De thermometer is tussen 1,2 en 4,8 K door ons gecalibreerd tegen de dampspanning van helium op basis van de ^4He -temperatuurschaal van 1958. De onnauwkeurigheid van deze calibratie bedraagt ten hoogste 4 mK. In het gebied van 4,8 tot 20 K is gebruik gemaakt van de calibratie die door de leverancier van de thermometer tussen 2 en 20 K is uitgevoerd. Hiervoor is een onnauwkeurigheid van 5 mK opgegeven voor temperaturen tussen 2 en 5 K, en van 10 mK voor die tussen 5 en 20 K. Deze calibratie is gebaseerd op de "NBS Provisional Scale of 1965" die maximaal 10 mK van de ^4He -schaal van 1958 afwijkt. De discontinuïteit die de samengestelde ijkgrafiek bij 4,8 K vertoont is 8 mK groot, hetgeen echter voor onze metingen niet relevant bleek te zijn. De reproductie van de ijkgrafiek is ook op lange termijn uitstekend. Na drie jaren vertoonden nieuwe ijkpunten in de buurt van 4 K slechts toevallige afwijkingen van de oorspronkelijke ijkgrafiek, welke kleiner waren dan 1,5 mK.

De temperatuur van de koelvloeistof wordt gestabiliseerd door de dampdruk constant te houden met een klokmanostaat (Cartesian Manostat 8). In niet-superfluïde helium is hiermee een stabiliteit te bereiken die beter is dan 1 mK. Beneden het λ punt, 2,17 K, wordt de dampdruk met een elektronische niveaumanoostaat gestabiliseerd. Deze is onder de gegeven experimentele omstandigheden bruikbaar tot 1,5 K en geeft een stabiliteit van 1/15 mm Hg, hetgeen bij 1,5 K op ± 2 mK neerkomt. De niveaumanoostaat reageert op het passeren van de meniscus van de olie in een differentiaalmanometer met het openen of sluiten van een magnetische kraan in de leiding van de pomp die de dampdruk van het helium regelt. Aan weerszijden van een been van de manometer zijn een lenslampje en een OAP12 fotodiode op een klem gemonteerd. Wanneer de oliemeniscus de lichtbundel passeert, verandert de brandpuntsafstand van de cilindervormige lens die het manometerbeen ter plaatse van de lichtbundel vormt. De hiermee gepaard gaande wijziging van de belichting van de fotodiode veroorzaakt het omklappen van een relais, dat met de diode in een transistorschakeling is opgenomen. Het relais schakelt op zijn beurt de magnetische kraan. Het instellen van een andere dampdruk kan eenvoudig geschieden door de klem langs het manometerbeen te verschuiven.

Temperaturen die niet door direct contact van de trilholte met een

koelvloeistof zijn te realiseren, worden met behulp van een stookmethode ingesteld. Dit is in het gebied tussen 4 en 15 K toegepast. Hiertoe bevindt de trilholte zich in een tot 1 mm Hg geëvacueerde stookbus (zie fig. 11) die boven het vloeibare helium hangt. Om de trilholte is inductievrij een stookdraad van manganin gewikkeld met een weerstand van 100 Ω . In het helium is een stookelement met een weerstand van 60 Ω geplaatst. Door nu stromen van enige mA door het trilholte- en het heliumstookelement te sturen, kunnen temperaturen boven die van het helium worden ingesteld.

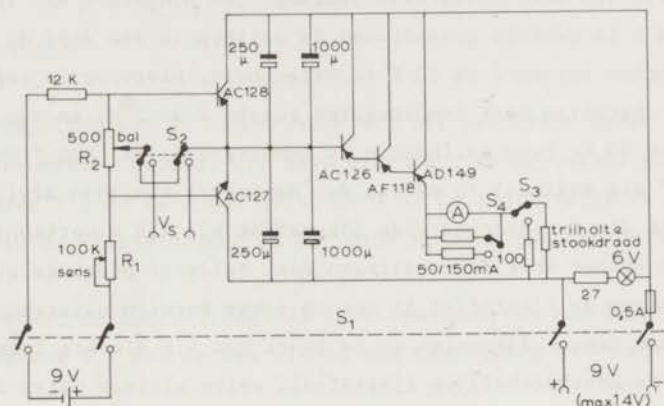


Fig. 18 Schema van de stookstroomregelaar.

Er is een integrerende stookstroomregelaar (fig. 18) gebouwd die de stroom door de stookdraad van de trilholte automatisch instelt en corrigeert. Dit geschiedt bij een constante, met de hand ingestelde stroom door het heliumstookelement. De regelaar reageert op de onbalans ($V_{th} - V_c$) van de temperatuurmeter (fig. 17), waarvan de weerstand R op een met de gewenste temperatuur corresponderende waarde is ingesteld en waarvan R_c zo is gekozen dat $V_c = V_R$. De tot de waarde V_s versterkte onbalansspanning wordt via de recorderuitgang van het nulinstrument van de temperatuurmeter aan de stookstroomregelaar toegevoerd. Afhankelijk van het teken van V_s stuurt de regelaar de stookstroom totdat de evenwichtsstroom is ingesteld, waarvoor $V_s = 0$ en $R_{th} = R$. Bij 14 K bedroeg de met de stookstroomregelaar bereikte stabiliteit van de temperatuur $\pm 2,5$ mK. Nabij 5 K is de stabiliteit ten gevolge van de hogere waarde van $(dR_{th}/dT)/R_{th}$ ongeveer een factor 3 beter. Wanneer de stookstroom van de trilholte met de hand wordt ingesteld, is het mogelijk gedurende een korte periode, waarin een tweetal resonantielijnen kunnen worden geschreven, een vergelijkbare

stabiliteit te verkrijgen. Het nadeel van dit handwerk is de lange duur van de insteltijd.

De weerstand van de Cryocal thermometer varieert met de waarde van het statische magneetveld. Bijv. in de buurt van $T = 4 \text{ K}$ geldt, dat $R_{th}(T - 10 \text{ mK}, 0 \text{ G}) = R_{th}(T, 5 \text{ kG})$. Deze thermometer is dus slechts in beperkte mate geschikt als referentie voor de stroomregelaar, waarvoor beter een afzonderlijke, veldafhankelijke thermoweerstand kan worden gebruikt.

5.2 Het magneetveld

Bij de ESR spectrometer wordt een Bruker electromagneet model B-E25C8 gebruikt en een Bruker 10 kW voedingsapparaat model B-MN200/50SI6s. Hiermee is een maximaal veld van 12,6 resp. 10,6 kG te verkrijgen bij een afstand tussen de poolkernen van 7,5 resp. 10,3 cm. Deze afstanden worden bepaald door de diameter van de twee gebruikte cryostataten; i.v.m. de voor de stookbus benodigde ruimte kan de stookmethode alleen in het breedste glas worden toegepast.

De diameter van de poolkernen is 25 cm. Bij een poolkernafstand van 10,3 cm is de homogeniteit in het centrum van de luchtspleet beter dan $3:10^4$ binnen een bol met een straal van 1 cm. De magneet is draaibaar om een verticale as; de stand van de magneet kan tot op $0,1^\circ$ nauwkeurig worden afgelezen. Aangezien de trilholte midden tussen de poolkernen hangt, doorloopt het preparaat bij draaiing van de magneet een cirkel met een straal van 1 cm; het verschil tussen het veld ter plaatse van het preparaat en in het centrum van de magneet is bij de metingen verwaarloosd.

De stabiliteit van de magneetstroom bedraagt $5:10^6$ over een periode van een halve dag. De stroom kan in een vooraf ingesteld interval van maximaal 7 A met verschillende snelheden lineair in de tijd worden geregeld. Het duurt 135 s om, uitgaande van 0 A, de maximale stroom van 50 A in te stellen. Deze traagheid wordt benut voor het registreren van brede resonantielijnen.

Het statische veld kan worden gemoduleerd met behulp van twee spoelen die om de poolkernen zijn aangebracht. Deze spoelen, die een veldmodulatie van 24 G/A bij 30 Hz geven, zijn gebouwd, omdat de in de magneet aanwezige spoelen slechts 2G/A bleken te leveren. Het maximaal te bereiken modulatieveld bedraagt 40 G; boven deze waarde wordt de stabilisatie van de magneetvoeding door inductie van de modulatiestroom ontregeld.

Ten behoeve van de meting van het magneetveld is een getransistoriseerde NMR gaussmeter gebouwd. Dit is een 2-55 MHz marginale oscillator, waarmee d.m.v. protonresonantie in glycerine velden tussen 0,5 en 13 kG kunnen worden

gecalibreerd met een precisie in de orde van $1:10^5$. De homogeniteit van de magneet is voldoende goed om het veld naast de cryostaat, d.w.z. ook tijdens het opnemen van een ESR spectrum, met de NMR gaussmeter te kunnen meten. De verwisselbare spoel van de gaussmeter is op een slede bevestigd, waarmee de correctie voor het veldverschil tussen de positie van de gaussmeter en het preparaat in de trilholte eenvoudig is te bepalen. In fig. 15 is het blok-schema van de gaussmeter en bijbehorende apparatuur gegeven. De NMR lijnen worden via een fasedraaier zichtbaar gemaakt op een Solartron dubbelstraal-oscilloscoop (model CD1400), waarbij de veldmodulatiespanning voor de horizontale afbuiging wordt gebruikt. Voor de bepaling van de frequentie van de gaussmeter is een Hewlett Packard 5245L teller met plug-in voorversterker HP5261A beschikbaar. De magnetische veldsterkte wordt berekend uit de resonantievoorwaarde voor protonen, $H = \nu/4257,7$. Het is echter veel handiger om de teller niet de protonfrequentie (ν) maar de veldsterkte zelf te laten aangeven. Dit is eenvoudig te realiseren door de teller de periode te laten bepalen van een hulp-signaal met frequentie ν' , gelijk aan $4257,7 \times 10^n$ Hz ($n =$ heel getal), waarbij de periode $1/\nu'$ van het protonsignaal als eenheid wordt gebruikt; de teller geeft dan als resultaat de waarde van het quotiënt ν/ν' aan. Voor dit doel is een stabiele kristaloscillator met frequentie $\nu' = 425,77$ kHz gebouwd. Hiermee wordt een directe aanwijzing van de magnetische veldsterkte op de teller verkregen, waarbij de decimaalpunt achter de honderdtallen gauss verschijnt. Het kwartskristal (Stabilix) van de oscillator wordt in een oventje op constante temperatuur gehouden. Over een periode van een dag is de stabiliteit van de frequentie ν' beter dan $7:10^6$.

De magnetische veldsterkte ter plaatse van het ESR preparaat is ook te bepalen met behulp van de bekende ijkstof DPPH, waarvan een minuscule hoeveelheid op het preparaat is geplakt. Met de gegeven g waarde van DPPH (2,0036) en de microgolffrequentie, die met een HP5255 frequentie-omvormer wordt gemeten, is het resonantieveld uit de resonantievoorwaarde $h\nu = g\mu_B H$ te berekenen. De precisie van deze methode is $1:10^4$.

5.3 Het computerprogramma GEWA

Voor de bepaling van de oriëntatie van de assen x , y en z en de g waarden g_x , g_y en g_z van de g tensor van een paramagnetisch ion met als spinhamiltoniaan (zie 1.2)

$$\mathcal{H} = \mu_B \underline{H} \cdot \underline{g} \cdot \underline{S} \quad (89)$$

is een meetmethode ontwikkeld waarbij de meetresultaten worden verwerkt met een computerprogramma dat GEWA is genoemd. De resonantievoorwaarde voor deze hamiltoniaan luidt $h\omega = g\mu_B H$, waarin de g waarde ⁴⁰⁾

$$g(\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z) = (g_x^2 \alpha_x^2 + g_y^2 \alpha_y^2 + g_z^2 \alpha_z^2)^{1/2} \quad (90)$$

Hierin zijn de α 's de richtingscosinussen van de \underline{H} t.o.v. de assen x , y en z . Verg. 90 geeft een ellipsoïde weer waarvan de halve hoofdassen resp. $1/g_x$, $1/g_y$ en $1/g_z$ lang zijn, terwijl een straal in de richting $(\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$ de lengte $1/g(\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$ heeft.

Ten opzichte van een willekeurig orthogonaal stelsel met assen 1, 2 en 3 is de vergelijking van de " g^{-1} ellipsoïde"

$$g^2(\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z) = G_{11}\alpha_1^2 + G_{22}\alpha_2^2 + G_{33}\alpha_3^2 + G_{12}\alpha_1\alpha_2 + G_{13}\alpha_1\alpha_3 + G_{23}\alpha_2\alpha_3 \quad (91)$$

waarin de α 's de richtingscosinussen van \underline{H} t.o.v. de assen 1, 2 en 3 zijn. Voor de bepaling van de oriëntatie van de hoofdassen en de bijbehorende g waarden dienen de onbekenden G_{ij} te worden opgelost. Hiertoe wordt in een groot aantal (N) richtingen van \underline{H} de g waarde gemeten. Daaruit volgen N inhomogene lineaire vergelijkingen 91. Deze vormen een overbepaald stelsel, waaruit met de methode der kleinste kwadraten ⁹⁰⁾ de onbekenden G_{ij} worden opgelost. Een hoofdassentransformatie levert tenslotte de g waarden g_x , g_y en g_z en de oriëntatie van de assen x , y en z t.o.v. de assen 1, 2 en 3.

H O O F D S T U K 6

PARAMAGNETISCHE RESONANTIE IN $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

6.1 *Inleiding*

In dit hoofdstuk worden electronspinresonantie metingen beschreven die zijn uitgevoerd aan paramagnetische koperbenzeensulfonaathexahydraat kristallen. Het doel van deze metingen was het aantal magnetisch niet-equivalente koperionen en de corresponderende g tensoren te bepalen. Hiervoor is gebruik gemaakt van de in hoofdstuk 5.3 beschreven meetmethode (GEWA). Ook de vorm van de resonantielijnen is bestudeerd. De gemeten lijnbreedten worden vergeleken met de in hoofdstuk 1.3 genoemde lijnvormtheorieën.

6.2 *Kristal en structuur*

Koperbenzeensulfonaathexahydraat maakt deel uit van de reeks monoklienprismatische verbindingen met de algemene formule $\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, waarin M een tweewaardig metaalion voorstelt. De afmetingen van de eenheidscel van de verbindingen uit deze reeks worden gekenmerkt door de axiale verhoudingen $a : b : c = 3,5 : 1 : 1,1$ en de monokliene hoek $\beta \approx 93^\circ$. Op grond van metingen van Weibull⁹¹⁾ heeft Groth⁹²⁾ de morfologie van de koperverbinding beschreven. Het kristal groeit in dunne blauwe plaatjes parallel aan het bc vlak (100), dat bovendien een slijtvlak is. We zullen de richting loodrecht op dit eenvoudig herkenbare kristalvlak de a' as noemen.

De kristalstructuur van $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is, voorzover ons bekend is, nog niet bepaald. Broomhead en Nicol⁹³⁾ hebben echter van de Zn en Mg verbindingen een röntgen analyse gemaakt. Volgens hun experimenten zijn deze verbindingen isomorf met de ruimtgroep $\text{P}2_1/\text{n}$. In de eenheidscel bevinden zich twee moleculen. In tabel I zijn de celconstanten van de Zn en de Mg verbinding vermeld. De celconstanten van koperbenzeensulfonaat zijn van morfologische gegevens afgeleid, waarbij is aangenomen, dat $b = 6,32 \text{ \AA}$.

De coördinaten van de atomen in de eenheidscel van $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zijn

gegeven in tabel 2 van ref. 93. Fig. 19 toont de projecties van de structuur.

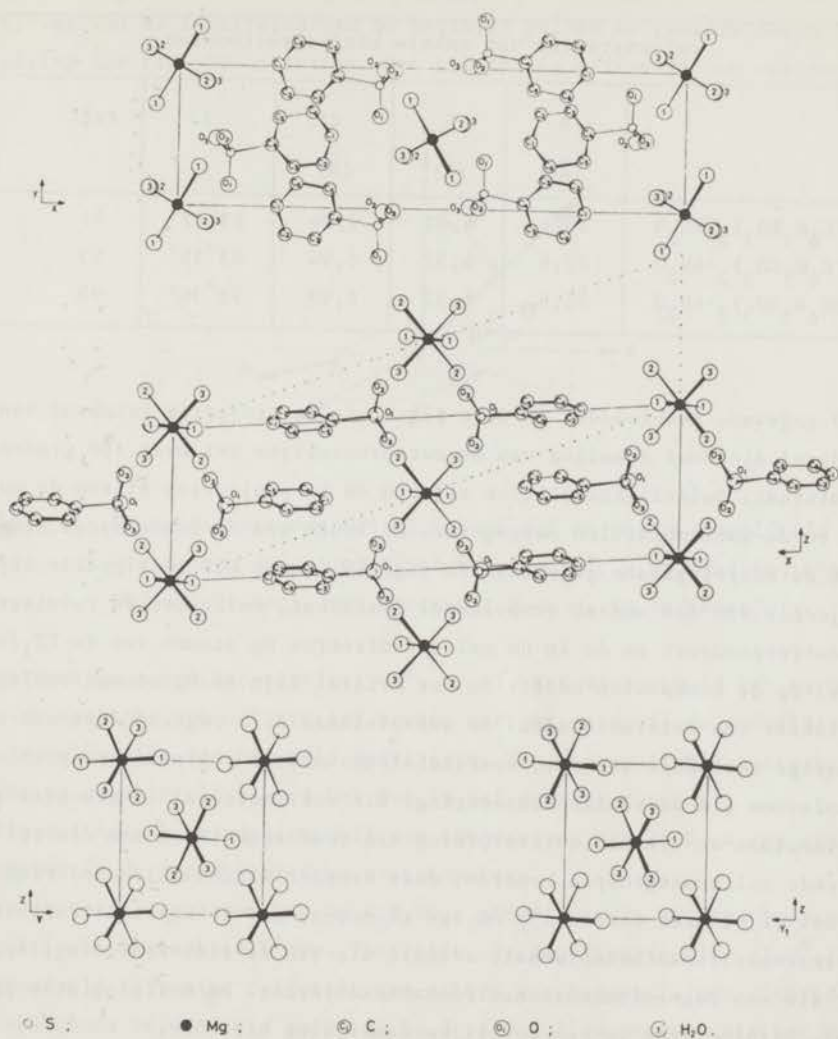


Fig. 19 Projecties van de "ongetwinde" eenheidscel van magnesiumbenzeensulfonaat langs de c , b en a as, en (rechtsonder) van de "getwinde" cel langs de a as.

gegeven in tabel 2 van ref. 93. Fig. 19 toont de projecties van de structuur. Het coördinatenstelsel is zo gekozen, dat de a , b en c assen evenwijdig zijn met resp. x , y en z . De yz projectie van de eenheidscel is linksonder in

Tabel I

celconstanten van enkele benzeensulfonaten					
	a	b	c	β	ref.
	(Å)	(Å)	(Å)		
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	23,1	6,32	7,04	$93^\circ 22'$	91
$\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	22,6	6,32	6,94	$93^\circ 36'$	93
$\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	22,5	6,32	6,98	$93^\circ 36'$	93

fig. 19 gegeven. Rechtsonder in deze figuur is de projectie getekend van een eenheidscel die door draaiing van de oorspronkelijke cel over 180 graden om de z as ontstaat. Duidelijkheidshalve zijn in de yz projecties alleen de magnesiumatomen en de watermoleculen aangegeven. De keuze van de eenheidscel stemt overeen met de morfologische gegevens. In fig. 19 is met een gestippelde lijn de xz projectie van een andere eenheidscel geschetst, welke met de ruimtgroep $P2_1/c$ correspondeert en de in de cel gecentreerde Mg atomen van de $P2_1/n$ eenheidscel op de hoekpunten heeft. In het kristal zijn de Mg atomen omringd door een octaëder van watermoleculen. De zwavelatomen zijn omgeven door een nagenoeg regelmatige tetraëder van drie zuurstofatomen uit de sulfonaatgroep en een koolstofatoom uit de vlakke benzeenring. Elk watermolecuul is gebonden aan een magnesiumatoom en via een waterstofbrug aan twee zuurstofatomen die tot verschillende sulfonaatgroepen behoren; deze bruggen liggen bij benadering in een vlak. Het lijkt niet onredelijk om aan te nemen, dat de kristalstructuur van koperbenzeensulfonaathexahydraat, evenals die van de zinkverbinding, isomorf is met die van magnesiumbenzeensulfonaathexahydraat. De morfologische gelijkheid van deze verbindingen is een mogelijke aanwijzing hiervoor.

Voor onze onderzoeken aan $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ waren, op het oog perfecte, eenkristallen ter beschikking met afmetingen in de orde van $2 \times 5 \times 10$ mm. De richtingen van de b en de c as zijn met behulp van een goniometer bepaald. De metingen zijn verricht aan een kristalplakje met afmetingen $0,3 \times 1 \times 2$ mm dat parallel aan het (100) vlak van een groot kristal is afgespleten.

6.3 Experimentele resultaten

Het koperbenzeensulfonaat kristal werd met het bc vlak tegen het kristal-

tafeltje geplakt, zodat de a' as evenwijdig was aan de rotatieas x' van het tafeltje. De montagefout bedroeg naar schatting ten hoogste 3° . Voor de beschrijving van de resultaten van de metingen zullen we gebruik maken van de voorstelling die fig. 20 laat zien. Het kristal is gefixeerd ten opzichte van

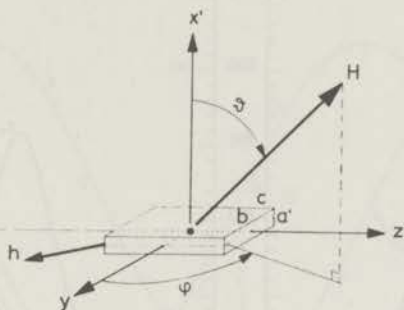


Fig. 20 De oriëntatie van het magneetveld H en het microgolfveld h in het rechthoekige coördinatenstelsel x' , y , z , dat ten opzichte van het kristal, met assen a' , b en c , is gefixeerd.

het rechthoekige coördinatenstelsel (x' , y , z). Het magneetveld kan nu willekeurig ten opzichte van het kristal worden gericht, waarbij de coördinaten ϕ en θ de oriëntatie van het veld vastleggen. Het microgolfveld h staat altijd loodrecht op zowel H als x' , en kan dus in het yz vlak roteren.

Alle metingen zijn verricht bij een temperatuur van 20 K en een frequentie van 9,60 GHz in de superheterodyne spectrometer.

Het resonantiespectrum van $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bestaat uit ten hoogste vier paramagnetische resonantielijnen. Voor bijv. de richting $(\phi, \theta) = (140^\circ, 120^\circ)$ van het magneetveld zijn vier duidelijk van elkaar gescheiden lijnen zichtbaar, die we met oplopende veldsterkte resp. A, B, C en D zullen noemen. Als het magneetveld evenwijdig aan de kristallografische assen a' , b en c is gericht, bestaat het resonantiespectrum uit een enkele lijn (fig. 21). De constructie van de trilholtje en de positie van het kristal maken het mogelijk, dat voor $H//a'$ de richting van het hoogfrequentveld h nog in het bc vlak is te variëren. Aldus zijn in fig. 21 voor $H//a'$ twee resonantielijnen gegeven, een met $h//b$ en een met $h//c$. Op de rechterflank van de absorptielijnen is het DPPH signaal zichtbaar. Beide lijnen zijn in de figuur in dezelfde eenheden gegeven. Uit het verloop van de resonantielijnen bij draaiing van H naar het bc vlak blijkt dat in dit vlak de lijnen A en C resp. B en D samenvallen. Fig. 22 toont de

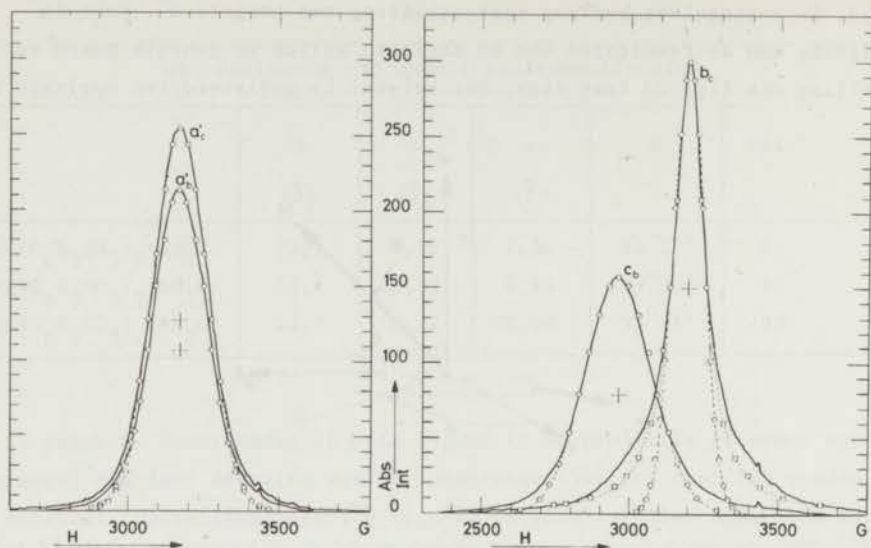


Fig. 21 Paramagnetische resonantielijnen (de getrokken lijnen) van koperbenzeensulfonaat voor H en h evenwijdig aan de kristalassen; b_c betekent H//b en h//c. De intensiteit van de absorptie is in willekeurige eenheden gegeven. De onderbroken lijnen zijn theoretische aanpassingen met dezelfde maximale intensiteit en lijnbreedte (zie 6.4e).

hoekafhankelijkheid van de uit de resonantievelden berekende g^2 waarden g_{AC}^2 en g_{BD}^2 , welke zijn te beschrijven door \cos^2 functies die 45° ten opzichte van elkaar zijn verschoven (de getrokken lijnen in de figuur). De minimale waarden $g_{\min} = 2,10$ van g_{AC} en g_{BD} liggen bij $\phi = 203^\circ$ en 157° , de maximale waarden $g_{\max} = 2,37$ bij $\phi = 113^\circ$ en 247° . De totale lijnbreedte op halve hoogte van de resonantielijnen AC en BD, ΔH_{AC} en ΔH_{BD} , is in fig. 23 in een polair diagram uitgezet. In het bc vlak varieert de lijnbreedte tussen 70 en 265 G. Voor veldrichtingen in de buurt van de c as gaan de twee resonantielijnen elkaar overlappen, waardoor de veldsterkten die bij de maximale intensiteiten van de samengestelde lijn behoren, verschoven zijn ten opzichte van die van de samenstellende lijnen. In deze richtingen zijn de lijnbreedten niet bepaald. Voor H in de buurt van de b richting treedt het overlappen pas dichterbij de b as op, daar de lijnen smaller zijn en $dg/d\phi$ groter is dan in de buurt van de c as.

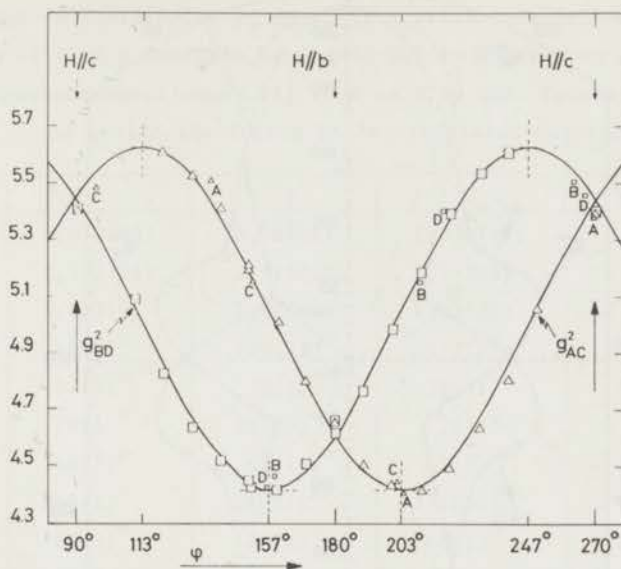


Fig. 22 Hoekafhankelijkheid van g^2 van de resonantielijnen AC en BD van koperbenzeensulfonaat voor H in het bc vlak (grote symbolen). De kleine symbolen betreffen g waarden die uit de gegevens in tabel II zijn berekend.

Met de methode van fasegevoelige detectie zijn de resonantievelen van lijnen met voldoende geringe overlap gemeten in de buurt van de richting $(\phi, \theta) = (140^\circ, 120^\circ)$, waarbij ϕ en θ in stappen van 5° zijn gevarieerd. Deze gegevens, tezamen met de resonantievelen van het bc vlak (zie fig. 22), waren voldoende om met de in 5.3 beschreven methode voor elk van de vier resonantielijnen A, B, C en D de g^{-1} ellipsoïde te berekenen. Tabel II geeft de resultaten, namelijk de g waarden g_1 , g_2 en g_3 en de bijbehorende coördinaten van de hoofdrichtingen (ϕ_1, θ_1) , (ϕ_2, θ_2) en (ϕ_3, θ_3) voor de vier resonantielijnen A, B, C en D.

6.4 Discussie

a) *g tensoren.* In $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zijn vier verschillende resonantielijnen waargenomen. De twee niet-equivalente koperionen in de eenheidscel, het $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

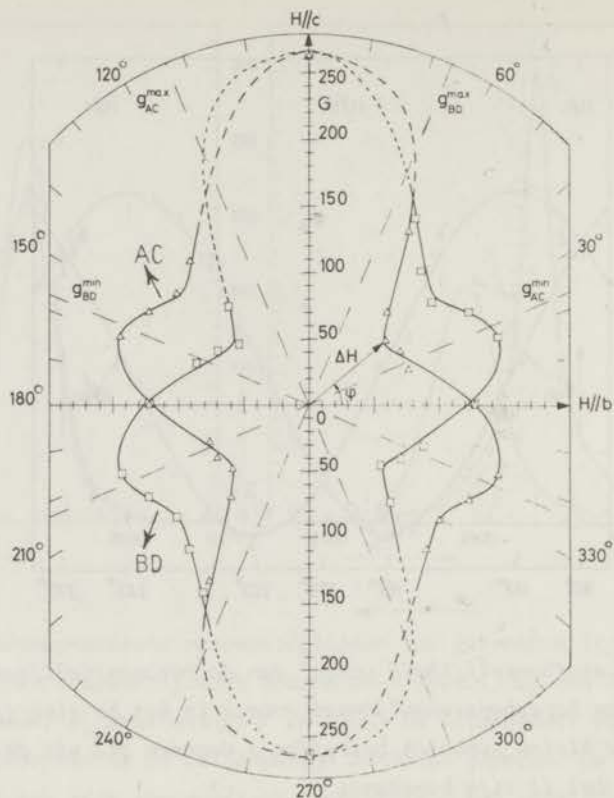


Fig. 23 Polair diagram van de lijnbreedte ΔH van de twee resonantielijnen AC en BD van koperbenzeensulfonaat voor H in het bc vlak.

ion B en het (0,0,0) ion P, leveren elk één lijn op. De resterende twee lijnen kunnen worden verklaard door aan te nemen, dat de door Broomhead en Nicol⁹³⁾ in magnesium- en zinkbenzeensulfonaat aangetoonde tweelingvorming ook in koperbenzeensulfonaat optreedt. Broomhead en Nicol, die tevergeefs hebben gepoogd kristallen zonder tweelingstructuur te bereiden, hebben laten zien dat de tweelingvorming plaats vindt op microscopische schaal met de c as als tweelingas. Om de twee mogelijke oriëntaties van een eenheidscel in een tweelingkristal te onderscheiden, zullen we spreken over "ongetwinde" en "getwinde" eenheidscellen. De tweelingoperatie, draaiing van een eenheidscel over 180° om de c as, transformeert de beide oriëntaties in elkaar. De twee niet-equivalente metaalionen in de getwinde eenheidscel zijn B_t en P_t genoemd.

Tabel II

g_i waarden en coördinaten ϕ_i en θ_i ($i = 1, 2, 3$) van de hoofdrichtingen van de vier g tensoren behorende bij de koperionen A, B, C en D van koperbenzeensulfonaat bij 20 K en 9,60 GHz. Tussen haakjes zijn de gemiddelde fouten in de resultaten vermeld.				
	A	B	C	D
g_1	2,072(18)	2,087(6)	2,070(12)	2,069(4)
g_2	2,132(14)	2,115(10)	2,119(8)	2,125(6)
g_3	2,437(8)	2,428(10)	2,435(4)	2,447(6)
ϕ_1	46(4) ^o	120(21) ^o	241(7) ^o	308(4) ^o
θ_1	52(5) ^o	39(10) ^o	39(4) ^o	47(3) ^o
ϕ_2	179(4) ^o	353(9) ^o	7(4) ^o	177(3) ^o
θ_2	49(5) ^o	65(14) ^o	65(5) ^o	56(3) ^o
ϕ_3	294(1) ^o	249(1) ^o	111(1) ^o	67(1) ^o
θ_3	64(1) ^o	63(1) ^o	62(1) ^o	63(1) ^o

Rechtsonder in fig. 19 staat de projectie van een gedeelte van de structuur van de getwince eenheidsceel. Hierbij is de y as van de ongetwince eenheidsceel door de tweelingoperatie in de y_t as getransformeerd.

Bij het bestuderen van het paramagnetische resonantiegedrag van een benzeensulfonaat tweelingkristal zijn de b, c en dus ook de a' as als tweeltallige assen te verwachten. Uit fig. 24 blijkt, dat de metingen van de g tensoren deze symmetrieassen duidelijk aantonen. Deze figuur is een richtingsdiagram waarin de coördinaten ϕ en θ van een bepaalde richting zijn uitgezet als poolcoördinaten. In het diagram zijn de richtingen uitgezet van de hoofdassen 1, 2 en 3 van de g tensoren van de met lijn A, B, C en D corresponderende koperionen (zie tabel II), welke zijn aangegeven door de symbolen $A_1, A_2, A_3, B_1, \dots, D_3$. Rotatie over 180° om de b as transformeert een richting (ϕ, θ) in $(-\phi, \pi - \theta)$, rotatie over 180° om de c as in $(\pi - \phi, \pi - \theta)$. Indien het teken van de richting er niet toe doet, zoals het geval is bij het beschouwen van magnetische eigenschappen als functie van de richting van het veld, is het resultaat van genoemde transformaties evenzeer voor te stellen door de richting $(\pi - \phi, \theta)$, resp. $(-\phi, \theta)$. In fig. 24 corresponderen deze laatstgenoemde transformaties met een spiegeling ten opzichte van de as $\phi = 90^\circ$, resp. $\phi = 0^\circ$. Het is nu duidelijk, dat de twee resonantielijnen A en B corresponderen met de

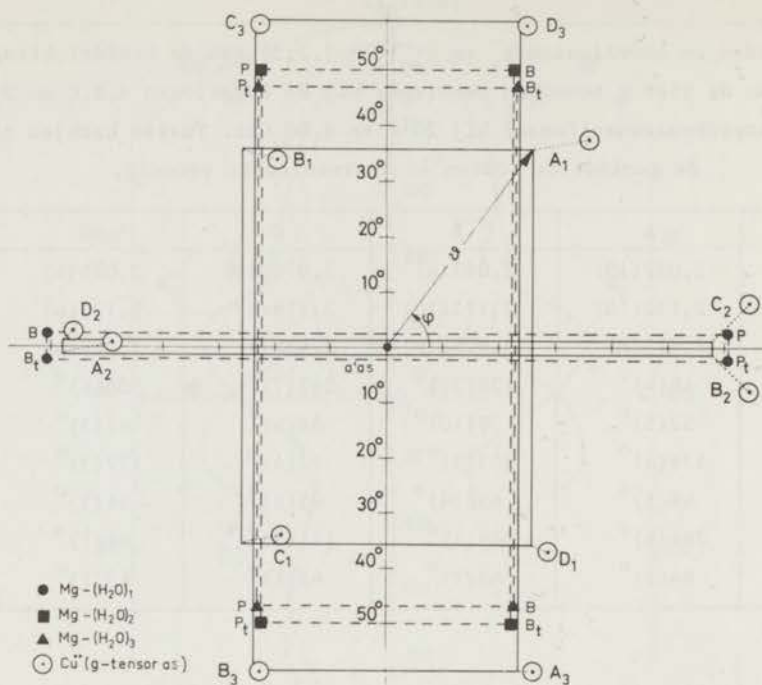


Fig. 24 Polair diagram van de hoofdrichtingen $[(\phi_i, \theta_i), i = 1, 2, 3]$ van de g tensoren van de vier niet-equivalente koperionen A, B, C en D in koperbenzeensulfonaat, en de $Mg-(H_2O)_i$ richtingen in magnesiumbenzeensulfonaat voor de twee niet-equivalente magnesiumionen P en B en de getwinde ionen P_t en B_t .

twee niet-equivalente koperionen in òf de getwinde, òf de ongetwinde eenheids-cel. Hetzelfde geldt voor de lijnen C en D. De tweelingoperatie transformeert A naar D en B naar C. Nadere identificatie van de lijnen is niet mogelijk. De experimenteel bepaalde hoofdrichtingen van de g tensoren waartussen bovenstaande symmetrierelaties bestaan, kunnen worden gemiddeld over de vier verschillende koperionen. Daartoe worden bijvoorbeeld de richtingen B_1 , C_1 en D_1 zodanig getransformeerd, dat zij betrekking hebben op koperion A, waarna de vier richtingen kunnen worden gemiddeld. Op deze wijze verkrijgen we de drie getrokken rechthoeken in fig. 24. De gemiddelde afwijking van de richtingen A_1 , B_1 , C_1 en D_1 van de gemiddelde richtingen bedraagt voor de rechthoeken behorende bij de indices 1, 2 en 3 respectievelijk $6\frac{1}{2}^\circ$, 7° en $1\frac{1}{2}^\circ$.

Afgaande op de opmerking in ref. 93, dat de metaalatomen in zink- en magnesiumbenzeensulfonaat omringd zijn door regelmatige octaëders van watermoleculen, zou men een isotrope g waarde kunnen verwachten voor het isomorfe koperzout, voorzover het kristalveld dat op het koperion werkt, wordt bepaald door de omringende octaëder. Echter, uit de gegevens in ref. 93 kan worden afgeleid, dat de drie $M-(H_2O)_i$ afstanden verschillen. In de magnesiumverbinding is de $M-(H_2O)_2$ afstand ongeveer 7% groter dan de $M-(H_2O)_1$ en ongeveer 4% groter dan de $M-(H_2O)_3$ afstand. In de zinkverbinding bedragen deze percentages respectievelijk 8 en 1%. De octaëder is dus duidelijk vervormd in de $M-(H_2O)_2$ richting. In fig. 24 zijn de drie $Mg-(H_2O)_i$ richtingen uitgezet voor elk van de magnesiumionen P , B , P_t en B_t . De punten in dit polair diagram die via symmetrieoperaties met elkaar in verband staan, zijn door een gestreepte lijn verbonden. De metaal-water richtingen in de zinkverbindingen wijken van de overeenkomstige richtingen in het magnesiumzout ten hoogste $3\frac{1}{2}^\circ$ af. Uit fig. 24 blijkt, dat de hoofdrichtingen van de g tensoren van koperbenzeensulfonaat in de buurt liggen van de Mg (of Zn)- $(H_2O)_i$ richtingen. Gemiddeld per rechthoek i verschillen de magnetische richtingen voor $i = 1, 2$ en 3 respectievelijk 7° , 8° en $12\frac{1}{2}^\circ$ van de kristallografische. Aannemende dat het kristalveld ter plaatse van een koperion hoofdzakelijk wordt bepaald door de omringende wateroctaëder, moeten de koper-water richtingen met de hoofdassen van de g tensor samenvallen. De gemiddelde coördinaten ϕ en θ van de koper-water richtingen, die we aldus hebben bepaald, kunnen uit fig. 24 worden afgelezen en zijn in tabel III vermeld voor het $(0,0,0)$ koperion, terwijl ter vergelijking de coördinaten van de corresponderende magnesium-water richtingen in $Mg(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 6H_2O$ zijn gegeven.

Tabel III

vergelijking tussen de coördinaten ϕ en θ van de hoofdrichtingen van de gemiddelde g tensor van het $(0,0,0)$ koperion van koperbenzeensulfonaat en de coördinaten van de $Mg-(H_2O)$ richtingen ⁹³⁾ van het $(0,0,0)$ magnesiumion van magnesiumbenzeensulfonaat.						
	ϕ	θ	ϕ	θ	ϕ	θ
$Cu(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	234°	44°	1°	58°	112°	63°
$Mg(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 6H_2O$	244°	52°	2°	61°	114°	55°

In de tabel zijn voor de koperverbinding achtereenvolgens de richtingen van de gemiddelden g_1 , g_2 en g_3 gegeven en voor de magnesiumverbinding de richtingen

$Mg-(H_2O)_3$, $Mg-(H_2O)_1$ en $Mg-(H_2O)_2$.

De resultaten van dit EPR experiment ondersteunen de veronderstelling dat de structuur van koperbenzeensulfonaat isomorf is met de bekende structuur van magnesium- en zinkbenzeensulfonaat. Binnen de meetnauwkeurigheid zijn de g waarden van de rombische g tensoren van de twee niet-equivalente koperionen in de ongetwinde eenheidscel zowel aan elkaar gelijk als aan die van de koperionen in de getwinde cel. De gemiddelde g waarden zijn $g_1 = 2,075$, $g_2 = 2,123$ en $g_3 = 2,437$.

b) *bc vlak*. Voor zekere oriëntaties van het magnetische veld in het getwinde $Cu(C_6H_5SO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kristal is het aantal paramagnetische resonantielijnen kleiner dan vier. Bijzondere richtingen waarvoor slechts een lijn wordt waargenomen, zijn de a', b en c assen: de magnetische assen van het getwinde kristal. De vier koperionen P , B , P_t en B_t zijn voor deze veldrichtingen equivalent. Bijzondere vlakken waarvoor ten hoogste twee resonantielijnen optreden, zijn het a'b vlak (P en P_t en evenzo B en B_t equivalent), het a'c vlak (P en B en evenzo P_t en B_t equivalent) en het bc vlak (P en B_t en evenzo B en P_t equivalent). In principe kan uit het vergelijken van de geïntegreerde intensiteiten van de resonantielijnen worden bepaald, hoeveel procent van het kristal is getwint. Deze vergelijking wordt echter bemoeilijkt door de hoekafhankelijkheid van zowel de intensiteit als de lijnbreedte van de resonantielijnen.

In een ongetwint koperbenzeensulfonaat kristal zouden ten hoogste twee resonantielijnen optreden, en zou er één vlak zijn waarin slechts één lijn zichtbaar is. De richtingen die in dit vlak bij extreme g waarden behoren, zouden tezamen met de b as de magnetische assen van het ongetwinde kristal vormen.

In een willekeurig kristalvlak is de hoekafhankelijkheid van g^2 van elk koperion A, B, C en D gegeven door een \cos^2 functie, terwijl een polair diagram van g^{-1} een ellips oplevert. Fig. 22 laat zien dat de in het bc vlak gemeten hoekafhankelijkheid van g^2 goed overeenstemt met de door een getrokken lijn gegeven \cos^2 functie. De snijpunten van de g_{AC}^2 en g_{BD}^2 krommen liggen inderdaad bij die hoeken waarvoor het veld evenwijdig staat aan de b of c as. De kleine symbolen in fig. 22 stellen g^2 waarden voor, die uit de gemiddelde g waarden zijn berekend. De overeenstemming met de metingen in het bc vlak is goed.

Bij wijze van benadering zou de rombische symmetrie van de g tensoren door een tetragonale kunnen worden vervangen. Dan is $g_3 \equiv g_{//}$ en $g_2 = g_1 \equiv g_{\perp}$. Met de gegeven $g_3 = 2,437$ en de hoek tussen a' en de hoofdrichting corresponderende met g_3 , $\theta_3 = 63^\circ$ (zie tabel III), kan dan uit de minimale g waarde in het bc

vlak, $g_{\min} = g_1 = 2,10$, de maximale g waarde in het bc vlak, g_{\max} , worden berekend met de uitdrukking

$$g_{\max}^{-2} = \cos^2 \theta_3 (1/g_{\min}^2 - 1/g_{//}^2) + 1/g_{//}^2 \quad (92)$$

De goede overeenstemming tussen de gemeten en berekende waarde van g_{\max} (beiden 2,37) bevestigt de juistheid van de toegepaste benadering, die geoorloofd is vanwege het geringe verschil tussen g_1 en g_2 .

c) *Lijnvorm.* De g waarden en de lijnbreedten van de in fig. 21 gegeven resonantielijnen behorende bij de a' , b en c richtingen van het magneetveld zijn in tabel IV vermeld. De lijnen vertonen een opvallend verschil in vorm.

Tabel IV

g waarden en lijnbreedten (in gauss) van koperbenzeensulfonaat voor enkele oriëntaties van H bij 20 K en 9,60 GHz.					
H parallel aan	a'	a'	b	c	c
h parallel aan	b	c	c	b	a'
g	2,167	2,167	2,148	2,323	} experiment
ΔH	214	214	125	265	
Dipolaire ΔH , g isotroop ¹²⁾	276	276	426	387	} theorie
Dipolaire ΔH , g anisotroop ¹⁹⁾	276		443	369	

Naast de experimentele lijnen zijn in fig. 21 theoretische lijnen getekend, die dezelfde maximale intensiteit en lijnbreedte hebben. De van cirkels voorziene gestreepte lijn stelt een Gausslijn voor, de gestippelde lijn met de vierkanten een Lorentzlijn. Voor H evenwijdig aan de a' of de c richting wordt de vorm van de resonantielijns betrekkelijk goed door een Gaussfunctie beschreven, maar voor de b richting is de lijn duidelijk Lorentzvormig. In beide gevallen hebben de flanken van de resonantielijnen een iets grotere intensiteit dan die van de theoretische curven. De afwezigheid van verzadiging is tijdens het experiment zorgvuldig gecontroleerd. De verhouding van de intensiteiten van de a'_b en de a'_c resonantielijnen is 1,187. Dit is binnen 1,5% gelijk aan de theoretische waarde voor $S = \frac{1}{2}$, namelijk het quotiënt van de g^2 waarden die bij de

richting van het microgolfveld behoren ⁵¹), $g_b^2/g_c^2 = 1,170$. De aanwezigheid van vier niet-equivalente koperionen is bij het vergelijken van de intensiteiten van de in fig. 21 getoonde resonantielijnen niet van belang, daar zowel H als h georiënteerd zijn in richtingen, waarvoor de koperionen zich equivalent gedragen.

De magnetische wisselwerking tussen de koperionen heeft geen zuiver dipolair karakter, daar de lijnvorm niet voor alle richtingen van het magneetveld Gaussisch is. De Lorentzform van de resonantielijns voor H//b duidt op de aanwezigheid van exchange-interacties. Het $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristal is wat betreft de koperionen opgebouwd uit lagen, die evenwijdig zijn aan het bc vlak en afwisselend P en B koperionen bevatten. De afstand tussen de lagen bedraagt ongeveer $\frac{1}{4}a$ (11,6 Å). In een laag is de afstand tussen de koperionen die langs een lijn parallel aan de b as liggen 6,3 Å en die tussen koperionen op lijnen langs de c as 7,0 Å. De kleinste afstand tussen P en B koperionen is 12,0 Å. Het lijkt niet aannemelijk, dat tussen de koperionen uit verschillende lagen exchangewisselwerking mogelijk is. In het bc vlak zijn verscheidene mogelijke super-exchangeleden aan te wijzen. Deze paden lopen langs tenminste twee zuurstofionen.

Voor $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is berekend hoe groot de lijnbreedte is voor H//a', b en c in geval van een zuiver dipolaire wisselwerking. Resonantielijnen van magnetisch niet te sterk verdunde verbindingen hebben dan de Gaussvorm (zie 1.3.3). Voor een Gausslijn is het verband tussen de lijnbreedte ΔH en het tweede moment $\langle (H - H_0)^2 \rangle$ (zie 1.3.2)

$$\Delta H = 2\{2 \ln 2 \langle (H - H_0)^2 \rangle\}^{\frac{1}{2}} \quad (93)$$

of, als functie van de microgolffrequentie,

$$\Delta H = 2,36\{\langle (v - v_0)^2 \rangle\}^{\frac{1}{2}} h/g\mu_B \quad (94)$$

Met behulp van de momentenmethode kan het tweede moment worden berekend. Uit (94) volgt dan de lijnbreedte.

Voor een isotrope paramagnetische stof die equivalente spins met $S = \frac{1}{2}$ bevat, wordt voor $g\mu_B H \ll kT$ de formule van Van Vleck (verg. 20)

$$\langle (v - v_0)^2 \rangle = (9\mu_B^4/16h^2)g^4 S_H \quad (95)$$

waarin

$$S_H \equiv \sum_{j \neq i} (3 \cos^2 \theta_{ij,H} - 1)^2 / r_{ij}^6 ,$$

met $\theta_{ij,H}$ de hoek tussen H en de lijn die de spins i en j verbindt, en r_{ij} de afstand tussen de spins.

Voor H evenwijdig aan de hoofdas g_3 van de g tensor en $h//g_1$, geldt de formule van Kopvillem voor het tweede moment van een resonantielijne van een anisotrope paramagnetische stof (verg. 33)

$$\langle (v - \nu_0)^2 \rangle = (\mu_B^4 / 16h^2) G_3 ,$$

met

$$G_3 \equiv g_1^4 S_{11} + g_2^4 S_{22} + 4g_3^4 S_{33} + 2g_1^2 g_2^2 S_{12} - 4g_1^2 g_3^2 S_{13} - 4g_2^2 g_3^2 S_{23} ,$$

waarin

$$S_{nm} \equiv \sum_{j \neq i} (3 \cos^2 \theta_{ij,n} - 1)(3 \cos^2 \theta_{ij,m} - 1) / r_{ij}^6 .$$

$\theta_{ij,n}$ is hierin de hoek tussen de hoofdas g_n van de g tensor en de verbindingslijn van spins i en j. Substitutie van een isotrope g waarde in de formule van Kopvillem levert de gelijkheid

$$S_{11} + S_{22} - 5S_{33} + 2S_{12} - 4S_{13} - 4S_{23} = 0 . \quad (96)$$

Voor koperbenzeensulfonaat zijn voor een spin P de dipoolsommen S_{nm} berekend voor 26 buren in de P laag van deze spin en voor 12 buren in elk van de twee aangrenzende B lagen (50 totaal). Het resultaat van deze berekeningen is ($\times 10^{-5} \text{ \AA}^{-6}$)

$$\begin{array}{lll} S_{aa} = 6,066, & S_{bb} = 14,735, & S_{cc} = 10,384, \\ S_{ab} = -5,208, & S_{ac} = -0,856, & S_{bc} = -9,527. \end{array}$$

Beide genoemde formules voor het tweede moment gelden voor een stof welke magnetisch equivalente koperionen bevat. De formules kunnen echter worden gebruikt om de lijnbreedte van koperbenzeensulfonaat bij benadering te bepalen. In de tweede rij van tabel IV zijn de gemeten lijnbreedten gegeven. De derde rij in de tabel geeft de berekende lijnbreedten volgens de formule van Van Vleck, waarbij voor H evenwijdig aan de a', b en c as de bijbehorende g waarde is ingevuld. De onderste rij in tabel IV geeft de dipolaire lijnbreedte volgens de formule van Kopvillem, waarbij is verondersteld, dat het kristal equivalente spins heeft en met een g tensor is te beschrijven, die de a', b en c richtingen

als hoofdrichtingen heeft met als g waarden g_a , g_b en g_c . De invloed van de anisotropie op de lijnbreedten blijkt betrekkelijk klein te zijn.

De berekening wijst uit, dat de lijnbreedten ΔH_a , en ΔH_c aan hoofdzakelijk dipolaire interacties kunnen worden toegeschreven, terwijl voor $H//b$ aanzienlijke exchangeversmalling optreedt. Wat betreft de hoekafhankelijkheid van de lijnbreedte in het bc vlak, die in fig. 23 is gegeven, is op te merken, dat dipolaire interacties alléén aanleiding geven tot een hoekafhankelijkheid van de lijnbreedte, die zowel voor $H//b$ als $H//c$ een maximum vertoont. Fig. 23 laat zien dat nabij de b richting het maximum van de lijnbreedte ongeveer 20° uit de b richting is verschoven. Dus ook de hoekafhankelijkheid van de lijnbreedte wijst op de aanwezigheid van een extra (exchange) wisselwerking naast de dipolaire wisselwerking. De in hoofdstuk I beschreven theorieën inzake exchangeversmalling gelden voor een symmetrische, isotrope Heisenberg exchange-wisselwerking. In koperbenzeensulfonaat treedt kennelijk een symmetrische, anisotrope exchange-wisselwerking op, die met drie exchangeconstanten J_a , J_b en J_c is te karakteriseren (zie Hillaert ¹²¹). Nu liggen de koperionen van koperbenzeensulfonaat in lagen evenwijdig aan het bc vlak. De afstand tussen de koperionen in de lagen ($6,3 \text{ \AA}$ langs de b as en $7,0 \text{ \AA}$ langs de c as) is veel kleiner dan die tussen de lagen (ongeveer 11 \AA). Op grond van deze grote afstand en de inwendige structuur van het kristal kan men verwachten, dat de exchange-wisselwerking tussen koperionen van verschillende lagen mag worden verwaarloosd ten opzichte van de exchange binnen de lagen. Dit betekent dat we inderdaad mogen verwachten dat de experimenteel bepaalde ΔH_a , niet veel verschilt van de op basis van dipolaire wisselwerking berekende waarde. In ref. 121 wordt aangenomen dat $J_b = J_c$; zoals hierboven is opgemerkt suggereren onze resultaten dat $J_b \gg J_c$.

HOOFDSTUK 7

PARAMAGNETISCHE RESONANTIE IN $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NABIJ T_N

7.1 Inleiding

In dit hoofdstuk worden de resultaten besproken van de meting van de temperatuurafhankelijkheid van de paramagnetische resonantielijnbreedte van $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in de buurt van de Néeltemperatuur. Het doel van deze meting is om na te gaan of nabij T_N lijnverbreding optreedt en of deze verbreding met een eenvoudige relatie is te beschrijven.

De antiferromagnetische stof $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is sinds 1950 het onderwerp van talrijke experimenten en theoretische beschouwingen en behoort met MnF_2 tot de meest bestudeerde antiferromagneten. De eerste systematische onderzoeken naar het magnetisch gedrag van $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zijn uitgevoerd in het Kamerlingh Onnes Laboratorium. De resultaten hiervan zijn samengevat door Gorter⁹⁴). Voor ons zijn met name van belang de antiferromagnetische resonantiemetingen van Ubbink⁵⁸) en Gerritsen⁵⁹). Zoals ook in het overzichtsartikel van Nagamiya, Yosida en Kubo⁵⁷) is beschreven, is de frequentie- en temperatuurafhankelijkheid van de posities van de AFMR lijnen van $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in overeenstemming met de AFMR theorie van Nagamiya, Keffer en Kittel voor een orthorombische antiferromagneet met twee onderroosters. Op grond hiervan zal het mogelijk blijken te zijn de waarde van T_N van koperchloride uit de ESR metingen zelf af te leiden.

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ heeft twee eigenschappen die de meting van de temperatuurafhankelijkheid van de lijnbreedte vergemakkelijken. Het Néelpunt (4,3 K) ligt in een goed toegankelijk temperatuurgebied, en voorts bedraagt de paramagnetische lijnbreedte bij $T \gg T_N$ slechts enkele tientallen gauss, zodat met de beschikbare apparatuur ook een aanzienlijke verbreding goed kan worden gemeten.

7.2 Kristallografische en magnetische structuur

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is een orthorombisch kristal van de bipyramidale klasse mmm .

De ruimtgroep is $Pmna$ en de roosterafstanden zijn $a = 7,38$, $b = 8,04$ en $c = 3,72 \text{ \AA}$ ⁹⁵). De eenheidscel bevat twee moleculen. De koperionen bevinden zich op de hoeken van de eenheidscel en in de centra van de ab vlakken; ze zijn omringd door een octaëder bestaande uit vier chloor- en twee zuurstofionen. De octaëders om de twee kristallografisch verschillende koperionen op de plaatsen $(0,0,0)$ en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ zijn ten opzichte van elkaar om de b as gedraaid (zie fig. 2 in ref. 96). De kristallen groeien als naalden in de c richting. Het ab vlak is een splijtvlak.

Omtrent de magnetische structuur van antiferromagnetisch $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ heeft geruime tijd onzekerheid bestaan. Neutronendiffractie metingen van Shirane et al. ⁹⁷) hebben tenslotte de door Poulis en Hardeman ⁹⁸) voorgestelde rangschikking van de koperspins bevestigd. De antiferromagnetische ordeningsrichting is de a as. De spins in een gegeven ab vlak zijn parallel aan elkaar en antiparallel aan de spins in de aangrenzende ab vlakken; naaste burens, die zich in evenwijdig aan de c as gerichte ketens bevinden, zijn dus antiferromagnetisch gerangschikt. Moriya ⁹⁹) heeft gesuggereerd dat $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ "hidden canting" ⁶³) vertoont, d.w.z. een gecompenseerde niet-collineaire antiferromagneet is, en met een vier-onderrooster model dient te worden beschreven, waarbij de spins in het ac vlak liggen en afwisselend ongeveer $+1$ of -1° uit de a richting zijn gebogen. Umebayashi et al. ¹⁰⁰) hebben een dergelijke spinconfiguratie in $CuCl_2 \cdot 2D_2O$ aangetoond. Joenk ¹⁰¹) heeft berekend dat het effect van "hidden canting" op de AFMR modes zoals die met de NKK theorie zijn berekend, te verwaarlozen is in vier-onderrooster antiferromagneten met kleine "canting" hoek. Joenk voorspelde dat de "hidden canting" wèl tot het optreden van nieuwe resonantielijnen leidt, die met zeer hoge frequenties (in het verre infraroodgebied) moeten zijn waar te nemen.

7.3 Experimentele resultaten

a) *Experiment.* De resonantiemetingen aan $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ zijn uitgevoerd met de homodyne ESR spectrometer bij 9,60 GHz volgens de methode van fasegevoelige detectie (schakeling 3 in fig. 12). Bij de meting van de vorm en de breedte van de resonantielijnen is de integrator gebruikt. Wanneer alleen de plaats van de top van de lijn diende te worden bepaald, werd de integrator uit de spectrometer weggelaten, zodat dan de afgeleide van de absorptie naar het veld kon worden geregistreerd.

Zes verschillende stukjes éénkristal zijn onderzocht. Het gewicht van elk van deze preparaten bedroeg circa 1 mg. De stukjes zijn afgespleten van 1 à

3 cm lange $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallen, die door Dr J.J. Eggermont zijn vervaardigd uit een verzadigde oplossing van CuCl_2 in water.

Daar koperchloride kristallen in de lucht vrij snel desintegreren, werd het preparaat zorgvuldig rondom met siliconenvet ingesmeerd, en na op de kristalhouder te zijn geplakt met een extra laag vet afgedekt. Vervolgens werd de kristalhouder in de trilholte gemonteerd. Deze werd geëvacueerd en tijdens de gehele meetperiode op een druk van enkele tienden mm Hg gehouden.

Temperaturen tussen 4,1 en 14 K zijn met behulp van de stookmethode ingesteld. Tussen 4,1 en 4,7 K zijn ook metingen verricht waarbij de trilholte direct contact maakte met de heliumvloeistof (onder maximaal 1 atm overdruk). Het verschil tussen beide methodes was niet waar te nemen.

b) *Magnetische assen.* Tengevolge van de in $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ optredende sterke exchangewisselwerking wordt, ondanks de aanwezigheid van twee niet-equivalente koperionen, slechts één paramagnetische resonantielijne waargenomen²⁹⁾. De richtingsafhankelijkheid van het resonantievelde wordt beschreven door een g tensor die het gemiddelde is van de g tensoren van de afzonderlijke koperionen, en waarvan de hoofdassen langs de kristallografische, en tevens magnetische, assen a, b en c zijn gericht.

Tabel V

g waarden van $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					
ref.	ν (GHz)	T (K)	g_a	g_b	g_c
Itoh ¹⁰²⁾	3,1	300	2,195	2,075	2,26
Gerritsen ⁵⁹⁾	32,0	80;20	2,187	2,037	2,252
Ryabchenko ¹⁰³⁾	9,32	300;77	2,190	2,050	2,248
„	9,32	20,4	2,189	2,047	2,246
Dit proefschrift	9,60	77;20,4	2,187	2,039	2,249

Bij temperaturen T van 20,4 en 77 K en een microgolffrequentie van 9,60 GHz zijn de richtingen van de hoofdassen en de bijbehorende g waarden g_a , g_b en g_c gemeten volgens de in hoofdstuk 5 beschreven procedure. Het gemiddelde resultaat (nauwkeurigheid 0,001) is vermeld in tabel V, waarin ter vergelijking de door Itoh¹⁰²⁾, Gerritsen⁵⁹⁾ en Ryabchenko¹⁰³⁾ gemeten g waarden zijn

opgenomen. De waarden van g_a stemmen evenals die van g_c goed met elkaar overeen, tussen die van g_b is enige discrepantie. De temperatuurafhankelijkheid van de g waarden boven 20 K is praktisch te verwaarlozen.

De bekende hoekafhankelijkheid van het resonantieveld van de AFMR lijnen van $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁹⁾ verschaft de mogelijkheid de richting van de a as nauwkeurig te bepalen. Bij 1,4 K vertoont het resonantieveld van de SF lijn als functie van de richting van het uitwendig veld in het ab vlak namelijk een scherp lokaal minimum ("dip") voor $H//a$. Bij een controlemeting bij 1,4 K bleek de bij 20,4 en 77 K uit de g tensor bepaalde a richting binnen $0,5^\circ$ samen te vallen met de richting die met dit minimum correspondeert.

c) *Néeltemperatuur.* In de literatuur zijn allerlei waarden voor de Néeltemperatuur van $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vermeld. Uit protonmagnetische resonantiemetingen van Poulis et al. ¹⁰⁴⁾ volgt $T_N(H=0) = 4,336$ K, van Benoit et al. ¹⁰⁵⁾ $T_N(0,8 \text{ kG}) = 4,37$ K en van Van der Klink ¹⁰⁶⁾ $T_N = 4,356$ K. Soortelijke warmte experimenten van Friedberg ¹⁰⁷⁾ geven $T_N(0) = 4,31(2)$ K en van Butterworth en Zidell ¹⁰⁸⁾ $T_N(0) = 4,357(10)$ K. Kennelijk kan T_N van preparaat tot preparaat enkele tientallen mK verschillen. Dit duidt op de noodzaak, bij het meten van kritische verschijnselen in een zeker preparaat, de overgangstemperatuur van datzelfde preparaat te bepalen.

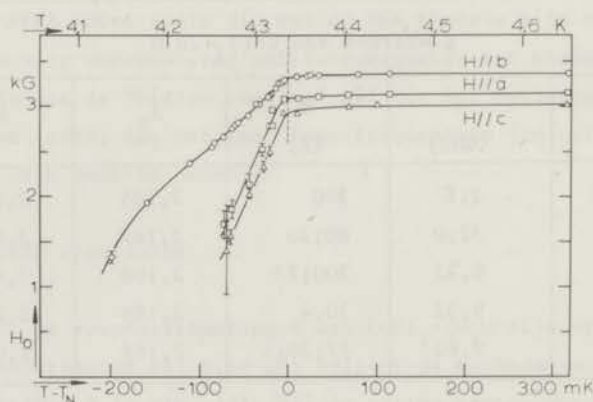


Fig. 25 *Temperatuurafhankelijkheid van de positie van de ESR lijn van $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in de buurt van T_N voor $H//a$, b en c .*

Fig. 25 toont de temperatuurafhankelijkheid tussen 4,1 en 4,7 K van de positie H_0 van de ESR lijn in één van de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ preparaten voor drie

onderscheiden richtingen van het magneetveld H . Wij identificeren de temperatuur waarvoor de knik in de (H_0, T) -krommen optreedt met T_N . Het nagenoeg vlakke deel van de krommen ligt in het paramagnetische gebied. Bij T_N gaat de EPR lijn over in een AFMR lijn. De gemeten temperatuurafhankelijkheid van de AFMR lijn voor $H//a$, b en c is in kwalitatieve overeenstemming met de NKK theorie.

Formule 43 beschrijft de temperatuurafhankelijkheid van de positie van de AFMR lijn (de HF mode) voor $H//a$; deze lijn is slechts zichtbaar tussen T_3 en T_N (zie fig. 6). Voor $H//b$ en c geldt formule 47; daaruit is eenvoudig af te leiden, dat de AFMR lijn voor $H//c$ zich eveneens slechts tussen T_3 en T_N vertoont en die voor $H//b$ (b is de tweede voorkeursrichting) tussen T_2 ($< T_3$) en T_N . De door Gerritsen⁵⁹) bij 9,4 GHz gemeten $T_2 = 4,07$ K, klopt ruwweg met de waarde die volgt uit extrapolatie naar $H_0 = 0$ van de kromme voor $H//b$ in fig. 25.

Uit fig. 25 blijkt, dat de met de plaats van de knik corresponderende Néeltemperatuur, T_N (3 kG) = $4,335 \pm 0,005$ K, nagenoeg niet afhangt van de richting van het magneetveld. Dit is een bevestiging van de NMR metingen van Poulis et al.¹⁰⁴). De waarde van T_N van het preparaat waar fig. 25 betrekking op heeft, stemt toevallig overeen met die in ref. 104. De Néeltemperaturen van de overige preparaten lagen gespreid tussen 4,335 en 4,440 K.

d) *EPR lijnbreedte.* Voor temperaturen $T \gg T_N$ heeft de paramagnetische resonantielijns van $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de Lorentzform; de lijnbreedte ΔH is nagenoeg niet afhankelijk van de temperatuur. Bij 77 K leveren onze metingen, zoals ook in tabel VI is vermeld, als lijnbreedten $\Delta H_a = 71(2)$ G, $\Delta H_b = 47(2)$ G en $\Delta H_c = 57(2)$ G. De index van ΔH geeft de richting van het magneetveld aan.

Beneden 20,4 K, bij welke temperatuur de breedten nog niet van die bij 77 K verschillen, begint de lijnbreedte met dalende temperatuur langzaam toe te nemen. Bij 5,50 K zijn de waarden $\Delta H_a = 86(4)$ G, $\Delta H_b = 49(4)$ G en $\Delta H_c = 69(4)$ G bereikt. Vanaf ongeveer 0,5 K boven T_N begint de lijnverbreding sneller te veranderen. Tussen 0,4 en 0,1 K boven T_N verdubbelt de breedte zich. Vlak boven T_N , d.w.z. resp. 0,05, 0,11 en 0,06 K boven T_N voor $H//a$, b en c , begint de resonantielijns haar Lorentzform te verliezen en wordt zij asymmetrisch.

In fig. 26 zijn de resultaten van de meting van de temperatuurafhankelijkheid nabij T_N van de EPR lijnbreedte van $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vermeld voor $H//a$, b en c . Bij de in deze figuur gegeven temperaturen vertonen de resonantielijns nog de Lorentzform, terwijl de lijnpositie H_0 , zoals blijkt uit fig. 27, slechts in geringe mate van de temperatuur afhankelijk is. Deze metingen zijn uitgevoerd aan het in de vorige paragraaf genoemde kristal waarvoor $T_N = 4,335$ K. De temperatuurafhankelijkheid van zowel de vorm als de positie van de resonantie-

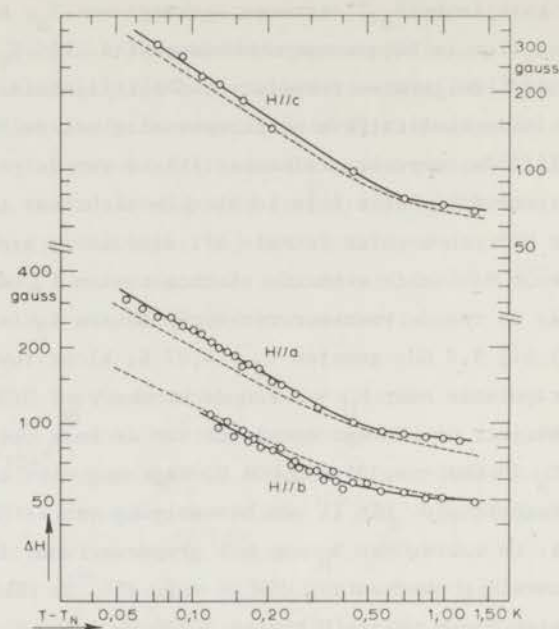


Fig. 26 *Temperatuurafhankelijkheid van de breedte van de EPR lijn van $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vlak boven T_N (4,335 K) voor H//a, b en c. - - - : lijnbreedte zoals berekend uit de relaxatietijden ¹¹⁰).*

lijnen in de overige preparaten bleek niet van de hier genoemde af te wijken, voor zover deze althans t.o.v. de Néeltemperatuur van het desbetreffende preparaat werd beschouwd.

Vlak boven en beneden T_N , waar de resonantielijns asymmetrisch is, kunnen de resultaten niet in een eenvoudige figuur worden weergegeven. We noemen de velden waarbij de intensiteit van de lijn de helft van de topwaarde heeft H_L en H_H ($> H_L$) en definiëren verder de halve lijnbreedten $\Delta H_L = H_0 - H_L$ en $\Delta H_H = H_H - H_0$. Bij $T = T_N$ zijn de lijnbreedten voor H//a, b en c gelijk aan resp. 0,73, 0,50 en 1,57 kG; het quotiënt van de halve lijnbreedten $\Delta H_L / \Delta H_H$ is dan gelijk aan resp. 1,7, 2,6 en 3,2.

De verbreding van de resonantielijns zet zich beneden T_N nog voort. De absorptie, die bij de nadering van T_N al sterk is afgenomen, wordt echter beneden T_N voor H//a en c zo klein, dat de lijnbreedte niet nauwkeurig is te meten. De AFMR lijn voor H//b is intensiever dan die voor H//a en c. ΔH_b heeft 30 mK beneden T_N de waarde 0,75 kG bereikt, terwijl $\Delta H_L / \Delta H_H = 1,6$. Zowel de

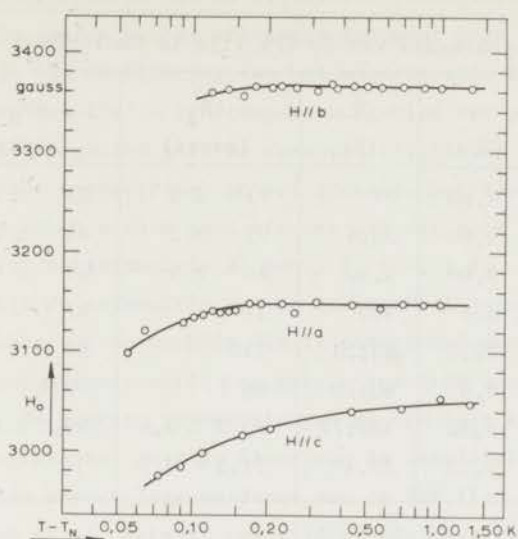


Fig. 27 *Temperatuurafhankelijkheid van het resonantieveld van de EPR lijn van $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vlak boven T_N (4,335 K) voor H//a, b en c.*

breedte als de asymmetrie veranderen bij verdere temperatuurverlaging tot $T_N - 0,2$ K nauwelijks meer.

Wanneer de AFMR lijn bijna is verdwenen wordt een ongeveer 200 gauss brede resonantielijne bij 3,1 kG zichtbaar. Deze kan worden toegeschreven aan het gedeelte van het koperchloride kristal, dat ondanks alle voorzorgen is gedesintegreerd.

7.4 *Discussie*

a) *Lijnbreedte voor $T \gg T_N$.* De Lorentzform van de paramagnetische resonantielijne van $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ weerspiegelt de in dit zout aanwezige exchange-wisselwerking. De exchangeconstante $J = 5 \times 10^{-16}$ erg⁹⁴). De lijnbreedte voor $T \gg T_N$ kan met de theorie van Anderson en Weiss (hoofdstuk 1) worden berekend. Volgens de formules 24, waarin de gemiddelde g waarde 2,16 is gesubstitueerd, is $\omega_p = 6,7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ en $\omega_e = 13,8 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Daar $\omega_e \gg \omega_0$, dient het 10/3 effect in rekening te worden gebracht en volgt de lijnbreedte uit verg. 26. Aldus is $\Delta\omega = 2,2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, hetgeen correspondeert met een lijnbreedte $\Delta H = (\hbar/g\mu_B)\Delta\omega = 12 \text{ G}$.

Tabel VI

lijnbreedte van de EPR lijn in $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					
ref.	ν (GHz)	T (K)	ΔH_a (gauss)	ΔH_b (gauss)	ΔH_c (gauss)
Dit proefschrift	9,60	77	71 \pm 2	47 \pm 2	57 \pm 2
„	9,60	20,4	73 \pm 2	46 \pm 2	57 \pm 2
„	9,60	5,50	86 \pm 4	49 \pm 4	69 \pm 4
Itoh ¹⁰²⁾	3,1	300	57	47	54
Gerritsen ⁵⁹⁾	32,0	80;20	130	85	-
„	9,4	80;20	86 ?	70 ?	-
Ryabchenko ¹⁰³⁾	9,32	300;77	65,0 \pm 0,4	49,5 \pm 0,4	61,6 \pm 0,4
„	9,32	20,4	71,5 \pm 0,7	-	60,2 \pm 0,7

In tabel VI zijn enkele van onze lijnbreedte metingen vermeld tezamen met de resultaten van Itoh ¹⁰²⁾, Gerritsen ⁵⁹⁾ en Ryabchenko ¹⁰³⁾. Onze gegevens stemmen goed met die van Ryabchenko overeen. De metingen van Gerritsen bij 9,4 GHz, die in de tabel van een vraagteken zijn voorzien, zijn onzes inziens onjuist. Gerritsen geeft deze waarden namelijk niet expliciet, maar relatief ten opzichte van door hem verkeerd overgenomen waarden van Itoh. Uit de gegevens in tabel VI blijkt, dat de in $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ voor $T \gg T_N$ gemeten lijnbreedten tenminste een factor 4 groter zijn dan de berekende waarde van 12 G. Het kan niet worden verwacht, dat het in rekening brengen van de hyperfijnwisselwerking en de dipolaire wisselwerking met de protonen deze factor veel omlaag zal kunnen brengen. De Jong en Verstelle ¹⁰⁹⁾ hebben echter laten zien dat de longitudinale spin-spin relaxatietijden in $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kunnen worden verklaard, wanneer naast de dipolaire wisselwerking en de Heisenberg exchangewisselwerking de Dzialoshinski-Moriya antisymmetrische exchangewisselwerking ($\sum_{j>k} 2D_{-jk} \cdot (S_j \times S_k)$) in verg. 35) in aanmerking wordt genomen. Zoals we in 7.4c zullen laten zien voldoen de longitudinale spin-spinrelaxatietijden en de lijnbreedten in $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aan verg. 36. Dit heeft tot gevolg dat voor $T \gg T_N$ ook de lijnbreedte, die zonder D-M wisselwerking nog een factor 4 met de berekende breedte scheelde, volledig kan worden verklaard als we deze antisymmetrische exchangewisselwerking in aanmerking nemen.

b) De lijnbreedte vlak boven T_N . Zoals in fig. 26 is te zien treedt in de

buurt van T_N (4,335 K) een sterke lijnverbreding op. Voor $T < T_N + 0,5$ K wordt de temperatuurafhankelijkheid van de lijnbreedte voorgesteld door $\Delta H \propto (T - T_N)^{-p}$. De waarde van de kritische exponent p is gelijk aan $0,58 \pm 0,07$, onafhankelijk van de richting van het magneetveld. Voor $H//a$ en c volgt de lijnbreedte deze relatie in een temperatuurgebied ter grootte van een dekade in $T - T_N$. Beneden dat gebied gaat de resonantielijnslijn haar Lorentzvorm verliezen. De lijn wordt asymmetrisch en wel zodanig, dat haar intensiteit voor $H < H_0$ als functie van H minder snel afneemt dan die voor $H > H_0$ (zie ook 7.3d). Voor $H//b$ verschijnt de asymmetrie al nabij $T_N + 0,11$ K.

Het is mogelijk de asymmetrie van de resonantielijnen nader te analyseren door gebruik te maken van de methode die is aangegeven door Verbeek, Verstelle en Tjon²⁶). In deze methode wordt het gehele spectrum van resonantielijnen in rekening gebracht. De gemeten asymmetrie van de EPR lijn kan hiermee kwalitatief eenvoudig worden verklaard, daar de flank van de satellietlijn bij frequentie $-\omega_L$ tot de absorptie aan de lage veldkant van de EPR lijn zal bijdragen. De methode van Verbeek et al. vereist een tijdrovende bewerking van elke resonantielijnslijn afzonderlijk, tenzij gebruik wordt gemaakt van de buigpuntsbreedte welke echter uit de ter beschikking staande gegevens niet nauwkeurig kan worden bepaald. Nadere analyse zal een slechts geringe uitbreiding van het temperatuurgebied waarin de relatie $\Delta H \propto (T - T_N)^{-0,58}$ geldt, kunnen opleveren. Daar de bij T_N gemeten lijnbreedte eindig is, zal deze relatie voor de lijnbreedte vlak boven T_N niet meer van toepassing zijn. Aan het slot van hoofdstuk 9 zullen we hierop terugkomen.

c) *Lijnbreedte en spin-spinrelaxatietijd.* De Jong en Verstelle¹¹⁰) hebben de longitudinale spin-spinrelaxatietijd τ van $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gemeten. Deze bleek vlak boven T_N volgens $\tau \propto (T - T_N)^p$ van de temperatuur af te hangen, waarbij de exponent voor het magneetveld langs elk van de drie hoofdassen gelijk was aan $p = 0,59 \pm 0,03$.

Relatie 36,

$$\Delta H_i = \frac{h}{g_i \mu_B} \left[\frac{1}{\tau_j} + \frac{1}{\tau_k} \right] ,$$

die het verband vastlegt tussen de lijnbreedte en de longitudinale spin-spinrelaxatietijden, kan nu experimenteel worden geverifieerd. Uit de door De Jong en Verstelle vlak boven T_N gemeten relaxatietijden¹¹⁰) volgen lijnbreedten die in fig. 26 met gestreepte krommen zijn aangegeven. De overeenstemming met de door ons bepaalde lijnbreedten is zeer goed; de grootste verschillen (ca. 10%) treden op voor $H//a$. Ook bij 20,6 K zijn de spin-spinrelaxatietijden bekend¹⁰⁹).

Als we deze gegevens in relatie 36 substitueren, levert dit lijnbreedten van resp. 74, 52 en 58 G voor H//a, b en c, terwijl onze metingen leiden tot 73, 46 en 57 G (tabel VI). Wij kunnen dan ook vaststellen dat onze lijnbreedte metingen de geldigheid van relatie 36 voor wat betreft $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ duidelijk aantonen.

H O O F D S T U K 8

EPR EN AFMR IN $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

8.1 *Inleiding*

In dit hoofdstuk worden electronspinresonantie metingen aan eenkristallen van lithiumkoperchloridedihydraat beschreven. $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is een antiferromagnetische stof met een Néeltemperatuur van ongeveer 4,4 K. Het magnetisch fasediagram vertoont in de buurt van 10 kG een overgang van de antiferromagnetische naar de spin-flop fase. De kristallografische en magnetische structuur van $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zijn bekend. Lithiumkoperchloride is onderzocht met neutronendiffractie en protonspinresonantie, terwijl ook de soortelijke warmte en de susceptibiliteit gemeten zijn. Er bestaan echter nog weinig gegevens over het paramagnetische en antiferromagnetische electronspinresonantie spectrum. Het doel van onze ESR metingen is om te onderzoeken of in $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, net als in $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in de buurt van T_N kritische verbreding van de paramagnetische resonantielij n optreedt en of de theorie van Nagamiya, Keffer en Kittel op het antiferromagnetische resonantiespectrum van toepassing is.

8.2 *Kristalstructuur*

De kristalklasse van de bruinrode lithiumkoperchloridedihydraat kristallen is $2/m$, de holosymmetrische klasse van het monokliene kristalsysteem. De kristallen worden vervaardigd uit verzadigde oplossingen van CuCl_2 en $\text{LiCl}^{111)}$ of van $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en $\text{LiCl}^{112)}$ in water. De kristalgroei geschiedt bij voorkeur in de richting van de kristallografische a as, waarbij langgerekte prisma's ontstaan. In fig. 28 is de typische vorm van een $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristal getekend. De duidelijkste ribben zijn evenwijdig aan de a as, terwijl de b as in het bovenzvlak ($\bar{1}02$) en de c as in het zijvlak (010) is aan te geven. De kristallen zijn zeer hygroscopisch waardoor ze binnen enkele minuten vervloeien als ze aan de lucht worden blootgesteld, hetgeen gepaard gaat met de vorming van een groene laag aan het oppervlak van het kristal. Loodrecht op de b as zijn de kristallen

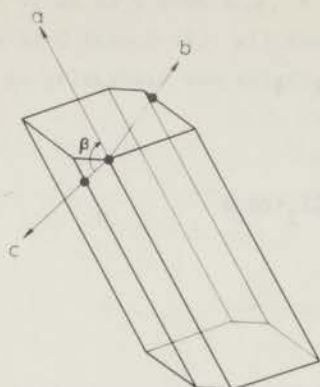


Fig. 28

Typische vorm van een $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristal met daarin aangegeven de oriëntatie van de kristallografische assen.

uitstekend splijtbaar.

De kristalstructuur van $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is door Vossos et al.¹¹³⁾ met röntgenstralen en later door Abrahams en Williams¹¹⁴⁾ met neutronendiffractie onderzocht. De ruimtgroep is $P2_1/c$. De monokliene eenheidscel bevat vier moleculen. Bij 298 K zijn de celconstanten $a = 6,078 \text{ \AA}$, $b = 11,145 \text{ \AA}$, $c = 9,145 \text{ \AA}$ en $\beta = 108^\circ 50'$ en bij 4,2 K, aannemende dat β niet afhankelijk is van de temperatuur, is $b = 11,22 \text{ \AA}$ en $c = 9,07 \text{ \AA}$. In tabel VI van ref. 114 zijn de posities van de atomen van een $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ molecuul bij 4,2 K vermeld in de scheefhoekige coördinaten x , y en z die als fractie van resp. a , b en c zijn gegeven. De coördinaten van de atomen van de overige drie moleculen in de eenheidscel zijn dan $(\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z)$, $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ en $(x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z)$. Voor het koperion is bij 4,2 K $(x, y, z) = (0,8248, 0,0092, 0,1170)$. Om een indruk te krijgen van de opbouw van het kristal zijn in fig. 29 de projecties getekend van de posities van de koperionen langs de a , b en c as. De afstand tussen naaste koperburen, welke in de figuur door een getrokken lijn zijn verbonden, bedraagt $3,46 \text{ \AA}$, die tussen op-een-na-naaste koperburen (gestreepte verbindingslijn) $3,84 \text{ \AA}$. De overige afstanden tussen koperionen zijn groter dan $6,0 \text{ \AA}$. In de structuur vallen vlakke $\text{Cu}_2\text{Cl}_4\text{Li}_2\text{Cl}_2$ groepen op, waarin de twee naaste koperburen met de lithiumionen op één lijn liggen. Fig. 30 toont een dergelijke vlakke groep en laat ook de vervormde Cl_5O octaëders zien die de koperionen omhullen. De lijn $\text{Cl}(1)\text{-Cu-}0(1)$ staat nagenoeg loodrecht op het $\text{Cu}_2\text{Cl}_4\text{Li}_2\text{Cl}_2$ vlak. De in fig. 30 met a gemerkte lijnen zijn evenwijdig met de a as. Halverwege de Cu-Cu verbindingslijn bevindt zich een inversiepoint.

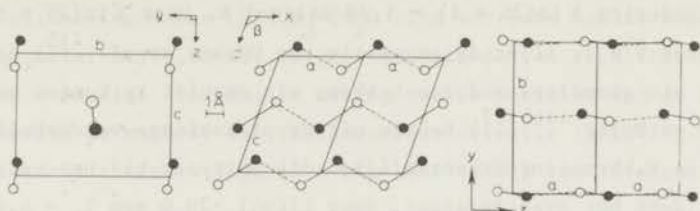


Fig. 29 Projecties van de posities van de koperionen in $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ langs de a , b en c as. Naaste buren zijn door een getrokken lijn en op-een-na-naaste buren door een gestreepte lijn verbonden. De antiparallelle richtingen van de spins in de antiferromagnetische structuur zijn met witte en zwarte cirkels aangeduid.

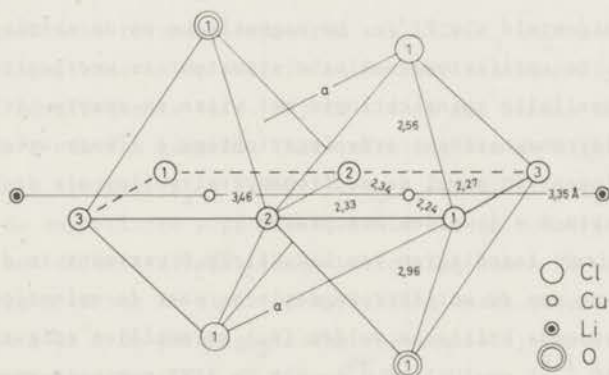


Fig. 30 Omhulling van twee naaste koperburen in $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

8.3 Magnetische eigenschappen

De eerste magnetische onderzoeken in $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zijn in 1960 door Vossos et al. ¹¹⁵⁾ gepubliceerd. Zij vonden bij 5,9 K een maximum in de statische susceptibiliteit en trokken daaruit de conclusie, dat het kristal nabij die temperatuur magnetisch ordent.

Metingen van de soortelijke warmte door Forstat en McNeely ¹¹²⁾ laten een λ anomalie bij $4,40 \pm 0,02$ K zien, welke door hen mede op grond van NMR experimenten als een overgang van de paramagnetische naar de antiferromagnetische

fase wordt geïnterpreteerd. De overgang gaat gepaard met een entropieverandering van 1,35 cal/mol K. Dit komt goed overeen met de voor $S = \frac{1}{2}$ verwachte entropieverandering $R \ln(2S + 1) = 1,38$ cal/mol K. Daar $R \ln(2S + 1) = 2,18$ cal/mol K voor $S = 1$, lijkt de suggestie van Vossos et al.¹¹⁵⁾ dat $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ een triplet als grondtoestand zou hebben, als onjuist te kunnen worden beschouwd.

Spence en Murty^{116,117)} hebben uit de plotselinge verdubbeling van het aantal ^7Li en H kernspinresonantielijnen die optreedt bij het verlagen van de temperatuur door het overgangspunt, voor $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ een $T_N = 4,46 \pm 0,02$ K bepaald. Bij 4,1 K bevinden de kernen zich in een lokaal veld (H_1) van 0,1 à 0,3 kG. Beneden 3,5 K voldoet H_1 ter plaatse van de protonen aan de betrekking $H_1(0) - H_1(T) = aT^m$, met $m = 3$ en $a = 2,00 \text{ G K}^{-3}$. Spence en Murty geven drie mogelijkheden voor de magnetische ruimtgroep van $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Klaassen¹¹⁸⁾ heeft met protonspinresonantie voor $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ een Néel-temperatuur van 4,415 K gemeten.

Uit de combinatie van neutronendiffractie en magnetische susceptibiliteitsmetingen hebben Abrahams en Williams¹¹⁴⁾ de magnetische ruimtgroep van $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vastgesteld als $P2'_1/c$. De magnetische en de chemische eenheidscel zijn even groot. De antiferromagnetische structuur is weergegeven in fig. 29, waarin de antiparallelle spinrichtingen met witte en zwarte cirkels zijn aangeduid. De antiferromagnetische ordeningsrichting e ("easy axis") ligt in het ac vlak. De metingen van zowel de neutronenverstrooiing als de susceptibiliteit kunnen met een spin $S = \frac{1}{2}$ worden beschreven.

Het magnetisch fasediagram van $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vertoont in de buurt van 10 kG een overgang van de antiferromagnetische naar de spin-flop fase. De in de literatuur genoemde kritische velden (H_C) verschillen enigszins: $H_C(1,4 \text{ K}) = 9 \text{ kG}$ ¹¹⁴⁾, $9,8 \text{ kG}$ ¹¹⁹⁾ en $10,5 \text{ kG}$ ⁹⁶⁾. Uit de AFMR metingen van Date en Nagata⁹⁶⁾ blijkt, dat de b as de tweede voorkeursrichting is.

A.c. susceptibiliteit experimenten van Metselaar¹²⁰⁾ hebben aangetoond, dat $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ geen eenvoudige antiferromagneet met twee onderroosters is: het kristal vertoont namelijk nog twee faseovergangen die zich voor $T = 2 \text{ K}$ bij velden van 30 en 55 kG bevinden. De aanwezigheid van deze overgangen is bevestigd door protonspinresonantie metingen van Henkens en Diederix¹²⁰⁾. Bij $T = 2 \text{ K}$ vindt de overgang naar de paramagnetische fase in een $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ poeder plaats in een veld van 150 kG¹²⁰⁾.

Van de vier kristallografisch niet-equivalente koperionen die zich in de eenheidscel bevinden, zijn de naaste burens (fig. 30) magnetisch equivalent, zodat $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ twee magnetisch niet-equivalente koperionen bevat.

8.4 Experimentale resultaten

De resonantiemetingen aan $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zijn verricht met de superheterodyne ESR spectrometer bij 9,60 GHz volgens de methode van rechtstreekse detectie (schakeling 4 in fig. 15). Bij de meting van de posities van de resonantielijnen is bovendien de methode van fasegevoelige detectie (3 in fig. 15) toegepast. Temperaturen tussen 4,7 en 15 K zijn met behulp van de stookmethode ingesteld.

Van de $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eenkristallen zijn evenwijdig aan het ac vlak plakjes afgespleten, waaruit drie preparaten (I, II en III) van ongeveer $2 \times 0,5 \times 0,5$ mm zijn vervaardigd. Dit is, evenals de montage van het preparaat op de kristalhouder, uitgevoerd in een atmosfeer van droge lucht. Elk van de preparaten is met het ac vlak tegen de wand van de kristalhouder geplakt, zodat het hf veld steeds in dit vlak gericht is geweest. De nauwkeurigheid waarmee de richtingen van de a en de c as van het in de trilholte gemonteerde preparaat bekend zijn, bedraagt circa 5° .

Het paramagnetische resonantiespectrum van $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bestaat uit een smalle absorptielijn, waarvan de positie en de vorm onafhankelijk zijn van de richting van het hoogfrequente veld. Bij 20 K zijn met behulp van de procedure GEWA (zie 5.3) de g waarden gemeten. In de richting van de magnetische assen x, y en z zijn de g waarden: $g_x = 2,050(2)$, $g_y = 2,136(2)$ en $g_z = 2,224(2)$. De richting van de magnetische y as bleek, zoals uit de monokliene structuur wordt verwacht, met de kristallografische b richting samen te vallen. De x en de z richting liggen in het ac vlak. De z richting maakt zowel met de a als de c as een hoek van $54,5^\circ$. De paramagnetische resonantielijn heeft de Lorentz-vorm. De lijnbreedte bedraagt bij 77 K voor $H//x$, b en z resp. 186(4), 234(5) en 308(6) G.

De antiferromagnetische ordeningsrichting e is bepaald met behulp van de hoekafhankelijkheid van de AFMR lijnen zoals dat ook bij $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is gebeurd. Deze richting ligt in het ac vlak en maakt hoeken van resp. $70,5^\circ$ en $38,5^\circ$ met de a en de c as. Dit betekent, dat de e as binnen de nauwkeurigheid waarmee het kristal kon worden gemonteerd, samenvalt met de (101) richting van het kristal.

Fig. 31 toont drie antiferromagnetische resonantiespectra die bij temperaturen van 3,092 K, 1,628 K en 1,369 K zijn opgenomen voor $H//e$. Bij 3,092 K (fig. 31a) bestaat het spectrum uit twee lijnen, die we de LF en OR lijn zullen noemen. De OR lijn is zichtbaar tot een temperatuur van 4,23 K en de LF lijn tot 4,320 K. Beneden 2,4 K verschijnt een derde resonantielijn („N1" in fig. 31b).

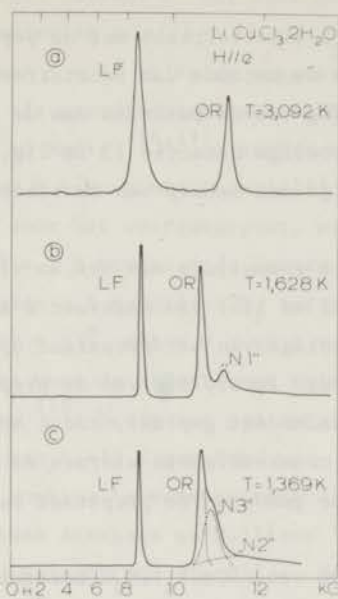


Fig. 31

Het antiferromagnetische resonantie-spectrum van $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bij drie temperaturen en het statische veld in de orderingsrichting e .

Tussen 1,2 K en 1,5 K vertoont het spectrum behalve de LF en de OR lijn twee extra resonantielijnen („N2" en „N3" in fig. 31c). Beneden 1,5 K begint de LF lijn een duidelijke structuur te vertonen. Zoals in fig. 32 te zien is, kunnen we bij $T = 1,260$ K zelfs vier componenten onderscheiden.

De positie van de AFMR lijnen en de paramagnetische lijn (PAR) als functie van de temperatuur is in fig. 33 gegeven voor $H//x$, b en e . De gestreepte lijnen

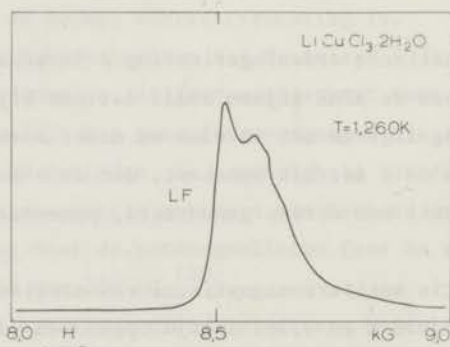


Fig. 32 De vorm van de antiferromagnetische LF lijn van $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bij 1,260 K en $H//e$.

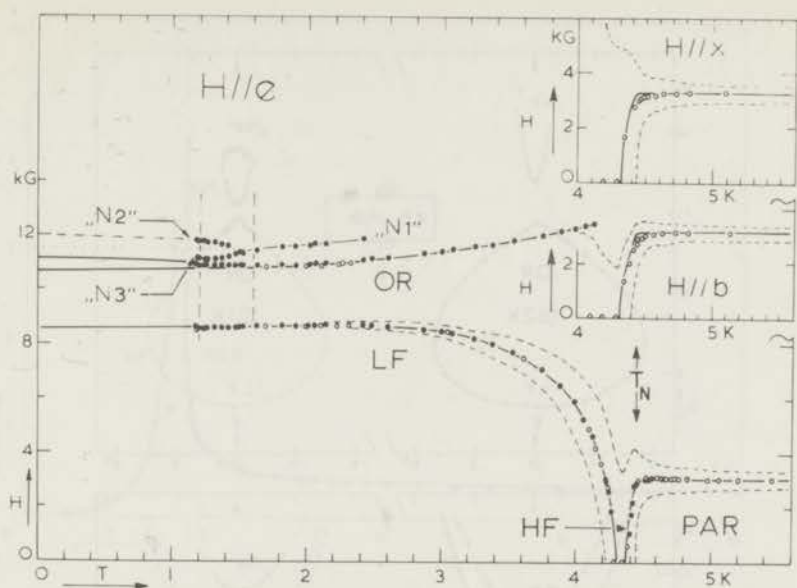


Fig. 33 De temperatuurafhankelijkheid van het resonantieveld van de paramagnetische resonantielijnen (PAR) en de AFMR lijnen HF, LF, OR, „N1“, „N2“ en „N3“ van $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ voor $H//e$. Rechtsboven in de figuur staat het resonantieveld als functie van de temperatuur voor $H//x$ en $H//b$. De gestreepte lijnen geven de velden aan waarbij de absorptie de helft van de maximale waarde heeft. De witte en zwarte rondjes betreffen de preparaten II resp. III.

geven de velden aan waarbij de absorptie de helft van de maximale waarde heeft. Voor elk van de drie richtingen van het magnetisch veld treedt bij $4,440 \pm 0,005$ K een knik op in de lijnpositie krommen. In de figuur staan de meetresultaten van de kristallen II (witte rondjes) en III (zwarte rondjes). De resonantielijnen „N1“, „N2“ en „N3“ zijn alleen in kristal III waargenomen, omdat in dat geval de stookbus om de trilhoute was verwijderd, zodat in een smallere cryostaat bij een kleinere afstand van de poolkernen, d.w.z. in een sterker veld, kon worden gemeten (zie 5.2).

De hoekafhankelijkheid van de resonantievelden van de AFMR lijnen is afgebeeld in fig. 34 voor H in het eb vlak en H in het ac vlak bij temperaturen van ongeveer 1,6 K en 1,2 K. In het eb vlak zijn de resonantielijnen „N1“, „N2“

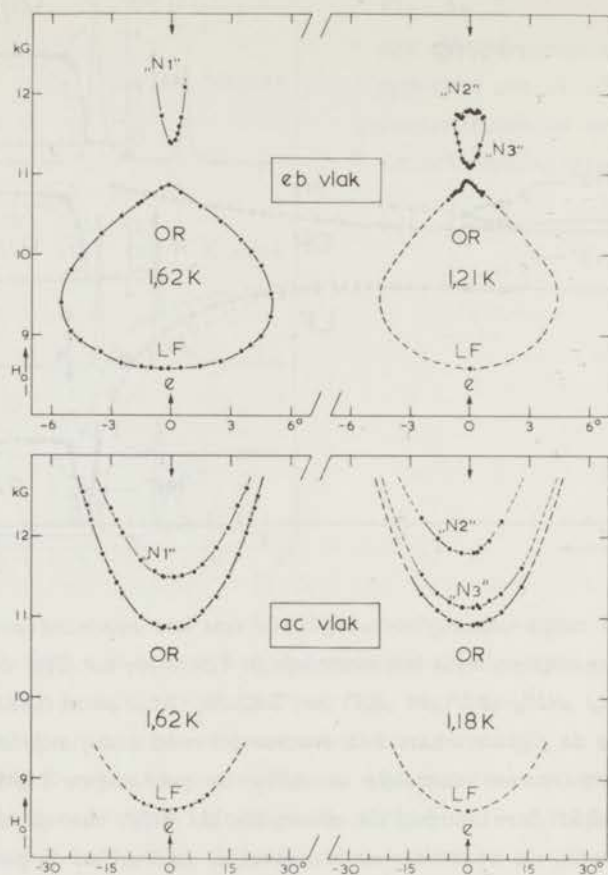


Fig. 34 De hoekafhankelijkheid van de resonantievelen van de AFMR lijnen van $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ voor $H//eb$ vlak en $H//ac$ vlak, bij ongeveer 1,6 en 1,2 K.

en „N3” slechts in een zeer smal gebied ($\pm 1^\circ$) zichtbaar.

In fig. 35 is de temperatuurafhankelijkheid van de breedte van de paramagnetische resonantielij (PAR) en die van de antiferromagnetische LF lijn gegeven voor $H//e$. In de buurt van de Néeltemperatuur treedt een sterke lijnverbreding op. De Lorentzvorm van de paramagnetische resonantielij blijft tot ongeveer 30 mK boven T_N (4,440 K) behouden. Bij lagere temperaturen wordt de PAR lijn asymmetrisch met $\Delta H_L > \Delta H_H$. Bij T_N gaat de paramagnetische resonantielij over in de antiferromagnetische HF lijn, die een dergelijke asymmetrie

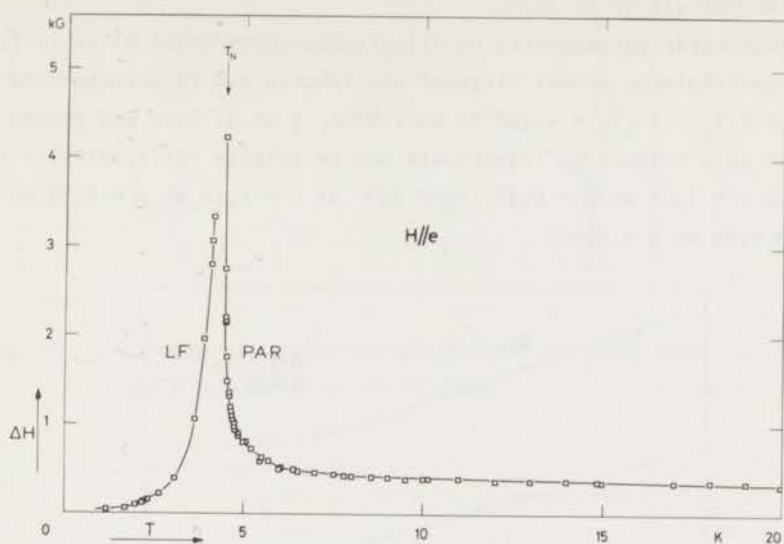


Fig. 35 De temperatuurafhankelijkheid van de breedte van de PAR lijn en de antiferromagnetische LF lijn van $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ voor $H//c$.

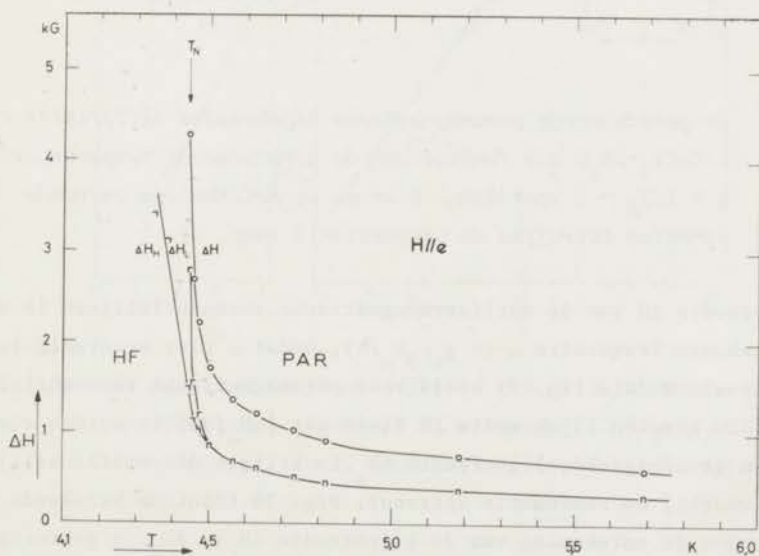


Fig. 36 De asymmetrie van de PAR lijn en de HF lijn van $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ voor $H//c$. Behalve de totale lijnbreedte ΔH zijn de halve lijnbreedte aan de lage (ΔH_L) en de hoge (ΔH_H) veldkant uitgezet als functie van de temperatuur.

vertoont. In fig. 36 zijn ΔH , ΔH_L en ΔH_H uitgezet als functie van de temperatuur voor zowel de PAR als de HF lijn.

De gereduceerde paramagnetische lijnbreedte $\Delta H(T)/\Delta H(77 \text{ K})$ is in fig. 37 op dubbellogarithmische schaal uitgezet als functie van de gereduceerde temperatuur $\epsilon = T/T_N - 1$ ($T_N = 4,440 \text{ K}$) voor H//e, b en x. Over een gebied van drie dekaden in ϵ voldoet de lijnbreedte aan de relatie $\Delta H(T)/\Delta H(77 \text{ K}) = c\epsilon^{-p}$. Voor H//e is $c = 1,01$ en $p = 0,35$, voor H//b is $c = 1,13$ en $p = 0,29$ en voor H//x is $c = 0,94$ en $p = 0,45$.

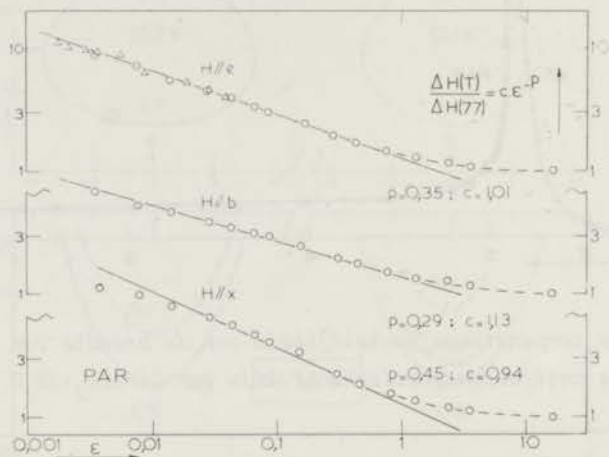


Fig. 37 De gereduceerde paramagnetische lijnbreedte $\Delta H(T)/\Delta H(77 \text{ K})$ van $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als functie van de gereduceerde temperatuur $\epsilon = T/T_N - 1$ voor H//e, b en x. De driehoekige en ronde symbolen betreffen de preparaten I resp. II.

De lijnbreedte ΔH van de antiferromagnetische resonantielijnen is afhankelijk van de gekozen frequentie ω ($= g_e \mu_B H_\omega / h$), omdat ω niet evenredig is met het resonantieveld H (zie fig. 7) zoals voor paramagnetische resonantielijnen het geval is. De gemeten lijnbreedte ΔH dient met $|dH_\omega/dH|$ te worden vermenigvuldigd om een gecorrigeerde lijnbreedte ΔH_ω te krijgen die onafhankelijk is van het veld waarbij de resonantie optreedt. Fig. 38 toont de berekende $|dH_\omega/dH|$ die voor de omrekening van de lijnbreedte ΔH in ΔH_ω is gebruikt. Als we de lijnbreedte ΔH_ω van de antiferromagnetische LF lijn logaritmisch uitzetten als functie van de temperatuur (fig. 39a) blijkt, dat de temperatuurafhankelijkheid van de breedte van de LF lijn kan worden beschreven door $\Delta H_\omega(T) = \Delta H_\omega(0) \exp(T/0,94)$, waarin $\Delta H_\omega(0) = 17 \text{ G}$. Gerritsen⁵⁹) heeft voor

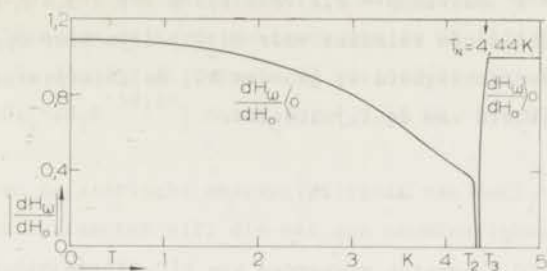


Fig. 38 De temperatuurafhankelijkheid van $|dH_\omega/dH_0|$ voor het resonantieveld H van de LF en de HF lijn.

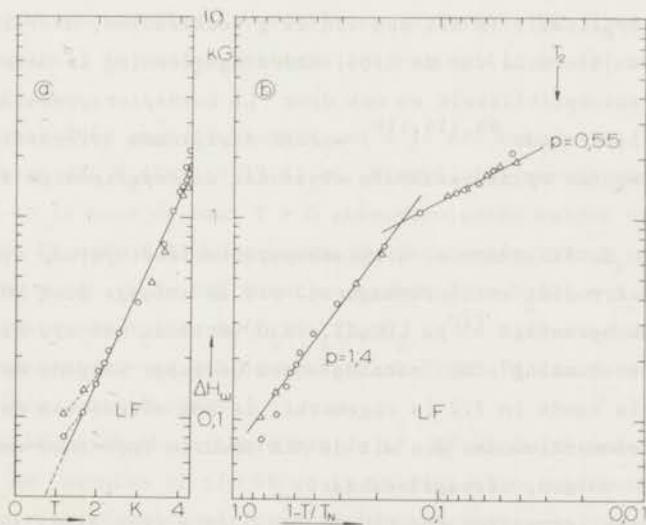


Fig. 39 De temperatuurafhankelijkheid van de lijnbreedte ΔH_ω van de antiferromagnetische LF lijn van de $\text{LiCuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallen I (driehoekjes) en II (rondjes) op log-lin schaal (a) en log-log schaal (b).

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ een dergelijke relatie tussen ΔH_ω en T gevonden, namelijk $\Delta H_\omega(T) = 9 \exp(T/1,05)$. In fig. 39b is de lijnbreedte ΔH_ω op een dubbellogarithmische schaal uitgezet als functie van $1 - T/T_N$ met $T_N = 4,440$ K. Hieruit blijkt dat ΔH_ω ook te beschrijven is door $\Delta H_\omega \propto (1 - T/T_N)^{-p}$ met $p = 1,4$ voor $T < 3,7$ K

en $p = 0,55$ voor $T > 3,7$ K. We zouden de lijnbreedte ook nog kunnen beschrijven door de relatie $\Delta H_{\omega} \propto T^p$ waarin $p = 2,2$ voor $1,5 \text{ K} < T < 3,4 \text{ K}$ en $p = 6$ voor $T > 3,4 \text{ K}$. Deze verschillende relaties voor $\Delta H_{\omega}(T)$ zijn hier opgesomd om duidelijk te maken, dat voorzichtigheid is geboden bij de interpretatie van de temperatuurafhankelijkheid van de lijnbreedte.

8.5 Discussie

De door ons bij 20 K gemeten g waarden van $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $g_x = 2,050(2)$, $g_b = 2,136(2)$ en $g_z = 2,224(2)$, stemmen overeen met de door Date en Nagata⁹⁶⁾ tussen 77 en 300 K bepaalde waarden $g_a = 2,06$, $g_b = 2,14$ en $g_c = 2,22$. De richtingen van de g tensorassen in het ac vlak die Date en Nagata geven, zijn onzes inziens niet juist.

Onze experimenten hebben uitgewezen, dat de antiferromagnetische ordeningsrichting e niet collineair is met een van de g tensorassen, maar in de (101) richting ligt. De juistheid van de (101) ordeningsrichting is bevestigd door metingen van de susceptibiliteit en ook door ^7Li kernspinresonantie experimenten¹²⁰⁾. In de literatuur^{96,114,119)} worden afwijkende oriëntaties van de e as genoemd, die echter op aanvechtbare wijze uit de experimenten zijn afgeleid.

a) *Toetsing van de NKK theorie.* Lithiumkoperchloridedihydraat staat bekend als een vier-onderrooster antiferromagneet. Dit is onlangs door NMR metingen aan de ^7Li kernen bevestigd¹²⁰⁾. $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vertoont net als bijv. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ "hidden canting". De "canting" hoek bedraagt volgens Metselaar¹²⁰⁾ ongeveer 6° . Zoals reeds in 7.2 is opgemerkt, is het effect van de "hidden canting" op de resonantiemodes die uit de NKK theorie voor twee-onderrooster antiferromagneten volgen, verwaarloosbaar.

In het resonantiespectrum van $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (zie fig. 33 en 34) hebben we drie AFMR lijnen geïdentificeerd als resp. de OR, LF en HF mode van een orthorombische antiferromagneet (vergelijk fig. 6). We zullen nagaan of de temperatuur- en hoekafhankelijkheid van deze AFMR lijnen met de NKK theorie (2.2.2) beschreven kunnen worden.

Voor $H//e$ en $T > T_1$ is het resonantieveld van de OR mode het spin-flopveld $H_C(T)$. De temperatuurafhankelijkheid van H_C wordt wel weergegeven door de functie¹²⁷⁾

$$H_C(T) = H_C(0) + D \sinh ET \quad (97)$$

Boven 1,7 K voldoen de metingen van het resonantieveld van de OR mode aan deze

functie met $H_C(0) = 10,53$ kG, $D = 0,1257$ kG en $E = 0,806$ K⁻¹. Het verloop van $H_C(T)$ is in fig. 33 met een getrokken lijn aangegeven. Het blijkt dat de temperatuur T_1 , beneden welke de overgang van de OR lijn in de SF lijn wordt verwacht, lager is dan 1,7 K. Formule 97 beschrijft ook uitstekend het spinflopveld van $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^{58,59}) met $H_C(0) = 6,56$ kG, $D = 0,253$ kG en $E = 0,638$ K⁻¹.

Metingen van de statische susceptibiliteit van $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁸) resulteren in een anisotropieparameter $\alpha(T)$ die met een nauwkeurigheid van enkele procenten voldoet aan de functie

$$\alpha(T) = 1 - (T/T_N)^{2,28} \quad (98)$$

Uit niet-gepubliceerde metingen van de susceptibiliteit door Dr. J.W. Metselaar en ook door W. Schumm is gebleken, dat het gebruik van formule 98 ook voor $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gerechtvaardigd is. We kiezen in formule 98 $T_N = 4,440$ K, de temperatuur waarbij de paramagnetische resonantielijnen in de antiferromagnetische HF lijn overgaat.

Met bovenstaande gegevens voor H_C en α is met behulp van formule 42 (en 46) te berekenen dat $H_B(T=0) = 13,51$ kG. Hierbij is gebruik gemaakt van $H_\omega = 3,10$ kG en is voor de naar $T = 0$ geëxtrapolerde waarde van het resonantieveld van de LF mode 8,55 kG gekozen. De verandering van H_B als functie van de temperatuur wordt in de NKK theorie gegeven door $H_B(T) = H_C(T)H_B(0)/H_C(0)$.

Met bovenstaande $H_C(T)$, $H_B(T)$, $\alpha(T)$, H_ω en de eerder genoemde g waarden ligt nu de temperatuur- en ook de hoekafhankelijkheid van de antiferromagnetische resonantielijnen numeriek vast.

De temperatuurafhankelijkheid van de LF, HF en de SF mode voor $H//e$ is berekend met de formules 42 t/m 46 en is in fig. 33 met getrokken lijnen aangegeven. De overeenstemming met de experimentele gegevens is uitstekend. De NKK theorie voorspelt, dat voor $T > T_4 = 4,250$ K de OR mode niet meer bestaat; het experiment leverde een $T_4 = 4,23$ K. Volgens de berekeningen gaat de OR mode bij 1,51 K (= T_1 , zie fig. 6) over in de SF mode, waarvan bij $T = 0$ het resonantieveld bij ruim 11 kG ligt. Het feit, dat de waarde van de resonantievelden van de OR mode beneden 1,7 K enigszins toeneemt kan met de overgang van de OR in de SF mode worden verklaard. De temperatuurafhankelijkheid van de LF en HF mode vlak onder T_N is voor $H//e$ in fig. 40 op een vergrote temperatuurschaal getekend. Uit de theorie volgt dat $T_2 = 4,320$ K en $T_3 = 4,368$ K. Voor $H//b$ (b is de tweede voorkeursrichting, in 2.2.2 η genoemd) laat fig. 40 zien, dat ook voor deze richting de theorie (formule 47) de experimenteel bepaalde

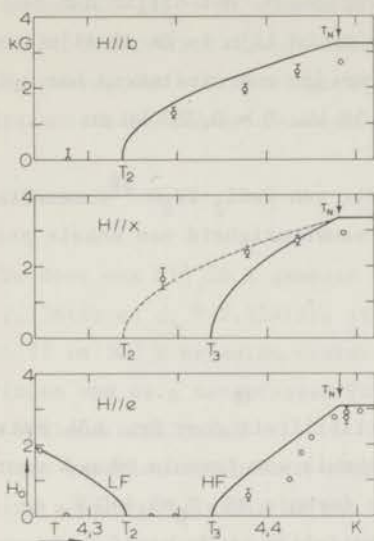


Fig. 40

Theoretische aanpassing van de AFMR resonantievelden in $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vlak onder T_N (4,440 K) voor $H//b$, x en z ; $T_2 = 4,320$ K en $T_3 = 4,368$ K.

temperatuurafhankelijkheid van de AFMR lijn goed beschrijft. Voor $H//z$ (z is de "hard axis") is de berekende temperatuurafhankelijkheid in het middelste plaatje van fig. 40 door een getrokken lijn aangegeven. De gestreepte lijn stelt het berekende verloop van het AFMR veld voor $H//b$ voor. Onze metingen zijn echter verricht in de x richting, die 11° van de z richting afwijkt. Enig verschil tussen de voor $H//x$ gemeten resonantievelden en de voor $H//z$ berekende waarden valt dus te verwachten, alhoewel het samenvallen van de metingen met de berekeningen voor $H//b$ verrassend is.

In fig. 41, 42 en 43 is de gemeten hoekafhankelijkheid van de LF, SF en OR resonantievelden met de NKK theorie vergeleken. In deze figuren is β de hoek die het magnetveld in het eb vlak met de e richting maakt en γ de hoek tussen het magnetveld in het ac vlak en de e richting. De open symbolen representeren de resonantievelden bij negatieve hoeken β en γ . Uit het nagenoeg ontbreken van systematische afwijkingen tussen de open en zwarte symbolen kan worden opgemaakt, dat door ons de richting van de antiferromagnetische assen met bevredigende nauwkeurigheid is bepaald. De vierkante symbolen betreffen preparaat III. In fig. 41a zijn bovendien enkele metingen aan preparaat II (driehoekjes) opgenomen. De berekening van de hoekafhankelijkheid van de AFMR lijnen (met de formules in 2.2.2c en d) is om te beginnen uitgevoerd met de eerder in deze paragraaf genoemde relaties voor $\alpha(T)$ en $H_C(T)$ en de waarden van T_N en H_B .

Beschouwen we ρ ($= H_B^2/H_C^2 = K_2/K_1$), dan is $\rho = 1,65$. Het resultaat van deze berekening is in fig. 41 t/m 43 met gestreepte lijnen weergegeven. Deze theoretische krommen beschrijven de experimenten slechts globaal, reeds. Daarom is nagegaan met welke andere keuze van α en ρ de meetresultaten wel goed met de NKK theorie te beschrijven zouden zijn. De uitkomsten van deze berekeningen zijn met getrokken lijnen in fig. 41 t/m 43 aangegeven. De gekozen waarden van α en ρ zijn in de onderschriften van de figuren vermeld. Het valt op dat deze waarden bij benadering factoren $\frac{1}{2}$ resp. 2 van de eerder bij de berekening van de temperatuurafhankelijkheid van de axiale resonantievelden gebruikte waarden afwijken.

Boven het spin-flopveld H_C hebben we „nieuwe“ AFMR lijnen ontdekt (Zimmerman, Bastmeijer en Van den Handel¹²²), welke niet zonder meer met de NKK theorie kunnen worden verklaard. De temperatuurafhankelijkheid van de resonantievelden van deze lijnen voor $H//e$ is in fig. 33 gegeven. De lijn „N1“ is boven 2,5 K niet waargenomen en splitst zich beneden 1,5 K in twee lijnen

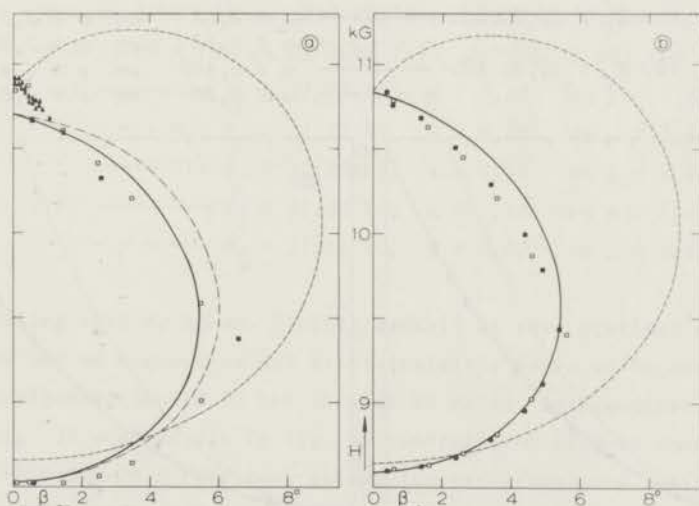


Fig. 41 Theoretische krommen voor de hoekafhankelijkheid in het eb vlak van de positie van de AFMR lijnen van $LiCuCl_3 \cdot 2H_2O$ voor $T = 1,2$ K (a) en $1,807$ K (b).

(a) $H_C = 10,70$ kG:	—————	$\alpha = 0,488$	en	$\rho = 3,4$
	- - - - -	$\alpha = 0,55$	en	$\rho = 2,8$
	· · · · ·	$\alpha = 0,95$	en	$\rho = 1,65$
(b) $H_C = 10,85$ kG:	—————	$\alpha = 0,468$	en	$\rho = 3,4$
	- - - - -	$\alpha = 0,86$	en	$\rho = 1,65$.

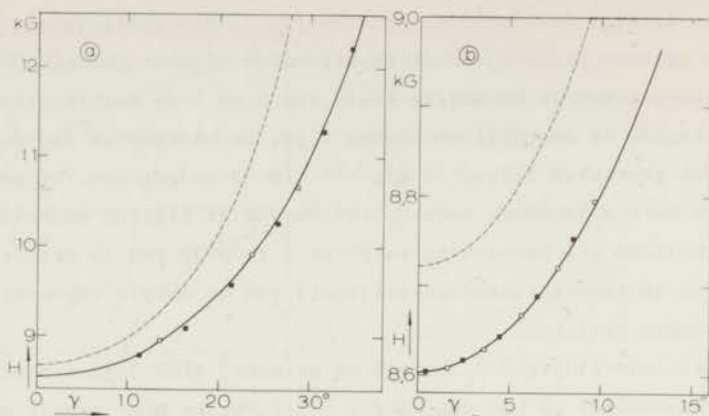


Fig. 42 Theoretische krommen voor de hoekafhankelijkheid in het ac vlak voor de positie van de LF lijn van $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ voor $T = 1,17$ K (a) en $T = 1,69$ K (b).

(a) $H_C = 10,70$ kG: ————— $\alpha = 0,55$ en $\rho = 2,8$
 - - - - - $\alpha = 0,95$ en $\rho = 1,65$
 (b) $H_C = 10,85$ kG: ————— $\alpha = 0,466$ en $\rho = 3,4$
 - - - - - $\alpha = 0,90$ en $\rho = 1,65$.

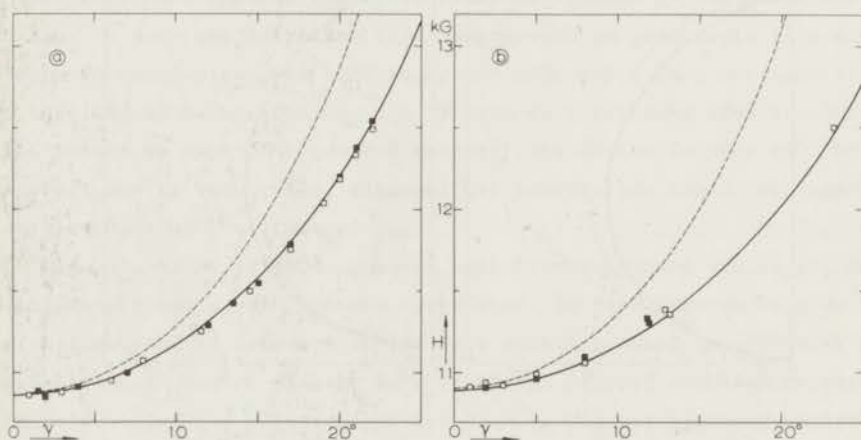


Fig. 43 Theoretische krommen voor de hoekafhankelijkheid in het ac vlak van de positie van de OR lijn van $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bij $T = 1,619$ K (a) en die van de SF lijn bij $T = 1,17$ K (b).

(a) $H_C = 10,86$ kG: ————— $\alpha = 0,452$ en $\rho = 3,4$
 - - - - - $\alpha = 0,90$ en $\rho = 1,65$
 (b) $H_C = 10,70$ kG: ————— $\alpha = 0,95$ en $\rho = 2,8$
 - - - - - $\alpha = 0,95$ en $\rho = 1,65$.

„N2" en „N3". De hoekafhankelijkheid van de positie van de nieuwe AFMR lijnen is in fig. 34 en 44 gegeven. In het eb vlak zijn de lijnen alleen zeer dicht

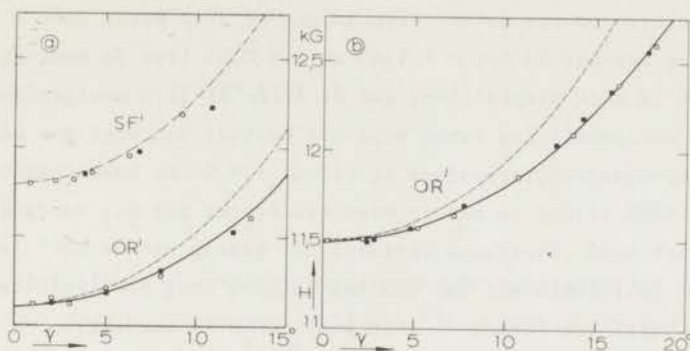


Fig. 44 Theoretische krommen voor de hoekafhankelijkheid in het *ac* vlak van de AFMR lijnen „N2" (SF') en „N3" (OR') van $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bij $T = 1,175 \text{ K}$ (a) en de AFMR lijn „N1" (OR') bij $T = 1,619 \text{ K}$ (b).

- (a) ————— $H_C = 11,11 \text{ kG}$, $\alpha = 0,95$ en $\rho = 2,15$
 - - - - - $H_C = 11,11 \text{ kG}$, $\alpha = 0,95$ en $\rho = 1,65$
 - · - · - · $H_C = 11,66 \text{ kG}$, $\alpha = 0,95$ en $\rho = 1,65$
 (b) ————— $H_C = 11,49 \text{ kG}$, $\alpha = 0,465$ en $\rho = 3,4$
 - - - - - $H_C = 11,49 \text{ kG}$, $\alpha = 0,90$ en $\rho = 1,65$.

bij de *e* richting waar te nemen. Slechts dankzij de zeer precieze oriëntatiemogelijkheden van de magneet en het kristaltafeltje waren we in staat de genoemde hoekafhankelijkheid in het *eb* vlak te meten. In tegenstelling tot de krommen in fig. 34 stellen die in fig. 44 theoretische krommen voor. Indien we aannemen dat $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ twee zwak-gekoppelde orthorombische antiferromagnetische systemen met twee onderroosters zou bevatten die iets verschillende exchange-wisselwerkingen hebben, dan kan de AFMR lijn „N1" worden opgevat als de oriëntatie-resonantielijn OR' van het tweede systeem. De temperatuurafhankelijkheid van het resonantieveld van de OR' lijn en ook de hoekafhankelijkheid in het *ac* vlak (kritische hyperbool) duiden op een tweede spin-flop overgang, 0,6 kG boven de in fig. 33 met OR aangeduide spin-flop overgang. Dit is bevestigd door susceptibiliteitsmetingen van Metselaar¹²⁰), welke nabij 11 kG twee faseovergangen laten zien. De kritische hyperbool van de OR' lijn, welke in fig. 44b met een getrokken lijn is aangegeven, voldoet aan formule 49 waarbij

$\rho = 3,4$. Qua hoekafhankelijkheid lijkt de AFMR lijn „N3" de voortzetting beneden 1,5 K van de OR' lijn. Bij 1,175 K voldoet de hoekafhankelijkheid van deze lijn aan formule 49 waarbij $\rho = 2,15$ (de getrokken lijn in fig. 44a). In het model kan de lijn „N2" als de SF' mode van het tweede systeem worden geïdentificeerd. De hoekafhankelijkheid van de SF' lijn in het ac vlak wordt voor $T = 1,175$ K beschreven door formule 50 met $\rho = 1,65$ en $\alpha = 0,95$ (zie de punt-streep lijn in fig. 44a). Het is niet uitgesloten, dat de in de LF lijn waargenomen structuur (zie fig. 32) een aanwijzing vormt voor het bestaan van meer dan één antiferromagnetisch twee-onderroostersysteem in $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. De hoekafhankelijkheid van de nieuwe AFMR lijnen in het eb vlak kan echter met het voorgestelde model niet worden verklaard. Overigens vertoont het gedrag van de „N1" lijn in het eb vlak sterke gelijkens met dat van een „nieuwe" nog niet verklaarde AFMR lijn die door Galkin en Kovner¹²³⁾ in $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is ontdekt.

Samenvattend kunnen we vaststellen, dat de temperatuur- en hoekafhankelijkheid van de antiferromagnetische resonantielijnen van lithiumkoperchloridedihydraat op bevredigende wijze door de theorie van Nagamiya, Keffer en Kittel kunnen worden beschreven. Het is echter niet duidelijk waarom bij de theoretische aanpassing van de experimenten verschillende waarden van α en ρ moeten worden gebruikt.

b) *Kritische lijnverbreding.* De paramagnetische resonantielijns van $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vertoont evenals die van $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vlak boven T_N kritische verbreding. Voor beide verbindingen verloopt de lijnverbreding als functie van de temperatuur volgens $\Delta H \propto (T - T_N)^{-p}$. In $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is de kritische exponent p gelijk aan 0,58 en onafhankelijk van de oriëntatie van het magneetveld. In $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is de kritische exponent een functie van de richting van het magneetveld: $p = 0,29$ voor $H//b$, $p = 0,35$ voor $H//e$ en $p = 0,45$ voor $H//x$. In $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ geldt de exponentiële relatie in een gebied ter grootte van circa één dekade in $\epsilon = T/T_N - 1$, te weten $0,015 < \epsilon < 0,11$. In $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ daarentegen (zie fig. 37) beschrijft de exponentiële relatie de temperatuurafhankelijkheid van de lijnbreedte van de paramagnetische resonantielijns over een gebied van drie dekaden in ϵ , namelijk $0,001 < \epsilon < 1,0$.

H O O F D S T U K 9

EPR EN AFMR IN $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

9.1 *Inleiding*

In dit hoofdstuk worden electronspinresonantiemetingen aan eenkristallen cesiumkoperchloridedihydraat beschreven. Deze verbinding vertoont een overgang van de paramagnetische naar de antiferromagnetische fase bij een temperatuur van 1,625 K en, beneden 1,57 K, een overgang van de antiferromagnetische naar de spin-flopfase bij een kritisch veld van ongeveer 6 kG.

Er is slechts weinig bekend over de magnetische eigenschappen van $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. De kristallografische structuur is enige jaren geleden door Vogt en Haas¹²⁴⁾ bepaald. Het doel van de resonantiemetingen is om na te gaan of de AFMR theorie van Nagamiya, Keffer en Kittel op cesiumkoperchloride van toepassing is en of, evenals in koperchloride en lithiumkoperchloride, kritische verbreding van de paramagnetische resonantielijnen optreedt.

9.2 *Kristallografische en magnetische gegevens*

a) *Kristalstructuur.* De bruine trikline kristallen van cesiumkoperchloride zijn al sinds 1894¹²⁵⁾ bekend. Ze groeien gemakkelijk uit een oplossing in water; Klaassen et al.¹²⁶⁾ nemen een oplossing van CuCl_2 en CsCl in een molaire verhouding van 2:3 en Butterworth et al.¹²⁷⁾ een van $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en CsCl in de verhouding 1:2. Wanneer de kristallen aan de lucht worden blootgesteld, verweren ze en worden dan overdekt met een geelbruin poeder. Fig. 45 laat de typische vorm zien van de kristallen die ons door Dr. T.O. Klaassen ter beschikking zijn gesteld. Het sterkst ontwikkeld is het (001) vlak, waarin dus de a en de b as liggen. Dan volgen de vlakken (100) en $(\bar{2}01)$, die beide evenwijdig aan de b as zijn. De celconstanten van $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zijn¹²⁴⁾ $a = 11,810(3) \text{ \AA}$, $b = 9,054(6) \text{ \AA}$, $c = 8,911(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 118,88(9)^\circ$, $\beta = 109,89(7)^\circ$ en $\gamma = 89,42(7)^\circ$. Fig. 46 toont de projectie van de eenheidscel langs de a as op het bc vlak. De hoekpunten van de cel, (0,0,0), en het midden, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, zijn

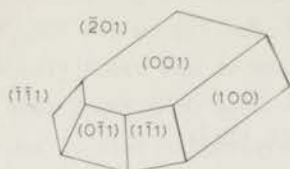


Fig. 45 *Typische vorm van een $Cs_3Cu_2Cl_7 \cdot 2H_2O$ kristal.*

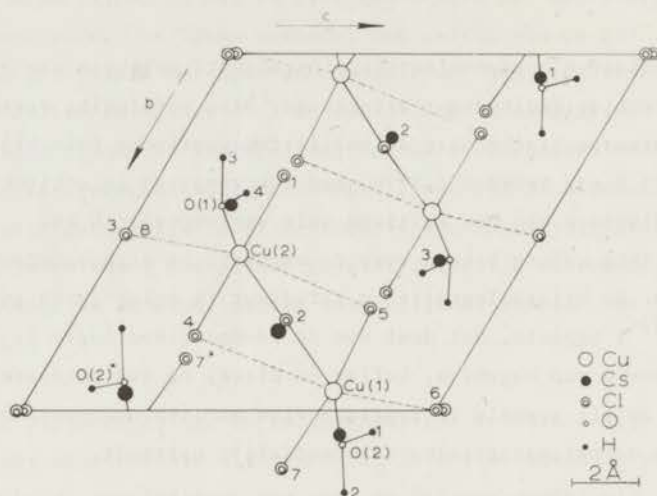


Fig. 46 *Projectie van de eenheidsceel van $Cs_3Cu_2Cl_7 \cdot 2H_2O$ langs de a as op het bc vlak ¹²⁴.*

inversiecentra. De ruimtgroep van $Cs_3Cu_2Cl_7 \cdot 2H_2O$ is $P\bar{1}$. De eenheidsceel bevat twee moleculen, hetgeen betekent dat er vier niet-equivalente koperionen zijn.

b) *Magnetische eigenschappen.* Klaassen et al. ¹²⁶) hebben protonresonantiemetingen in $Cs_3Cu_2Cl_7 \cdot 2H_2O$ uitgevoerd. Zij waren in staat de temperatuurafhankelijkheid van de positie van de protonlijnen in het paramagnetische gebied te verklaren door een sterke exchange-wisselwerking in lineaire ketens ($J/k = -2,50$ K). Vlak beneden de Néeltemperatuur ($0,001 < 1 - T/T_N < 0,1$) bleek de onderroostermagnetisatie $M(T)$ evenredig te zijn met $(1 - T/T_N)^{0,276}$. In het temperatuurgebied tussen 0,6 K en 1,4 K ($0,14 < 1 - T/T_N < 0,63$) kon de onder-

roostermagnetisatie worden beschreven met $\{M(T) - M(0)\}/M(0) \propto T^4$. Klaassen et al. constateerden dat de paramagnetische en antiferromagnetische toestanden gelijktijdig voorkwamen in een temperatuurgebied waarvan de grootte per kristal van minder dan 1 mK tot ongeveer 50 mK uiteenliep.

Butterworth et al. ¹²⁸⁾ berekenden op grond van de resultaten van Klaassen et al. ¹²⁶⁾, dat in de soortelijke warmte bij een temperatuur van 2,40 K een "rounded anomaly" zou moeten voorkomen. Hun metingen vertonen echter alleen een λ piek bij T_N . Uit de soortelijke warmte leidden zij voor de onderroostermagnetisatie af, dat $M(T)/M(0) = \{1 - (T/T_N)^{4,83}\}^{1/2}$.

In een ander artikel geven Butterworth et al. ¹²⁷⁾ het magnetisch fase-diagram voor het statische veld langs de voorkeursrichting. Dit diagram is afgebeeld in fig. 47. Het kritische veld (in kG) voldoet met een nauwkeurigheid

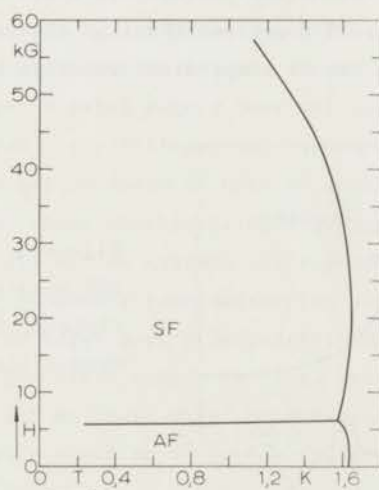


Fig. 47 Magnetisch fase-diagram van $Cs_3Cu_2Cl_7 \cdot 2H_2O$ voor $H//e$ ¹²⁷⁾.

van 1% aan de relatie

$$H_C(T) = 5,50 + 0,27 \sinh 11,9 T . \quad (99)$$

We zullen het punt waar de drie faselijnen samenkomen het tripelpunt noemen met als coördinaten H_{tr} en T_{tr} , waarvoor in ref. 127 de waarden 6,1 kG resp. 1,57 K zijn gegeven.

9.3 Experimentele resultaten

De metingen aan $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zijn uitgevoerd met de superheterodyne spectrometer bij een frequentie van 9,60 GHz.

Vier eenkristallen zijn onderzocht; het gewicht van deze kristallen bedroeg ongeveer 5 mg. De preparaten werden door zagen en slijpen vervaardigd uit eenkristallen die ongeveer $1,5 \times 1,0 \times 0,7$ cm groot waren en de in fig. 45 aangegeven vorm hadden. Door ervoor te zorgen dat een groeivlak met een ribbe intact bleven, kon het kristal op een bekende manier in de trilholte worden gemonteerd. De precisie van de montage bedroeg circa 5 graden. De bewerking van de preparaten werd zoveel mogelijk in paraffine-olie uitgevoerd om verwerking te voorkomen. Preparaten nr. 1, 2, 3 en 4 werden resp. met groeivlak $(0\bar{1}1)$, $(\bar{2}01)$, (110) en $(0\bar{1}1)$ tegen de kristalhouder gemonteerd.

Het paramagnetische resonantiespectrum van $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bestaat uit een brede resonantielij. Fig. 48 toont een EPR lijn die in kristal 2 bij 3,428 K is gemeten. Bij verlaging van de temperatuur wordt de EPR lijn breder. Vlak

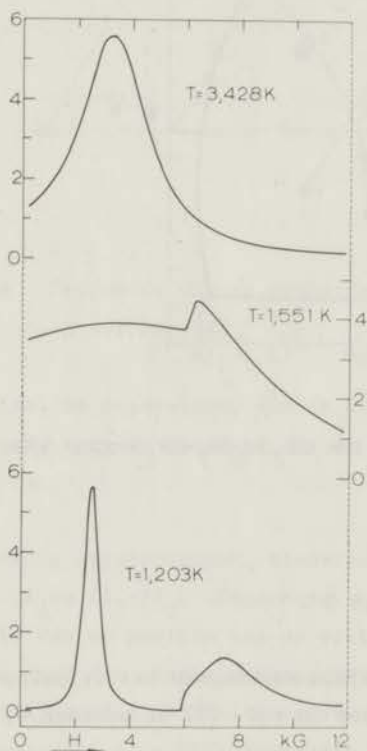


Fig. 48

ESR spectra van $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (kristal 2) voor $H//e$ bij drie verschillende temperaturen.

onder T_N wordt bij een veld van ongeveer 6 kG een antiferromagnetische resonantielij n zichtbaar die een steile flank aan de lage veldzijde vertoont. Voor $T = 1,551$ K is deze lij n, die we de SF lij n noemen, in fig. 48 getekend. Bij verdere verlaging van de temperatuur verschij nt bij een lager veld dan dat van de SF lij n een tweede AFMR lij n, die we de LF lij n zullen noemen; tevens wordt de SF lij n breder (zie het onderste spectrum in fig. 48).

Het magnetische veld is voor de spectra in fig. 48 langs de ordenings- of voorkeursas e gericht. Deze richting kan worden bepaald door gebruik te maken van de hoekafhankelijkheid van de LF lij n. Bij de discussie zal namelijk blijken, dat de LF lij n met de NKK theorie kan worden beschreven, zodat het resonantieveld van deze lij n minimaal is voor $H//e$. Het bleek dat de e as hoeken van resp. 95° , 134° en 18° maakt met de kristallografische assen a, b en c. Met de richting van de e as komt in het kristal geen roosterlij n overeen.

Om de tweede en de derde ("hard axis") voorkeursrichting te bepalen is de volgende procedure uitgevoerd. Denken we ons om het kristal een bol met rond de voorkeursrichting een kegel, die de bol dus in een kleine cirkel snijdt, dan liggen daarop de richtingen die een zekere hoek met de voorkeursrichting maken. Door nu voor een aantal van die richtingen het resonantieveld van bijv. de LF lij n te bepalen en uit te zetten tegen de hoek op de kleine cirkel, vinden we twee extrema. De tweede en derde voorkeursrichting liggen in de vlakken door de e as en de richtingen die met de extrema corresponderen en kunnen nu door middel van een eenvoudige goniometrische berekening worden bepaald. De grootte van de halve tophoek van de kegel moet proefondervindelijk worden vastgesteld; twintig graden bleek een geschikte waarde te zijn. Deze metingen en berekeningen leiden tot de conclusie, dat de "hard axis" hoeken van 125° , 55° en 77° met de resp. kristalassen a, b en c maakt en de tweede voorkeursrichting hoeken van 35° , 65° en 80° .

In fig. 49 is de positie van de resonantielij nen voor $H//e$ uitgezet als functie van de temperatuur. Het paramagnetische resonantieveld (PAR) stijgt bij de nadering tot T_N naar een waarde van 6,1 kG bij een temperatuur van 1,56 K. In het middelste spectrum van fig. 48 is behalve de SF lij n een brede resonantielij n zichtbaar waarvan het resonantieveld bij 3,5 kG ligt. Deze lij n, die tussen 1,52 en 1,56 K wordt waargenomen, hebben we als de HF lij n geïdentificeerd. In fig. 49 is behalve de temperatuurafhankelijkheid van de PAR, LF, HF en SF lij nen ook die van het buigpunt (OR) van de steile flank van de SF lij n uitgezet. Tussen 1,43 en 1,52 K bestaat een duidelijke scheiding van de LF en de HF lij n, hetgeen karakteristiek is voor een orthorombische antiferromagneet. De metingen aan de kristallen 1, 2, 3 en 4 vertonen nogal wat spreiding. De HF

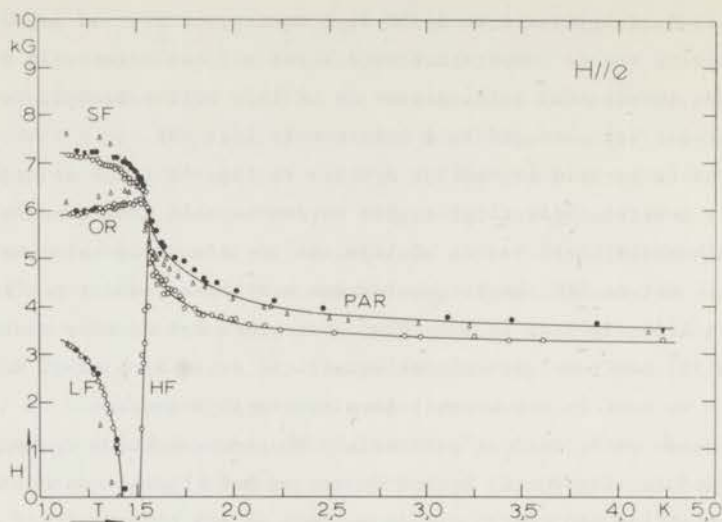


Fig. 49 De positie van de PAR, LF, HF en SF lijnen en de flank OR van de SF lijn van $Cs_3Cu_2Cl_7 \cdot 2H_2O$ als functie van de temperatuur voor $H//e$. De symbolen Δ , o , ∇ en \bullet betreffen resp. de kristallen 1, 2, 3 en 4.

lijn is slechts voor één kristal getekend, maar wel in alle kristallen waargenomen. Fig. 50a toont de temperatuurafhankelijkheid van de ESR lijn voor H evenwijdig aan de tweede voorkeursrichting en fig. 50b die voor H evenwijdig aan de "hard axis". Opvallend is, dat voor de eerstgenoemde richting het resonantieveld van de PAR lijn enigszins afneemt bij de nadering van T_N , terwijl dit veld voor de "hard axis" constant blijft. De metingen aan kristal 2 en 4 voor H in de tweede voorkeursrichting vertonen veel minder spreiding dan voor $H//e$.

In fig. 51 wordt de hoekafhankelijkheid van de positie van de LF en SF lijnen gegeven voor het statische veld in het vlak door de eerste en derde voorkeursrichting bij $T = 1,253$ en het vlak door de eerste en tweede voorkeursrichting bij $T = 1,221$ K. In het eerstgenoemde vlak blijft voor alle veldrichtingen buiten de e richting de steile flank (OR) van de SF lijn zichtbaar. Het verloop van de krommen in fig. 51a als functie van de temperatuur is hyperbolisch. De excentriciteit van de hyperbolen en de breedte van de eivormige kromme in fig. 51b worden kleiner bij lagere temperatuur.

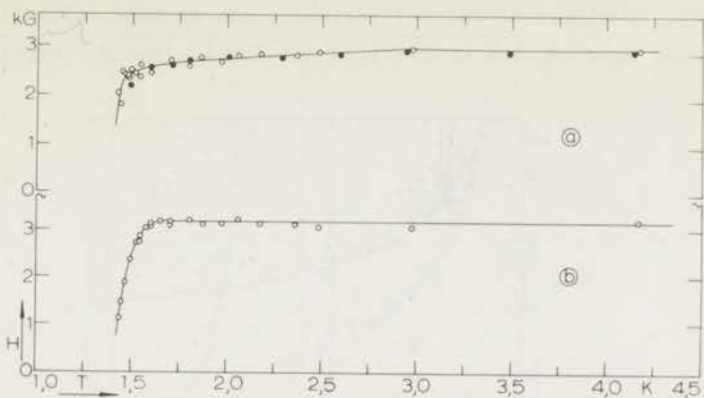


Fig. 50 De positie van de resonantielij n van $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als functie van de temperatuur voor het statische veld in de tweede voorkeursrichting (a) en in de derde voorkeursrichting (b). Symbolen als in fig. 49.

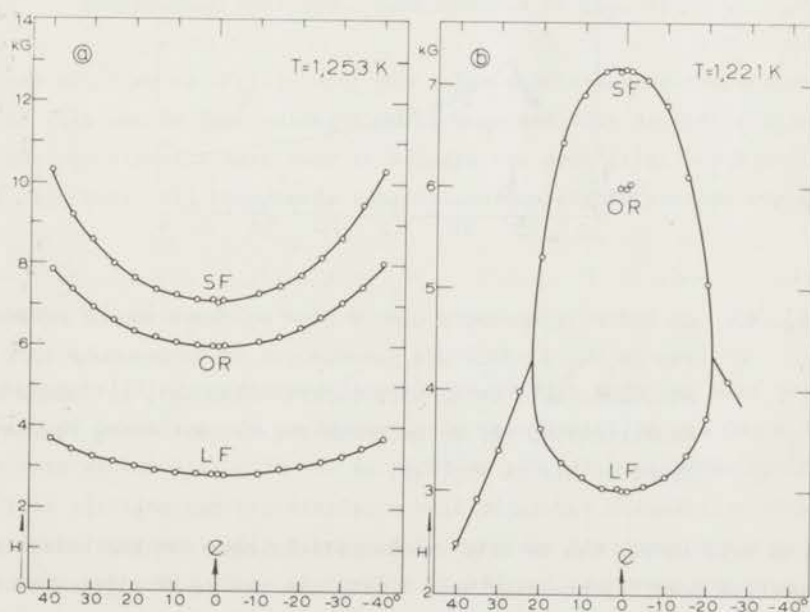


Fig. 51 Hoekafhankelijkheid van de positie van de LF en de SF lijn en de flank OR van de SF lijn van $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
 a) H in het vlak door e en de derde voorkeursrichting ($T = 1,253$ K).
 b) H in het vlak door e en de tweede voorkeursrichting ($T = 1,221$ K).

Omdat enige resonantievelen tot $H = 0$ naderen (zie fig. 50 en de HF lijn in fig. 49), is alleen de halve lijnbreedte aan de hoge veldkant (ΔH_H) beschouwd. Fig. 52 toont deze ΔH_H van de ESR lijn als functie van de temperatuur voor het

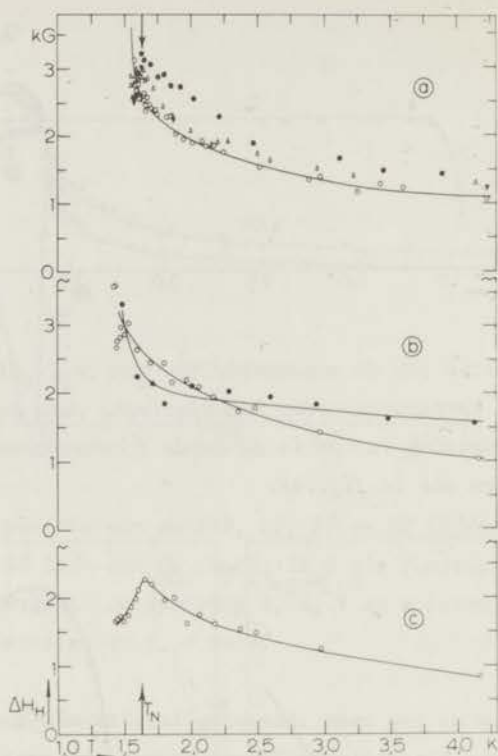


Fig. 52 De halve lijnbreedte aan de hoge veldkant van de resonantielijn van $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als functie van de temperatuur voor het statische veld in de voorkeursrichting (a), de tweede voorkeursrichting (b) en de derde voorkeursrichting (c). Symbolen als in fig. 49.

statische veld in elk van de drie voorkeursrichtingen van het kristal. In fig. 52a betreffen deze lijnbreedten voor $T < T_N$ die van de HF lijn. Voor $H//e$ liggen de metingen aan kristal 4 systematisch hoger dan die aan de overige kristallen. Het gedrag van de lijnbreedte in fig. 52b laat voor de kristallen 2 en 4 een nogal verschillende temperatuurafhankelijkheid zien. De knik in fig. 52c ligt evenals die in fig. 50b, waarin de lijnpositie als functie van de temperatuur is geschetst, bij $T_N = 1,625$ K. Fig. 53 toont de halve lijnbreedte aan de hoge

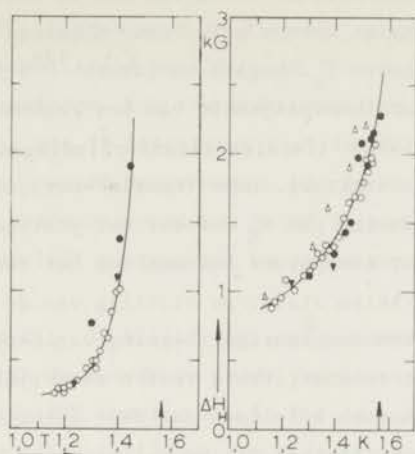


Fig. 53 De halve lijnbreedte aan de hoge veldkant van de LF lijn (links) en de SF lijn (rechts) van $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als functie van de temperatuur voor $H//e$. Symbolen als in fig. 49.

veldkant van de LF en de SF lijn voor $H//e$ als functie van de temperatuur. Omdat de SF lijn aan de lage veldkant wordt begrensd door de steile flank, is ook hier ΔH_H een zinvolle maat voor de breedte van deze lijn. Zowel de LF lijn als de SF lijn tonen bij toenemende temperatuur een sterke toename van de breedte.

9.4 Discussie

Bij de beschrijving van de experimentele resultaten werd nog niet vermeld, dat de vorm en de positie van de paramagnetische resonantielijnen van $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in sterke mate afhankelijk zijn van de richting van het hoogfrequentveld. Bij een vaste richting van het statische veld bleek het resonantieveld van de paramagnetische resonantielijnen circa 15% te variëren als functie van de richting van het hoogfrequentveld. Deze eigenschap maakte het toepassen van de procedure GEWA (zie 5.3) onmogelijk. Een dergelijke afhankelijkheid van het paramagnetische resonantieveld van de richting van het hoogfrequentveld werd door ons ook in $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ waargenomen.

Voor $H//e$ vertoont het resonantieveld van de EPR lijn van $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in het temperatuurgebied van 4 K tot $T_N = 1,625$ K een merkwaardige toename.

Het resonantieveld stijgt in dat gebied van gemiddeld 3,45 kG tot 6,1 kG. Het ligt voor de hand dit effect toe te schrijven aan de short-range ordening in antiferromagnetische lineaire ketens welke door Klaassen et al.¹²⁶⁾ wordt ondersteld op te treden boven T_N . Nagata en Tazuke¹²⁹⁾ hebben een theorie opgesteld die de temperatuurafhankelijkheid van het resonantieveld in twee typische antiferromagnetische lineaire-ketenverbindingen, $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$, nauwkeurig verklaart. Deze theorie voorspelt een afname van het resonantieveld bij de nadering van T_N wanneer het statische veld langs de keten is gericht en een ongeveer even grote toename van het resonantieveld wanneer het veld loodrecht op de keten staat. De richting van de keten wordt in ref. 126 niet gegeven, zodat een nauwkeurige toetsing van deze theorie niet mogelijk is. Uit de afname van het resonantieveld voor H evenwijdig aan de tweede voorkeursrichting zouden we moeten afleiden, dat deze richting de ketenrichting het best benadert. Dit betekent echter, dat de metingen van het resonantieveld in de ordeningsrichting en de derde voorkeursrichting weinig zouden moeten verschillen, hetgeen experimenteel allerminst juist blijkt te zijn. Op grond van de theorie van Nagata en Tazuke¹²⁹⁾ kunnen we dus vaststellen dat in $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ geen eenvoudige short-range ordening in antiferromagnetische lineaire ketens optreedt. Deze conclusie wordt bevestigd door metingen van de soortelijke warmte door Butterworth en Zidell¹²⁸⁾ welke niet het gedrag vertonen dat bij ordening in lineaire ketens wordt verwacht. Vermoedelijk wordt de temperatuurafhankelijkheid van het paramagnetische resonantieveld in $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ veroorzaakt door short-range ordening in een meer ingewikkelde magnetische structuur.

a) *Toetsing van de NKK theorie.* De steile flank (OR) aan de lage veldkant van de SF lijn (fig. 48) hebben we geïdentificeerd als de spin-flop faseovergang. Hiervoor bestaan twee argumenten. Ten eerste wordt de temperatuurafhankelijkheid van het veld waarvoor de flank bij $H//e$ optreedt (fig. 49) uitstekend beschreven door de functie (vergl. 99) $H_C(T) = 5,50 + 0,27 \sinh 11,9 T$ zoals die door Butterworth et al.¹²⁷⁾ voor de spin-flop overgang is gemeten. Ten tweede wordt de flank niet waargenomen wanneer het magneetveld uit de voorkeursrichting in het vlak door deze richting en de tweede voorkeursrichting wordt gedraaid, terwijl de flank in het vlak door de eerste en derde voorkeursrichting een (kritische) hyperbool volgt (OR in fig. 51a). Dat het kritische veld zich als een steile flank van de spin-flop lijn manifesteert is niet eerder waargenomen.

Gedwongen door het niet beschikbaar zijn van metingen van de statische susceptibiliteit, hebben we voor $\alpha(T)$ de functie $\alpha(T) = 1 - (T/T_N)^P$ aangenomen.

Met behulp van de temperatuur $T_2 = 1,43$ K waarvoor het resonantieveld van de LF lijn nul is, kan de exponent p uit de metingen worden bepaald. Voor T_2 geldt, dat $(1 - \alpha)H_C^2 = H_w^2$. Kiezen we $H_w = 3,45$ kG, de gemiddelde waarde van het paramagnetische resonantieveld voor $H//e$ en $T \gg T_N$, dan blijkt $p = 2,97$. Hierbij is $T_N = 1,625$ K gekozen. Het temperatuurverloop van de LF lijn wordt nu met een nauwkeurigheid van 1% beschreven door de NKK theorie wanneer voor $\rho (= H_B^2/H_C^2)$ de waarde 1,77 wordt aangehouden. Uit de theorie volgt nu dat de temperatuur waarbij het resonantieveld van de HF lijn nul is, gelijk is aan $T_3 = 1,59$ K. Dit komt redelijk overeen met de experimentele waarde $T_3 = 1,52$ K (zie fig. 49).

Uit extrapolatie in fig. 50 blijkt dat het resonantieveld van de AFMR lijn voor het statische veld in de tweede en derde voorkeursrichting bij $T_2 = 1,43$ K nul wordt. Op grond van de NKK theorie zou in het laatste geval het resonantieveld bij T_3 nul moeten worden. In $\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is een dergelijke discrepantie geconstateerd.

De hoekafhankelijkheid van de AFMR lijnen voor het statische veld in een vlak door twee voorkeursrichtingen (fig. 51) is kwalitatief in overeenstemming met de NKK theorie. De zijtakken aan de gesloten resonantieveldkromme in fig. 51 kunnen niet met de NKK theorie worden verklaard. Ook in $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zijn dergelijke zijtakken waargenomen ⁵⁸).

Gebruik makend van de hiervoor genoemde $H_w = 3,45$ kG, $H_C(T)$ en $\alpha(T)$ kan de temperatuurafhankelijkheid van het resonantieveld van de SF lijn voor $H//e$ (verg. 45) worden berekend uit

$$H_0^2(T) = \alpha(T)H_C^2(T) + H_w^2 \quad (100)$$

Hieruit volgt dat $H_0(0) = 6,5$ kG, terwijl boven $T_1 = 1,1$ K de SF lijn niet meer voorkomt. Voor $T > T_1$ zou dan de oriëntatie-resonantielijne zichtbaar moeten zijn. Dit is in strijd met de metingen. Allereerst zal worden nagegaan of door een andere keuze van H_w voor H_0 een betere overeenstemming te verkrijgen is. De waarden van het veld en de temperatuur waarbij de steile flank (OR) verdwijnt (6,1 kG en 1,57 K), maken het aannemelijk dat het snijpunt van de SF lijn en de spin-flop fase lijn (OR) in het tripelpunt ligt. Wil verg. 100 bij T_{tr} van toepassing zijn, dan moet H_w 6,1 kG i.p.v. 3,45 kG bedragen. Met deze waarde kan de temperatuurafhankelijkheid van het resonantieveld van de SF lijn worden beschreven. Verg. 100 geeft $H_0(0) = 8,2$ kG en $H_0(1,125 \text{ K}) = 7,8$ kG. Het experiment levert $H_0(1,125 \text{ K}) = 7,3$ kG. Oriëntatieresonantie kan nu niet optreden daar $T_1 = T_{tr}$. Vervolgens is van belang of de theorie deze veranderde

waarde van H_{ω} toelaat. H_{ω} is gedefinieerd als het paramagnetische resonantieveld dat temperatuurafhankelijk is verondersteld. De metingen daarentegen laten een temperatuurafhankelijke H_{ω} zien (PAR in fig. 49). Men mag echter hopen dat een theorie die ook short-range ordeningseffecten in rekening brengt, deze temperatuurafhankelijkheid zal kunnen beschrijven en een formule voor H_0 zal opleveren, welke weinig van verg. 100 afwijkt, waarbij dan H_{ω} als het paramagnetische resonantieveld bij het tripelpunt moet worden gelezen.

Het magnetische veld waarbij de steile flank (OR) aan de lage veldzijde van de SF lijn optreedt, identificeerden we reeds als het kritische veld $H_C(T)$. In $Cs_3Cu_2Cl_7 \cdot 2H_2O$ verschijnt deze steile flank, doordat het verschil tussen het resonantieveld van de SF lijn en $H_C(T)$ van dezelfde orde van grootte is als de breedte van de SF lijn.

b) *Kritische lijnverbreding.* Bij de nadering van T_N vertoont de paramagnetische resonantielijne van $Cs_3Cu_2Cl_7 \cdot 2H_2O$ een duidelijke verbreding. De in fig. 52 gegeven lijnbreedten zijn nader geanalyseerd om na te gaan in hoeverre de lijnbreedte als functie van de temperatuur volgens een eenvoudige exponentiële relatie verloopt. Het blijkt dat in het temperatuurgebied $0,1 \text{ K} < T - T_N < 2,5 \text{ K}$, ofte wel $0,06 < \epsilon < 1,5$ waarbij $\epsilon = T/T_N - 1$, de lijnbreedte binnen de meetnauwkeurigheid evenredig is met $(T - T_N)^{-p}$. Voor het veld in de eerste, tweede en derde voorkeursrichting is de kritische exponent resp. $p = 0,15 (\pm 0,05)$, $p = 0,20 (\pm 0,05)$ en $p = 0,30 (\pm 0,05)$. Voor de temperatuurafhankelijkheid van het paramagnetische resonantieveld is gecorrigeerd, zodat sprake is van de frequentielijnbreedte. Voor $\epsilon < 0,06$ wordt een afwijking van de exponentiële relatie gevonden welke gelijk is op die voor $H//x$ in fig. 37 voor $LiCuCl_3 \cdot 2H_2O$.

Bij de aanvang van ons onderzoek bestonden er slechts weinig gegevens omtrent de temperatuurafhankelijkheid van de paramagnetische resonantielijne in de buurt van de Néeltemperatuur. De laatste jaren is de belangstelling voor dit onderwerp sterk toegenomen. Naast de door ons verkregen resultaten in $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $LiCuCl_3 \cdot 2H_2O$ en $Cs_3Cu_2Cl_7 \cdot 2H_2O$ is door anderen de EPR lijnbreedte onderzocht in verbindingen zoals MnF_2 , MnO , MnS , $CsMnF_3$, $CuF_2 \cdot 2H_2O$, K_2MnF_4 en $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$ (zie ref. 130). Tot voor kort werd mede op grond van theoretische beschouwingen van Mori en Kawasaki¹³¹⁾, Mori¹³²⁾, Kawasaki¹³³⁾ en Tanaka¹³⁴⁾ verondersteld, dat $\Delta H(T)$ nabij T_N met een eenvoudige machtwet te beschrijven zou zijn. De opsomming van kritische exponenten p door Witt¹³⁰⁾ in 1972 getuigt hiervan. Recente ontwikkelingen op theoretisch gebied¹³⁵⁾ laten echter zien,

dat een meer gecompliceerde beschrijving van de temperatuurafhankelijkheid van de EPR lijnbreedte nabij T_N is vereist. De door ons geconstateerde afwijking van de machtwet dicht bij T_N wordt, althans kwalitatief, door de voorlopige resultaten van ref. 135 bevestigd.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. The text also mentions the need for regular audits to ensure the integrity of the financial data. Furthermore, it highlights the role of the accounting department in providing timely and accurate information to management for decision-making purposes. The document concludes by stating that adherence to these principles is essential for the long-term success and stability of the organization.

The second part of the document details the specific procedures for handling cash and credit transactions. It outlines the steps for recording sales, including the issuance of invoices and the recording of revenue. The text also covers the process of collecting payments and the handling of discounts. Additionally, it discusses the treatment of bad debts and the importance of maintaining a clear and up-to-date ledger. The document provides a clear and concise guide for the accounting staff to follow, ensuring consistency and accuracy in all financial reporting.

The third part of the document addresses the requirements for financial statements. It explains the different types of statements, such as the balance sheet, income statement, and cash flow statement, and the information they provide. The text also discusses the importance of comparing actual results with budgeted figures and the reasons for any variances. Furthermore, it mentions the need for transparency and the disclosure of any significant risks or uncertainties. The document concludes by emphasizing the responsibility of the accounting department to provide reliable and relevant financial information to all stakeholders.

LITERATUUR

- 1) Materials of the All-Union Jubilee Conference on Paramagnetic Resonance, Kazan' State University Press and Kazan' Physico-technical Institute, Academy of Sciences, U.S.S.R., Kazan (1970).
- 2) Zavoisky, E., J. Phys. (U.S.S.R.) 9 (1945) 211, 245, 447; 10 (1945) 198.
- 3) Gorter, C.J., Dissertatie, Amsterdam (1932), stelling IV; Physica 3 (1936) 995.
- 4) Bloch, F., Hansen, W.W. en Packard, M., Phys. Rev. 69 (1946) 127; Purcell, E.M., Torrey, H.C. en Pound, R.V., Phys. Rev. 69 (1946) 37.
- 5) Abragam, A. en Bleaney, B., Electron paramagnetic resonance of transition ions, Clarendon Press, Oxford (1970).
- 6) Penrose, R.P., Nature (London) 163 (1949) 992.
- 7) Ingram, D.J.E., Proc. Phys. Soc. A62 (1949) 664.
- 8) Bleaney, B., Bowers, K.D. en Ingram, D.J.E., Proc. Phys. Soc. A64 (1951) 758.
- 9) Poole Jr., C.P., Electron spin resonance, Interscience, New York (1967).
- 10) Stoneham, A.M., Rev. mod. Phys. 41 (1969) 82.
- 11) Bloch, F., Phys. Rev. 70 (1946) 460.
- 12) Van Vleck, J.H., Phys. Rev. 74 (1948) 1168.
- 13) Anderson, P.W. en Weiss, P.R., Rev. mod. Phys. 25 (1953) 269.
- 14) Kubo, R. en Tomita, K., J. Phys. Soc. Japan 9 (1954) 888; Kubo, R., Nuovo Cimento 6 (1957) S1063; Kubo, R., in "Fluctuation, relaxation and resonance in magnetic systems", Lectures at the summerschool of Scottish Universities 1961, Ter Haar, D. (Ed.), Oliver and Boyd, Edinburgh (1961) 23.
- 15) Pake, G.E., Paramagnetic resonance, Benjamin, New York (1962) 112.
- 16) Locher, P.R., Dissertatie, Leiden (1962) 56.
- 17) Poole Jr., C.P. en Farach, H.A., Relaxation in magnetic resonance, Acad. Press, New York (1971).
- 18) Pryce, M.H.L. en Stevens, K.W.H., Proc. Phys. Soc. A63 (1950) 36.
- 19) Kopvillem, U.Th., Soviet Physics-JETP 7 (1958) 719.
- 20) Boo, N. de, Doctoraal scriptie.
- 21) Kittel, C. en Abrahams, E., Phys. Rev. 90 (1953) 238.
- 22) Al'tshuler, S.A. en Kozyrev, B.M., Electron paramagnetic resonance, Acad. Press, New York (1964).
- 23) Castner Jr., T.G., en Sehra, M.S., Phys. Rev. B4 (1971) 38.

- 24) Meijer, H.C., Dissertatie, Leiden (1970).
- 25) Molen, K. van der, Dissertatie, Leiden (1969).
- 26) Verbeek, P.W., Verstelle, J.C. en Tjon, J.A., *Physica* 66 (1973) 545.
- 27) McMillan, M. en Opechowski, W., *Can. J. Phys.* 38 (1960) 1168;
39 (1961) 1369.
- 28) Richards, P.M., *Phys. Rev.* 142 (1966) 189; 196.
- 29) Bleaney, B. en Stevens, K.W.H., *Paramagnetic resonance*, *Rep. Progr. Phys.* 16 (1953) 108.
- 30) Gordy, W., Smith, W.V. en Trambarulo, R.F., *Microwave spectroscopy*, Wiley, New York (1953).
- 31) Strandberg, M.W.P., *Microwave spectroscopy*, Methuen, London (1954).
- 32) Bowers, K.D. en Owen, J., *Paramagnetic resonance*, *Rep. Progr. Phys.* 18 (1955) 304.
- 33) Ingram, D.J.E., *Spectroscopy at radio and microwave frequencies*, Butterworth, London (1955).
- 34) Townes, C.H. en Schawlow, A.L., *Microwave spectroscopy*, McGraw-Hill, New York (1955).
- 35) Bagguley, D.M.S., en Owen, J., *Microwave properties of Solids*, *Rep. Progr. Phys.* 20 (1957) 304.
- 36) Orton, J.W., *Paramagnetic resonance data*, *Rep. Progr. Phys.* 22 (1959) 204.
- 37) Low, W., *Paramagnetic resonance in solids*, *Solid State Physics*, Sup. 2, Academic Press, New York (1960).
- 38) Ingram, D.J.E., *Free radicals as studied by ESR*, Butterworth, London (1960).
- 39) Abragam, A., *The principles of nuclear magnetism*, Clarendon Press, Oxford (1961).
- 40) Slichter, C.P., *Principles of magnetic resonance*, Harper & Row, New York (1963).
- 41) Squires, T.L., *Introduction to microwave spectroscopy*, George Newnes, London (1963).
- 42) Low, W. en Offenbacher, E.L., *ESR of magnetic ions in complex oxides*, *Solid State Phys.* 17 (1965) 135.
- 43) Assenheim, H.M., *Introduction to ESR*, Hilger and Watts, London (1966).
- 44) Bersohn, M. en Baird, J.C., *An introduction to EPR*, Benjamin, New York (1966).
- 45) Gordy, W., Smith, W.V. en Trambarulo, R.F., *Microwave spectroscopy*, Dover, New York (1966).
- 46) Ingram, D.J.E., *Biological and chemical applications of ESR*, Hilger and Watts, London (1966).

- 47) Wilmhurst, T.H., Electron spin resonance spectrometers, Hilger and Watts, London (1967).
- 48) Alger, R.S., EPR: techniques and applications, Interscience, New York (1968).
- 49) Ingram, D.J.E., Electron spin resonance, Handbuch der Physik XVIII/1, Springer, Berlin (1968) 94.
- 50) McMillan, J.A., Electron paramagnetism, Reinhold, New York (1968).
- 51) Orton, J.W., Electron paramagnetic resonance, ILIFFE Books, London (1968).
- 52) Poullis, N.J., Handel, J. van den, Ubbink, J., Poullis, J.A. en Gorter, C.J., Phys. Rev. 82 (1951) 552.
- 53) Trounson, E.P., Bleil, D.F., Wangsness, R.K. en Maxwell, L.R., Phys. Rev. 79 (1950) 226; 542.
- 54) Kittel, C., Phys. Rev. 82 (1951) 565.
- 55) Nagamiya, T., Progr. theor. Phys. 6 (1951) 342; 11 (1954) 309; 15 (1956) 306.
- 56) Dayhoff, E.S., Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 283; Phys. Rev. 107 (1957) 84.
- 57) Nagamiya, T., Yosida, K. en Kubo, R., Antiferromagnetism, Adv. in Phys. 4 (1955) 1.
- 58) Ubbink, J., Dissertatie, Leiden (1953).
- 59) Gerritsen, H.J., Dissertatie, Leiden (1955).
- 60) Keffer, F. en Kittel, C., Phys. Rev. 85 (1952) 329.
- 61) Yosida, K., Progr. theor. Phys. 7 (1952) 25; 425.
- 62) Foner, S., Antiferro- and ferromagnetic resonance, Magnetism I, Rado, G.T. en Suhl, H. (Eds.), Acad. Press, New York (1963) 383.
- 63) Keffer, F., Spin Waves, Handbuch der Physik XVIII/2, Springer, Berlin (1968) 1.
- Turov, E.A., Physical properties of magnetically ordered crystals, Acad. Press, New York (1965).
- 64) Brooks, M.S.S., Phys. Rev. B2 (1970) 1346.
- 65) Kanamori, J. en Tachiki, M., J. Phys. Soc. Japan 17 (1962) 1384.
- 66) Ohlmann, R.C. en Tinkham, M., Phys. Rev. 123 (1961) 425.
- 67) Johnson, F.M. en Nethercot, A.H., Phys. Rev. 114 (1959) 705.
- 68) Douglass, D.H. en Strandberg, M.W.P., Physica 27 (1961) 1.
- 69) Urushadze, G.I., Soviet Physics-JETP 12 (1961) 476.
- 70) Genkin, V.N. en Fain, V.M., Soviet Physics-JETP 14 (1962) 1086.
- 71) Tani, K., Progr. theor. Phys. 31 (1964) 335.
- 72) Tomita, K. en Tanaka, M., Progr. theor. Phys. 33 (1965) 1.
- 73) Kawasaki, T., Progr. theor. Phys. 34 (1965) 357.

- 74) Harris, A.B., J. appl. Phys. 37 (1966) 1128.
- 75) Loudon, R. en Pincus, P., Phys. Rev. 132 (1963) 673.
- 76) Upadhyaya, U.N. en Sinha, K.P., Phys. Rev. 130 (1963) 939.
- 77) Naiman, C.S. en Lawrence, T.R., J. appl. Phys. 36 (1965) 1161;
Phys. Letters 14 (1965) 97.
- 78) Montgomery, C.G., Dicke, R.H. en Purcell, E.M., Principles of microwave circuits, Dover, New York (1965).
- 79) Feher, G., Bell Syst. techn. J. 36 (1957) 449.
- 80) Slater, J.C., Rev. mod. Phys. 18 (1946) 441.
- 81) Drewes, G.W.J., Dissertatie, Leiden (1967).
- 82) The microwave engineers' handbook and buyers' guide, Horizon House, Decham (1966).
- 83) Fairbank, H.A., Phys. Rev. 66 (1944) 274.
- 84) Davis, T.H. en Rayne, J.A., Phys. Rev. B6 (1972) 2931.
- 85) Handbook of chemistry and physics, R.C. Weast (Ed.), Chemical Rubber, Cleveland (1968).
- 86) Ginzton, E.L., Microwave measurements, McGraw-Hill, New York (1962).
- 87) Lax, B. en Button, K.J., Microwave ferrites and ferrimagnets. McGraw-Hill, New York (1962).
- 88) Mess, K.W., Dissertatie, Leiden (1969).
- 89) Pound, R.V., Microwave mixers, McGraw-Hill, New York (1948).
- 90) Procedure KK01P van het Centraal Rekeninstituut der R.U. Leiden.
- 91) Weibull, M., Svenska Akad. Handl. 22, No. 4 (1887) 1/62.
- 92) Groth, P., Chem. Krystallographie, IV, Wilhelm Engelmann, Leipzig (1917).
- 93) Broomhead, J.M. en Nicol, A.D.I., Acta Cryst. 1 (1948) 88.
- 94) Gorter, C.J., Rev. mod. Phys. 25 (1953) 332.
- 95) Harker, D., Z. Krist. 93 (1936) 136; Peterson, S.W. en Lévy, H.A., J. chem. Phys. 26 (1957) 220.
- 96) Date, M. en Nagata, K., J. appl. Phys. 34 (1963) 1038.
- 97) Shirane, G., Frazer, B.C. en Friedberg, S.A., Phys. Letters 17 (1965) 95.
- 98) Poulis, N.J. en Hardeman, G.E.G., Physica 18 (1952) 201.
- 99) Moriya, T., Phys. Rev. 120 (1960) 91.
- 100) Umebayashi, H., Shirane, G., Frazer, B.C. en Cox, D.E., J. appl. Phys. 38 (1967) 1461.
- 101) Joenk, R.J., Phys. Rev. 126 (1962) 565; 127 (1962) 2287.
- 102) Itoh, J., Fujimoto, M. en Ibamoto, H., Phys. Rev. 83 (1951) 852.
- 103) Ryabchenko, S.M. en Shul'man, L.A., Soviet Physics-Solid State 8 (1967) 1757.

- 104) Poulis, N.J., Hardeman, G.E.G. en Bölger, B., *Physica* 18 (1952) 429.
- 105) Benoit, H. et al., *J. appl. Phys.* 39 (1968) 1015.
- 106) Klink, J.J. van der, Mededeling.
- 107) Friedberg, S.A., *Physica* 18 (1952) 714.
- 108) Butterworth, G.J. en Zidell, V.S., *J. appl. Phys.* 40 (1969) 1033.
- 109) Jong, W.M. de, en Verstelle, J.C., *Phys. Letters* 40A (1972) 403.
- 110) Jong, W.M. de, en Verstelle, J.C., *Phys. Letters* 42A (1972) 297.
- 111) Getman, F.H., *J. Phys. Chem.* 26 (1922) 377.
- 112) Forstat, H. en McNeely, D.R., *J. chem. Phys.* 35 (1961) 1594.
- 113) Vossos, P.H., Fitzwater, D.R. en Rundle, R.E., *Acta Cryst.* 16 (1963) 1037.
- 114) Abrahams, S.C. en Williams, H.J., *J. chem. Phys.* 39 (1963) 2923.
- 115) Vossos, P.H., Jennings, L.D. en Rundle, R.E., *J. chem. Phys.* 32 (1960) 1590.
- 116) Spence, R.D. en Murty, C.R.K., *J. chem. Phys.* 35 (1961) 1912.
- 117) Spence, R.D. en Murty, C.R.K., *Physica* 27 (1961) 850.
- 118) Klaassen, T.O., Mededeling.
- 119) Forstat, H., Bailey, P.T. en Ricks, J.R., *J. appl. Phys.* 42 (1971) 1559;
Bailey, P.T., Dissertatie, Michigan (1971).
- 120) Metselaar, J.W., Dissertatie, Leiden (1973).
- 121) Hillaert, J.G.A., Dissertatie, Leiden (1973).
- 122) Zimmerman, N.J., Bastmeijer, J.D. en Handel, J. van den, *Phys. Letters*
40A (1972) 259.
- 123) Galkin, A.A. en Kovner, S.N., *Soviet Physics-JETP Letters* 9 (1969) 275.
- 124) Vogt, W. en Haas, H., *Acta Cryst.* B27 (1971) 1528.
- 125) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 60
(1965) B1114.
- 126) Klaassen, T.O., Wittekoek, S., Klink, J.J. van der, en Poulis, N.J.,
Physica 41 (1969) 523.
- 127) Butterworth, G.J., Zidell, V.S. en Woollam, J.A., *Phys. Letters* 32A
(1970) 24.
- 128) Butterworth, G.J. en Zidell, V.S., *J. Phys. Soc. Japan* 28 (1970) 526.
- 129) Nagata, K. en Tazuke, Y., *J. Phys. Soc. Japan* 32 (1972) 337.
- 130) Witt, G.L., *Physica* 61 (1972) 476.
- 131) Mori, H. en Kawasaki, K., *Progr. theor. Phys.* 28 (1962) 971.
- 132) Mori, H., *Progr. theor. Phys.* 30 (1963) 578.
- 133) Kawasaki, K., *Progr. theor. Phys.* 39 (1968) 285.
- 134) Tanaka, M., *J. Phys. Soc. Japan* 27 (1969) 781; 784.
- 135) Huber, D.L., Seehra, M.S. en Verbeek, P.W., *Phys. Rev.* B9 (1974) 4988;
Jong, W.M. de, Proefschrift, Leiden (1975).

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page. The text is arranged in approximately 20 horizontal lines.

NASCHRIFT

In de loop der jaren hebben Drs. F.P. van der Mark, Drs. J.A. van Santen, Drs. J.D. Bastmeijer, Drs. J. van der Schee en de heren W. Schumm, A.T.M. Scholten en J. Onderwaater enthousiast meegewerkt aan de bouw van de spectrometers, de experimenten en het uitwerken van de metingen. Van hun technische en theoretische kunde heb ik mogen profiteren. In het ontwerp van de spectrometers zijn vele waardevolle adviezen van Dr. G.W.J. Drewes verwerkt. Tijdens het onderzoek zijn veel leerzame en stimulerende discussies gevoerd met Prof. Dr. W.J. Huiskamp, Dr. H.C. Meijer, Dr. P.W. Verbeek en Dr. J.C. Verstelle. Hun belangstelling voor het onderzoek en de prettige samenwerking met hun medewerkers heb ik steeds op hoge prijs gesteld. De grote mate van zelfstandigheid die mijn promotor mij gaf, heb ik als blijk van vertrouwen ten zeerste gewaardeerd.

Dr. A.J. van Duynveldt bewees mij de grote vriendendienst een antimagnetische resonantie kritisch te dempen. Zijn opbouwende kritiek tijdens de bewerking van de eerste zeven hoofdstukken en stimulerende leiding bij het tot stand komen van de hoofdstukken acht en negen zijn voor mij van onschatbare waarde geweest. De dagelijkse leiding van de groep magnetische resonantie in kamer NL7=10 is bij hem in goede handen.

De belangstelling die mijn voorlopige-vakgroepgenoot in Delft Dr. P.W. Verbeek bij de voltooiing van het proefschrift toonde, heb ik als bijzonder positief ervaren.

De medewerking van de bekwame technische, de accurate administratieve en de hulpvaardige huishoudelijke staf van het Kamerlingh Onnes Laboratorium heb ik zeer gewaardeerd. De heren D. de Jong en W.F. Elbers zorgden voor de cryogene voorzieningen en C. Le Pair Sr. en J.D. Sprong produceerden de koelvloeistoffen. De heren A.R.B. Gerritsen en C.J. van Klink verrichtten het glasblazerswerk en J. Hoogwerf en J.W. Groenewold verzorgden de ingewikkelde constructie van de trilholtes. De samenwerking met de heren van de elektronische afdeling is altijd plezierig verlopen. Mevr. M.A. Otten-Scholten kweekte verscheidene kristallen.

De figuren in dit proefschrift zijn getekend door de heren W.J. Brokaar, H.J. Rijskamp en W.F. Tegelaar, welke laatste tevens vakkundig en vlot de foto's vervaardigde. Mevr. E. de Haas-Walraven typte het manuscript. Bij het gereedmaken van het manuscript voor de drukker hebben de beide paranimfen, Drs. J.A. van Santen en de heer J. Onderwaater, veel werk verzet.

Tenslotte wil ik mijn vrouw van harte bedanken voor haar onmisbare steun in alle fasen van het ontstaan van dit proefschrift; Irene en Marco zorgden voor de nodige ontspanning.

The first part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the English language. It discusses the various influences that have shaped the language over time, from Old English to Modern English. The author also touches upon the role of literature and the media in the evolution of the language.

The second part of the book is a detailed study of the history of the English language. It covers the period from the 5th century to the present day. The author discusses the various dialects of English and the process of standardization. He also examines the influence of other languages on English, particularly Latin and French.

The third part of the book is a study of the English language in the 19th and 20th centuries. It discusses the changes in the language that have taken place during this period, particularly in the areas of grammar, vocabulary, and pronunciation. The author also examines the role of the English language in the development of the English-speaking world.

The fourth part of the book is a study of the English language in the 21st century. It discusses the changes in the language that have taken place during this period, particularly in the areas of grammar, vocabulary, and pronunciation. The author also examines the role of the English language in the development of the English-speaking world.

STELLINGEN

- 1) Zowel op grond van recente ontwikkelingen op theoretisch gebied §) als van in dit proefschrift gepresenteerde meetresultaten, kan men verwachten, dat de temperatuurafhankelijkheid van de breedte van een paramagnetische resonantielijne in het kritische gebied boven de Néeltemperatuur niet met een eenvoudige machtwet is te beschrijven.

§) Referentie 135 van dit proefschrift.

- 2) Bij de komende generatie hybride rekeninstallaties dient het programmeren geheel automatisch te kunnen geschieden.

Rapporten van de groepen Hybride Rekenen (Visie 2 en visie 1) van de Technische Hogeschool, Delft.

Final Report Advanced Hybrid Computer Systems, Reliance E.C.

division Applied Dynamics Computer Systems, Saline, Michigan (1974).

- 3) Het hanteren van de beslissingsregel van Wijnen §) bij het bepalen van examencijfers biedt niet voldoende waarborg voor het handhaven van het bij de eindexamens van de scholen voor algemeen voortgezet en voorbereidend wetenschappelijk onderwijs vereiste niveau.

§) *W.H.F.W. Wijnen, Onder of boven de maat, Swets & Zeitlinger, Amsterdam (1971).*

- 4) De door Broomhead en Nicol gegeven projecties van de kristallografische structuur van magnesiumbenzeensulfonaathexahydraat zijn niet geheel juist.

J.M. Broomhead en A.D.I. Nicol, Acta Cryst. 1 (1948) 88.

Figuur 19 van dit proefschrift, blz. 75.

- 5) Er zijn geen overwegende bezwaren in te brengen tegen het opnemen van stijlvolle en ter zake doende advertenties binnen - doch na het corpus van - een dissertatie.

Dit proefschrift, blz. 143, 144.

- 6) Het verschil van de temperaturen bij welke het resonantieveld van de hoogfrequente en de laagfrequente antiferromagnetische resonantielijnen nul wordt, levert een maat voor de orthorombiciteit van een antiferromagnetische stof met twee onderroosters.

- 7) In het boek "Kosmografie" wordt geen juist beeld gegeven van de radiosterrenkundigen te Westerbork.

W.J.A. Schouten, Kosmografie, Thieme, Zutphen (1971).

- 8) In plaats van de door Romer beschreven "double pendulum art machine" kunnen ook eenvoudiger apparaten worden geconstrueerd die soortgelijke figuren vervaardigen, welke ook "aesthetic appeal" bezitten.

R.H. Romer, Am. J. Phys. 38 (1970) 1116.

- 9) Uit het diagram dat Ree geeft van de stelling na de achttiende zet van Cosulich (wit) in de schaakpartij tegen Bouaziz (zwart), die in de eenendertigste zet door zwart is opgegeven, blijkt dat wit met als laatste zet Lc7:!! in plaats van Pf5 de partij toen al in zijn voordeel had kunnen beslissen.

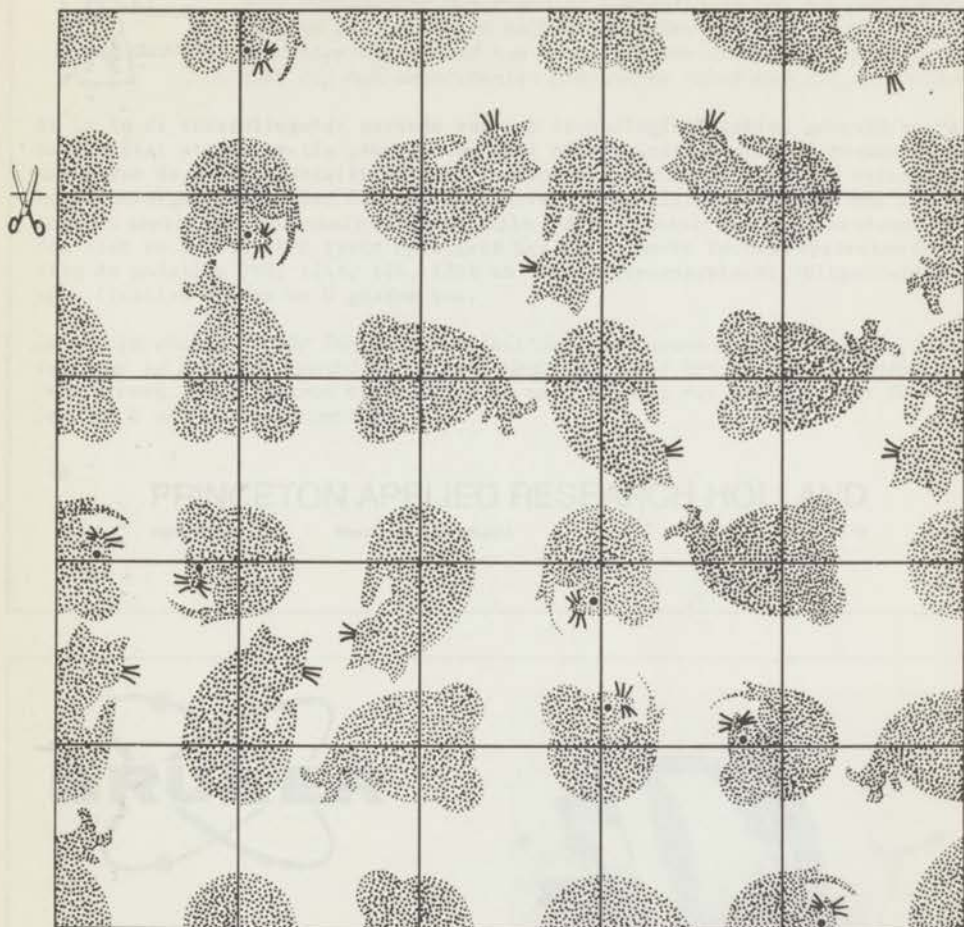
H. Ree, Tunesië (2), De Haagsche Post 59 (18/1/1972),

Bonaventura, Amsterdam.

- 10) Het jaar van verkenning dient op kaarten en plattegronden duidelijk te worden vermeld.

- 11) Het verdient aanbeveling in een proefschrift de oplaag en de vermenigvuldigingskosten te vermelden.

- 12) Het bekende aantal oplossingen van het probleem "Het Chineesche Vierkant"



dat in de spelregels van het Chinese bridgespel 橋 op twintig wordt gesteld, is tenminste een factor 3 te klein.

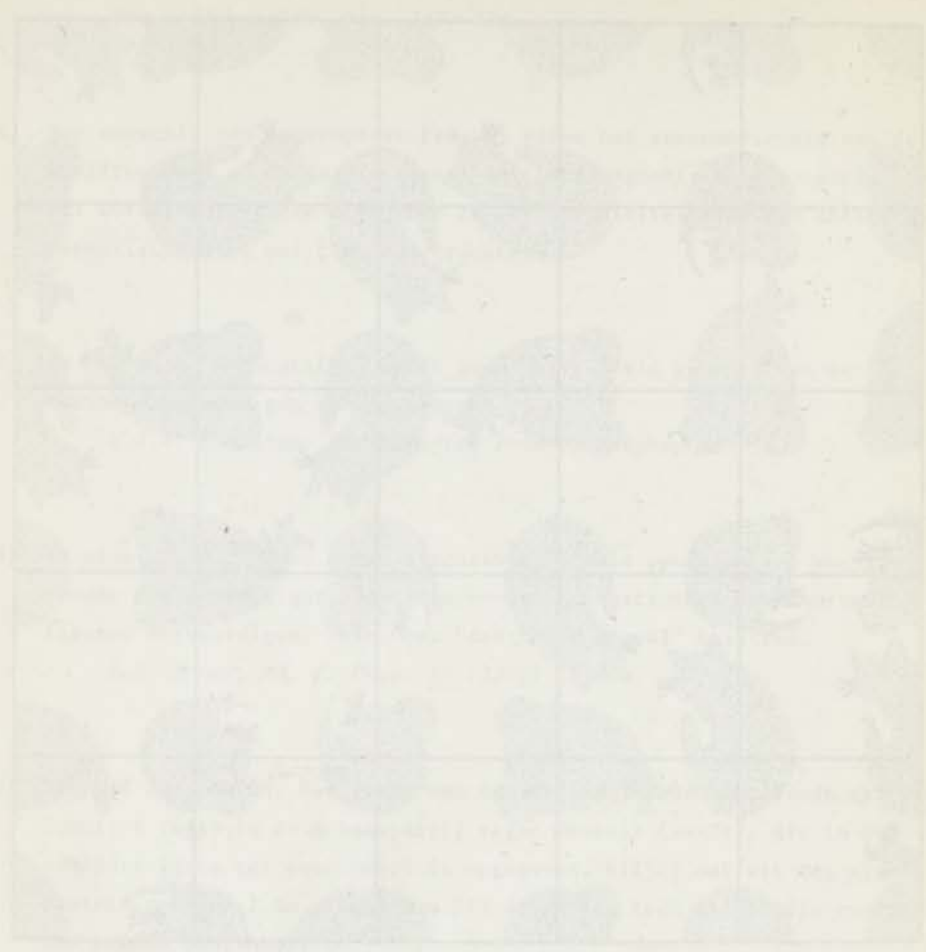
Spelregels Ki-joe, Het Chineesche Kaartspel,

湯美生

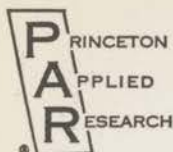
- 13) Het is de paarden achter de wagen spannen de kosten van een "Deux Cheveaux" maandelijks met een computer te berekenen.

Het Lelijke Eindje 97 (1966) 1; 108 (1968) 4.

Faint text at the top of the page, possibly a title or header.



Faint text at the bottom of the page, possibly a footer or a concluding paragraph.



Sinds PRINCETON APPLIED RESEARCH CORPORATION in 1962 is begonnen met de ontwikkeling en produktie van instrumenten voor verbetering van signalen ten opzichte van hun omringende ruis en stoorsignalen hebben honderden (wij zijn de tel kwijt) studenten met succes hun studie kunnen afronden en promoveren, door bij hun experimenten gebruik te maken van PAR apparatuur.

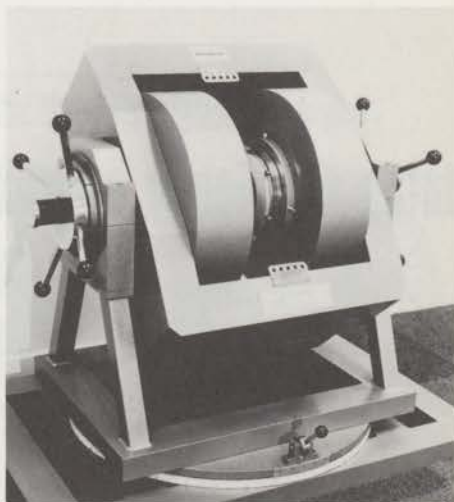
Er is in de tussenliggende periode veel op technologisch gebied gebeurd en PAR maakte daar steeds gretig gebruik van door nieuwe instrumenten te bouwen op basis van de laatste ontwikkelingen. Tussen de instrumenten van het eerste uur en de huidige bestaat dan ook een hemelsbreed verschil. Beperken we ons tot de Lock-In Amplifiers (PAR voert daarnaast vele andere signaal-detectie instrumenten), dan zien we dat de HR-8 reeds opvolgers heeft. De meest recente apparaten nu zijn de modellen 186, 124A, 126, 128A en 129A (2-fasensysteem). Uitgebreide specificaties zenden we U gaarne toe.

De onderzoeker die vóór PAR kiest besluit daarmee tevens een minimale tijd aan zelfbouw te besteden, waardoor hij/zij meer tijd vrij krijgt voor wetenschappelijk werk. Wacht daarom niet langer en neem contact met ons op, want PAR bezorgt U een snelle promotie!

PRINCETON APPLIED RESEARCH HOLLAND

Herenstraat 23/24 · Nieuwegein (Jutphaas)

Tel. (03402) 51 12



BRUKER SPECTROSPIN N.V.

Jan van Gentstraat 148 — Badhoevedorp — tel. 02968-5679

Een advertentie in een proefschrift

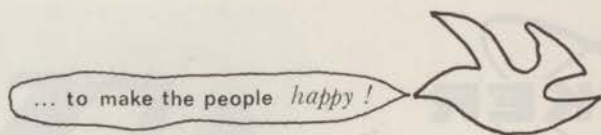
Dit is een advertentie van Philips (u weet wel).
We hoeven u waarschijnlijk niet meer te vertellen wat
we doen, wat we maken en hoe goed het allemaal wel is.

Hier willen we even kwijt dat we ons verwant voelen
met een ieder die ter zake kundig schrijft over ons
vak. En dat we van harte eens zijn met de stelling
dat advertenties in een proefschrift niet misstaan.

Overigens vinden we dat er overwegende bezwaren
zijn in te brengen tegen het opnemen van proefschriften
in advertenties.



PHILIPS



dutch efficiency organization

UNIEKE SERVICE NU OOK IN NEDERLAND

Typen en drukken van proefschriften efficiënt bij één adres: DEFFOR

OFFERTE voor 1975: 400 proefschriften van 96 pagina's 85 grams offset
papier in een gekleurde 200 grams omslag 16,5 x 24 cm
genaaid gebrocheerd, franco aflevering
PRIJS: f 1990,- incl. BTW, typen en drukken
LEVERTIJD: 6 à 7 weken (incl. typen en drukken)

deffor

Telefoon 01736 - 4431 - Postbus 90 - Pijnacker

Papieren munt van een gulden of twintig stuivers

- vz. een klimmende Hollandse leeuw, in de klauwen een lans met een hoed daarop. In het veld links 15, rechts 74. Boven de leeuw in het omschrift een kroon. De leeuw staat op een stuk grond. Het omschrift luidt HAEC LIBERTATIS ERGO. De woorden worden door roosjes gescheiden.
- kz. in een cartouche het wapen van Leiden met twee concentrische omschriften. De buitenste: GOD BEHOEDE LEYDEN, de binnenste: NOVLS GIPAC. De rekening betreffende deze munten¹⁰ beschrijft ze gelijkluidend en vermeldt dat voor de afkorting gelezen moet worden: Nummus Obsessae. Urbis Leydensis Sub Gubernatione Illustris. Principis Aulice Cusus, hetgeen betekent munt van de belegerde stad Leiden onder het stadhouderschap van de doorluchtige prins van Oranje geslagen. De diameter bedraagt 35 tot 37 mm.

Af-beeldingen van 't Papieren gelt.



