

MASTER

Lokale en kollektieve excitaties in magnetische systemen

Smeets, R.P.P.

Award date:
1981

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

LOKALE EN KOLLEKTIEVE EXCITATIES
IN MAGNETISCHE SYSTEMEN

R.P.P. Smeets

- A. Een analyse van absorbtie intensiteiten van spinclusterresonanties in de pseudo eendimensionale Ising-achtige verbinding $RbFeCl_3 \cdot 2H_2O$.
- B. Uitwerkingen van een experiment met betrekking tot antiferromagnetische resonantie in de pseudo eendimensionale Heisenberg verbinding $(CH_3)_2NH_2MnCl_3$.

Verslag van een afstudeeronderzoek in de groep "Magnetische ordeningsverschijnselen" (Coöperatieve verschijnselen) onder leiding van prof. dr. ir. W.J.M. de Jonge. De dagelijkse begeleiding was in handen van drs. A.C. Phaff.

April 1981

Samenvatting.

Dit verslag handelt over een tweetal resonantie experimenten aan anti-ferromagnetische verbindingen. Ten eerste poogt het een theoretische beschrijving te geven van de absorbtie intensiteiten van spinklusterresonanties in de pseudo-eendimensionale verbinding $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Deze beschrijving gaat uit van een Ising gedrag waarvan afwijkingen optreden door canting van de spins in de ketens en opsplitsing van de grondtoestand. Deze afwijkingen geven de mogelijkheid tot spinklusterlengteveranderingen van meer dan één omgedraaide spin. Met de Ising basisfunctie methode worden de energienivo's in deze gestoorde toestand en de overgangswaarschijnlijkheden tussen deze nivo's berekend. Er blijkt een tweetal selectieregels te gelden die de mogelijkheden van absorbtie van energie bepalen. Doordat het exakte Ising gedrag steeds beter benaderd wordt naarmate de klusterlengte toeneemt kan de totale absorbtie intensiteit berekend worden door - rekening houdend met bezettingsgraad c.q. klusterlengte - sommatie over alle bestaande energienivo's uit te voeren. De resultaten hiervan geven de absorbtie intensiteiten behorende bij klusteruitbreidingen van een tot en met negen spins als functie van een uitwendig veld en laten zien dat klusters langer dan ca. 20 spins geen bijdrage tot absorbtie leveren. Met behulp van eerder gedane metingen wordt een vergelijking gemaakt tussen theorie en experiment, waarbij een grote diskrepancie tot uiting komt tussen beide. Dit leidt tot het onderzoeken van de geldigheid van een aantal aannames in de theorie. Hieruit blijkt dat genoemde diskrepancie het gevolg van enkele van deze aannames kan zijn, hoewel vanwege de complexiteit van de dan ontstane situatie binnen het kader van dit verslag geen definitieve uitspraak hierover gedaan kan worden.

Als tweede staat een antiferromagnetisch resonantie experiment beschreven aan de pseudo-eendimensionale Heisenberg verbinding $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Tevergeefs is gepoogd de theorie van Nagamiya te gebruiken ter beschrijving van de resonantiefrekwentie als functie van het uitwendig veld. Door introductie van anisotrope moleculaire velden volgens Date blijkt een zeer goede beschrijving van de metingen over een veldgebied van 0 tot 32 kOe mogelijk. Vooralsnog is het echter niet duidelijk hoe de relatief grote anisotropie in deze velden (ca. 13% van de isotrope veldkonstante) fysisch geïnterpreteerd moet worden.

Inhoudsopgave

Inleiding

1

HOOFDSTUK I: ABSORBTIE INTENSITEITEN VAN

SPINKLUSTERRESONANTIES IN $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

§ 1. Inleiding	3
§ 2. Elementaire magnetische excitaties in puur Ising ketens	5
§ 3. De kristallografische en magnetische structuur van RFC	8
§ 4. Spinklusterresonanties in $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10
§ 5. De $S = \frac{1}{2}$ spinhamiltoniaan van $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12
§ 6. Ising basisfuncties van de antiferromagnetische keten	15
§ 7. De totale spinhamiltoniaan in matrixvorm: de energiematrix	17
§ 8. De energie-nivo's en de golffuncties van de hamiltoniaan	18
§ 9. De invloed van de parameter J^+ op de energie-nivo's	21
§ 10. Overgangen tussen individuele energie-nivo's	24
§ 11. De totale absorbtie intensiteit	30
§ 12. De spinklusterverdeling	33
§ 13. Resultaten van berekeningen met behulp van de theorie	35
§ 14. Vergelijking van meetresultaten met de theorie	39
§ 15. Diskussie	44
Referenties bij hoofdstuk I	52

HOOFDSTUK II: ANTIFERROMAGNETISCHE RESONANTIE IN $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{MnCl}_3$

§ 1. Inleiding	53
§ 2. De Nagamiya-Yosida-Kubo theorie	54
§ 3. Uitbreiding volgens Date van de Nagamiya-theorie	57
§ 4. Experimentele methode van AFMR metingen aan DMMC	59
§ 5. De kristallografische en magnetische structuur van DMMC	60
§ 6. Meetresultaten en vergelijkingen met de theorie	61
§ 7. Diskussie	65
Referenties bij hoofdstuk II	67

APPENDIX: Het berekenen van de matrixelementen " $\langle \pm j | H_z | \pm k \rangle$ "

68

Inleiding.

In de groep "Magnetische ordeningsverschijnselen" wordt voornamelijk onderzoek verricht naar magnetische eigenschappen van pseudo eendimensionale verbindingen. Onder de technieken die benut worden om met name mikroskopische parameters van deze verbindingen te bepalen nemen de resonantie technieken een belangrijke plaats in. Door instralen van een hoeveelheid bekende energie worden overgangen tussen energietoestanden geïntroduceerd die een meetbare energieabsorbtie tot gevolg hebben. Dit verslag bevat uitwerkingen van twee van dergelijke resonantie onderzoeken die vanwege de aard van de onderzochte verbinding kwa uitvoering gelijk doch kwa fysische interpretatie geheel verschillend zijn.

Het eerste en voornaamste deel van het verslag (hoofdstuk I) houdt zich bezig met de vraag hoeveel energie als functie van de uitwendige parameters magnetisch veld of frekwentie van de ingestraalde elektromagnetische golf geabsorbeerd wordt door de pseudo eendimensionale antiferromagnetische verbinding $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, oftewel RFC. De ingestraalde energie wordt in de stof gebruikt om groepjes spins die "omgekeerd" staan ten opzichte van de ketenordering (zogenaamde spinklusters) met één of meerdere omgekeerde spins uit te breiden. Dit proces wordt spinklusterresonantie genoemd. Spinklusterresonantie treedt op in magnetische systemen die in meer of mindere mate beschreven kunnen worden met het zogenaamde Ising model, dit model gaat er immers van uit dat spins uitsluitend "up" of "down" kunnen staan. In de boven genoemde groep is een in 1979 afgesloten promotie onderzoek gedaan onder andere naar de vraag welke mikrogolffrekwentie als functie van het uitwendig magneetveld spinklusterresonanties teweeg bracht (ref. 1). Het bleek dat bij een oriëntatie van het veld evenwijdig aan de kristallografische c-as het magnetische gedrag met betrekking tot deze resonanties met een exakt Ising model beschreven kan worden. Bij een veldoriëntatie evenwijdig aan de a-as is het nodig afwijkingen van dit model in beschouwing te nemen om de metingen te verklaren. Gezien de succesvolle toepassing van dit Ising model inklusief de afwijkingen hiervan op de gemeten resultaten rees de vraag of met dit zelfde model ook absorbtie intensiteiten beschreven kunnen worden: hoeveel energie wordt er geabsorbeerd in plaats van welke energie. Hiertoe is het bestaande model verder uitgewerkt voor het geval het magnetisch veld evenwijdig staat aan de c-as, inklusief afwijkingen van het Ising model die verantwoordelijk zijn voor het toestaan van spinklusteruitbreiding met meer

dan één omgekeerde spin, iets dat in de experimenten ook daadwerkelijk waargenomen is. Het blijkt mogelijk - onder het bestaan van de nodige reserve - uitspraken te doen over de absorbtie intensiteit in afhankelijkheid van het uitwendig magneetveld. Hoewel de eerder genoemde resonantie experimenten niet geschikt zijn voor interpretatie met betrekking tot intensiteiten van spin-kluusterresonanties is gepoogd theorie en experiment met elkaar te vergelijken.

In hoofdstuk II staat de uitwerking gegeven van resonantiemetingen aan de eveneens pseudo eendimensionale antiferromagnetische verbinding $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oftewel DMMC, die met het zogenaamde Heisenbergmodel beschreven wordt. Dit model laat ook kleine spindeviaties toe; de excitaties met de laagste energie zijn hierin niet de totale spinomkering zoals in het Ising model. Hieruit wordt een geheel ander mechanisme van energie absorbtie door het spinsysteem verklaard: ingestraalde energie wordt over het gehele spinsysteem verdeeld; alle spins raken geëxciteerd en deze excitatie is niet gelokaliseerd in tegenstelling tot de situatie waarin individuele spins omgekeerd staan. Dit wordt antiferromagnetische resonantie genoemd (AFMR). Resonantiemetingen aan DMMC worden uitgewerkt aan de hand van de veelgebruikte theorie van Nagamiya (ref. 2). Het blijkt dan dat de invoering van anisotropie in de effectieve moleculaire velden die werken op de spins een aanzienlijke verbetering te zien geeft van de overeenkomst tussen theorie en experiment ten opzichte van de Nagamiya-theorie in zijn bekende vorm.

Referenties:

1. v.Vlimmeren, proefschrift Eindhoven (1979).
2. Nagamiya, Yosida & Kubo, Adv. Phys., 4, (1955).

HOOFDSTUK I : ABSORBTIE INTENSITEITEN VAN SPINKLUSTERRESONANTIES IN $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

§ 1. Inleiding.

In het Heisenbergmodel van een keten spins (in dit model hangt de exchange energie van twee spins af van de onderlinge stand van deze spins) kunnen de elementaire magnetische excitaties beschreven worden met de spingolftheorie (ref. 1): nabij de grondtoestand is het spinsysteem kollektief geëxciteerd; een spindeviatie is derhalve niet gelokaliseerd maar wordt dankzij transversale componenten in de exchange interactie over het hele spinsysteem verdeeld. Holstein en Primakoff beschrijven deze spingolven als kwasi-deeltjes, de zogenaamde magnonen, een beschrijving van creatie- en annihilatieoperatoren (ref. 2). Invoering van een exchange anisotropie die interactie in de z-richting bevoordeelt veroorzaakt een aantrekking tussen magnonen: twee spindeviaties bewegen ruimtelijk dicht bij elkaar door het rooster (ref. 3). Een limietgeval van exchange anisotropie is het Ising model waarin buurspins geen transversale exchange interactie hebben. Dit Ising model laat dan ook geen spingolfexcitatie toe. De eerste aangeslagen toestand van een lineaire Ising keten is een gelokaliseerde spinomkering: het magnon is gebonden aan een bepaalde positie. Een theoretische beschrijving van deze "magnon bound states" wordt gegeven door Torrance en Tinkham (ref. 4 en 5). De volgende aangeslagen toestand komt niet met twee 1-magnon bound states overeen, maar met één 2-magnon bound state, waarin twee buurspins omgedraaid staan ten opzichte van de rest van de keten. Hogere aangeslagen toestanden komen overeen met grotere groepen omgekeerde spins, oftewel spinklusters. Het creëren van een spinkluster wordt spinklusterexcitatie genoemd (SCE); het uitbreiden van een bestaand kluster door een of meer extra spins om te draaien met behulp van het instralen van mikrogolfenergie noemt men spinklusterresonantie (SCR). De eerste waarnemingen van spinklusterresonantie werden in 1966 door Date en Motokawa gedaan in de Ising-achtige antiferromagnetische verbinding $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ref. 6 en 7). Het bijzondere karakter van deze resonanties lag in het feit dat de absorbtie intensiteit vergeleken met ferro- of antiferromagnetische resonantie een anomale temperatuurafhankelijkheid vertoonde. De toename van deze intensiteit met toenemende temperatuur tot aan de ordening werd verklaard door aan te nemen dat door instralen van energie thermisch geëxciteerd clusters uitgebreid werden. van Vlimmeren et al. bestudeerden SCR in de pseudo 1D Ising-achtige antiferromagneet $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (RFC) (ref. 8). Omdat de magnetische momenten in de keten ten opzichte van elkaar gekanteld zijn is het mogelijk afhankelijk van de richting van het externe magneetveld excitatiespektra waar te nemen die of het karakteristieke gedrag vertonen van een

ferromagnetische keten of dat van een antiferromagnetische keten. In dit laatste geval bleken afwijkingen van het puur Ising gedrag verklaard te kunnen worden uit een kleine doublet opsplitsing van het Fe^{2+} ion grondnivo en uit de spincanting. De metingen met een zodanig uitwendig veld dat de componenten van de magnetische momenten langs dit veld een ferromagnetische ordening bezitten bleken bescheven te kunnen worden met een puur Ising model.

In dit hoofdstuk wordt een poging gedaan op theoretische gronden een voorspelling te doen over de intensiteiten van de energie absorbtie bij laatst genoemde resonantie metingen. Eerst volgt een algemene behandeling van eenvoudige spinclusterresonantie theorie. Na de beschrijving van kristallografische en magnetische structuur van $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ volgt een korte bespreking van de spinhamiltoniaan die het magnetische gedrag van RFC beschrijft. Met tijdsafhankelijke storingsrekening worden vervolgens de kwantummechanische overgangswaarschijnlijkheden tussen de afzonderlijke energienivo's, die uit diagonalisatie van de hamiltoniaan volgen, berekend. Hierna vindt een sommatie plaats over alle mogelijke energienivo's en wordt een vergelijking van de aldus verkregen resultaten met de metingen van van Vlimmeren gemaakt. Aan het slot van dit hoofdstuk wordt deze vergelijking aan een kritische beschouwing onderworpen in een discussie en volgen enige konklusies.

§ 2. Elementaire magnetische excitaties in puur Ising ketens.

In deze paragraaf zal een beschrijving gegeven worden van spinklusterexcitatie en resonantie voor ferromagnetische en antiferromagnetische ketens en voor ketens van gekantelde spins die een puur Ising interactie hebben.

Voor een geïsoleerde Ising keten van N spins luidt de hamiltoniaan:

$$(1) \quad H = -2J^{zz} \sum_{j=1}^N S_j^z S_{j+1}^z - \mu_b \sum_{j=1}^N g_{zz} S_j^z H^z,$$

waarin de eerste term de exchange interactie tussen buurspins met intraketen-exchange parameter J^{zz} geeft en de tweede term de Zeeman energie van elke afzonderlijke spin S_j in een uitwendig veld H^z langs de voorkeurs(z)as verdisconteert. Voor een ferromagnetische keten geldt $J^{zz} > 0$ en met $H^z > 0$ staan in de grondtoestand $|0\rangle$ alle spins van de keten "up". De energie van deze grondtoestand luidt:

$$(2) \quad E_0 = -N(2J^{zz}S^2 + \mu_b g_{zz} S H^z),$$

Voor een antiferromagnetische keten ($J^{zz} < 0$) staan de spins alternerend "up" en "down" in de Néelgrondtoestand. Deze configuratie heeft klassiek een energie:

$$(2') \quad E_0 = 2NJ^{zz}S^2,$$

Een spinkluster ter lengte m wordt verkregen door m buurspins om te keren ten opzichte van de grondtoestand van de keten. De energie van een dergelijk cluster ligt een bedrag E_m boven de grondtoestand en wordt de spinklusterexcitatie energie genoemd. De energie nodig voor excitatie $|0\rangle \rightarrow |m\rangle$ luidt:

$$(3) \quad E_m = 2J^{zz} + m\mu_b g_{zz} H^z \quad \text{voor de ferromagnetische keten,}$$

$$(3') \quad E_m = -2J^{zz} \quad \text{voor de antiferromagnetische keten met } m \text{ even,}$$

$$(3'') \quad E_m = -2J^{zz} \pm \mu_b g_{zz} H^z \quad \text{voor de antiferromagnetische keten met } m \text{ oneven.}$$

In figuur 1 en 2 staat deze spinklusterexcitatie energie uitgezet tegen het veld H . Uit (3) is de energie af te leiden die nodig is om een bestaand cluster van m spins met n spins uit te breiden: de spinklusterresonantie energie E_n $|m\rangle \rightarrow |m+n\rangle$:

$$(4) \quad E_n = n\mu_b g_{zz} H^z \quad \text{voor de ferromagnetische keten,}$$

$$(4') \quad E_n = 0 \quad \text{voor de antiferromagnetische keten met } n \text{ even,}$$

$$(4'') \quad E_n = \pm \mu_b g_{zz} H^z \quad \text{voor de antiferromagnetische keten als } n \text{ oneven.}$$

Tot nu toe is steeds uitgegaan van de geïsoleerde keten van spins. In een echt kristal, hoe goed eendimensionaal ook, zal er een wisselwerking tussen buur-

ketens bestaan. Deze zorgt immers ervoor dat er een driedimensionale ordening op kan treden. Tevens wordt door deze interketen exchange de ontarding van de toestand zonder uitwendig veld opgeheven. De interketen energie wordt

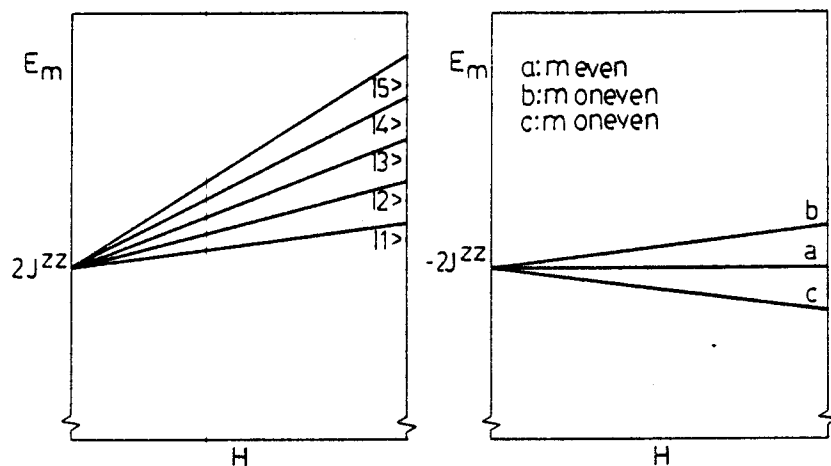


Fig. 1 en 2: De veldafhankelijkheid van de excitatie energie van een spinkluster $|m\rangle$ voor de ferromagnetische keten (1) en de antiferromagnetische keten (2) in het puur Ising geval en H langs de z -as.

in de tot dusver gegeven beschouwing betrokken door bij de uitdrukkingen voor de excitatie (3) en resonantie (4) een term $\varepsilon = m\sum_i \alpha_i J_i^{zz}$ respectievelijk $\varepsilon = n\sum_i \alpha_i J_i^{zz}$ op te tellen, waarin J_i^{zz} de interketen interactie in de ruimtelijk richting i ($i=x,y,z$) en α_i een grootte die afhangt van de ordening van de beschouwde ketens ten opzichte van de buurketens. Hierbij is aangenomen dat deze buurketens géén spinklusters bevatten. De spektra in dit geval zijn getekend in figuur 3 en 4.

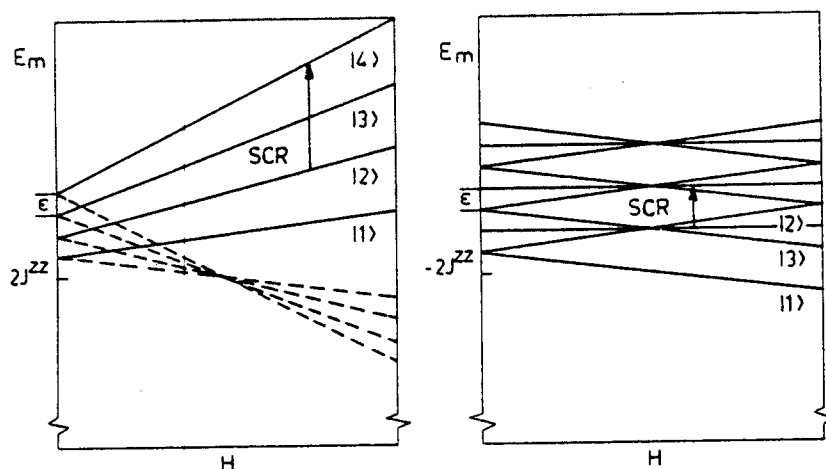


Fig. 3 en 4: De veldafhankelijkheid van de excitatie energie van een spinkluster $|m\rangle$ voor een ferromagnetische keten (3) en een antiferromagnetische keten (4) in het puur Ising geval en interketen exchange ε

Een volgende uitbreiding is het geval waarin de spins tengevolge van kristalveld en spinbaankoppeling niet (anti-)parrallel staan maar alternerend een hoek $\pm\theta$ met de ketenrichting maken en in een vlak liggen. Dit wordt canting genoemd, zie figuur 5. Een gecante spinstructuur heeft de eigenschap

dat het aanleggen van een veld langs de ferromagnetisch geordende componenten een excitatie spektrum te zien geeft van een ferromagnetische keten, terwijl een "antiferromagnetisch spektrum" te zien is als het veld langs de antiferromagnetisch geordende componenten gericht staat.

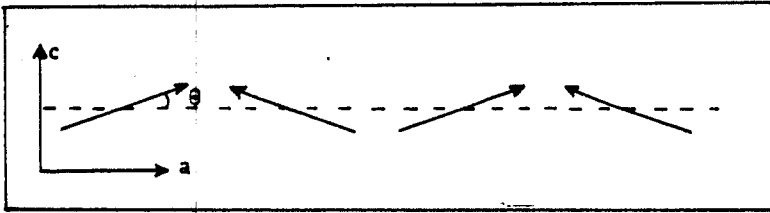


Fig. 5: Een keten van gecante spins met antiferromagnetische ordening.

Met interketen interactie gaan de uitdrukkingen (4) voor de spinclusterresonantie energie in een gecant puur Ising keten over in:

- (5) $E_n = n \sum_i \alpha_i J_i^{zz'} \pm 2n \underline{\mu} \cdot \underline{H}$ als \underline{H} evenwijdig aan de ferromagnetische componenten van $\underline{\mu}$,
- (5') $E_n = n \sum_i \alpha_i J_i^{zz'}$ als \underline{H} evenwijdig aan de antiferromagnetische componenten van $\underline{\mu}$ en n even,
- (5'') $E_n = n \sum_i \alpha_i J_i^{zz'} \pm 2 \underline{\mu} \cdot \underline{H}$ als \underline{H} evenwijdig aan de antiferromagnetische componenten van $\underline{\mu}$ en n oneven,

waarin z en z' duiden op de verschillende z -assen van buurketens. De sommatie in (5) vindt plaats over de drie ruimtelijke richtingen x, y, z .

§ 3. De kristallografische en magnetische structuur van $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Uit poeder neutronendiffractie experimenten is gebleken dat de kristallografische structuur van $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beschreven kan worden met de ruimtegroep Pcca (ref. 9). De structuur bestaat uit cis-oktahedra die langs de a-as gekoppeld zijn door een gemeenschappelijk Cl-ion. Op deze manier worden langs deze as naburige Fe^{2+} ionen door een sterke superexchange gekoppeld en ontstaan ketens langs de a-as, zie figuur 6. De magnetische koppeling tussen

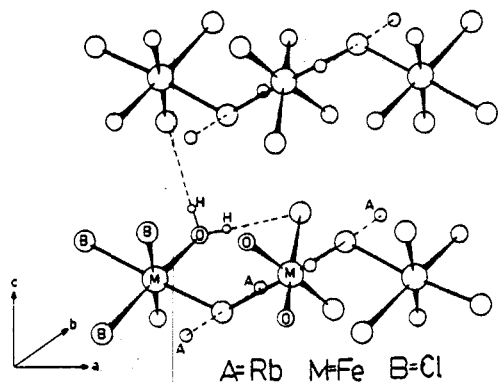


Fig. 6: Kristalstructuur van $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

en maken een hoek van ca. 22° met de keten as: de a-as. Langs deze as is de ordening antiferromagnetisch, evenals langs de b-as. Langs de c-as is deze ferromagnetisch. Magnetisatie metingen langs de c-as leverden twee metamagnetische fase overgangen op bij respectievelijk 8.1 kOe en 12.4 kOe (ref. 10).

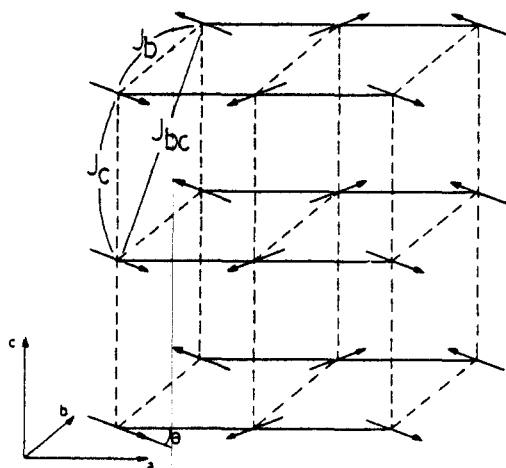


Fig. 7: Magnetische structuur; de spins liggen in het ac-vlak. aangegeven zijn drie exchange interactie parameters.

de ketens is zwak omdat ze in de b-richting door lagen Rb ionen worden gescheiden en door waterstofbruggen in de c-richting. Door de exchange interacties treedt er bij $T=11.96$ K een driedimensionale ordening op. In de geordende toestand wordt de symmetrie van de gerangschikte magnetische momenten beschreven met de magnetische ruimtegroep $P_{2b}c'ca$. De magnetische momenten met $\mu = 4.5\mu_B$ bevinden zich in het ac-vlak

De sprong in de magnetisatie bij deze velden H_{c1} en H_{c2} bedraagt $4.5 \cdot 10^3$ emu/mol. De verzadigingsmagnetisatie voor velden groter dan $H_{c2}=12.4$ kOe bedraagt $9 \cdot 10^3$ emu/mol. Ter verklaring van deze overgangen is de methode van Kudō en Katsura gebruikt om de spinkonfiguraties van de grondtoestand in elke fase te bepalen (ref 11). In figuur 8 staan de mogelijke configuraties die bij $T=0$ de laagste energie hebben, afhankelijk van het uitwendige veld. Om de twee fase-overgangen te verklaren moeten tenminste drie interketen exchange

parameters een rol spelen. Deze parameters J_b , J_c , en J_{bc} zijn aangegeven in figuur 7. Met $|J_{bc}| < |J_b|$ en $|J_c| < |2J_{bc}|$ worden twee fase-overgangen

verkregen en kunnen de beide kritische velden waarbij de overgangen plaatsvinden uitgedrukt worden in de exchange parameters (ref. 12):

$$(6) \quad H_{c1} = \frac{1}{2\mu_c}(2J_c - 2J_b - 4J_{bc}) \text{ en } H_{c2} = \frac{1}{2\mu_c}(-2J_c - 2J_b - 4J_{bc}) ,$$

waarin μ_c de komponent van $\underline{\mu}$ langs de c-as is.

Er worden geen fase-overgangen waargenomen als het uitwendig veld langs de a-as gericht is.

RbFeCl₃·2H₂O blijkt beschreven te kunnen worden als een rechthoekig rooster; de van belang zijnde interacties spelen zich in het bc-vlak af.

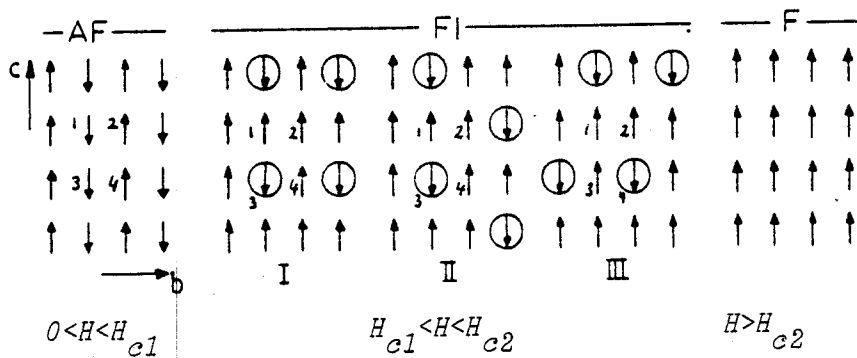


Fig. 8: De ordening van de ferromagnetische componenten in de drie fasen: antiferromagnetisch (AF), ferri-magnetisch (FI) en ferromagnetisch (F). Omcirkeld zijn de omgedraaide momenten.

Soortelijke warmte metingen konden met een tweedimensionaal $S=\frac{1}{2}$ model beschreven worden met een intraketen interactie $J/k=-39$ K en een interketen interactie $J'/k=-0.7$ K (ref. 13).

§ 4. Spinklusterresonanties in $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

In § 2 is betoogd dat voor de excitatie van een spinkluster een energie van de orde van de intraketen exchange nodig is, terwijl spinklusterresonantie een energie vereist (afgezien van de Zeeman energie) die bepaald wordt door de zwakke interketen interacties. Het pseudo eendimensionale magnetische gedrag van RFC leidt er toe dat excitaties in het ver-infrarood gebied liggen ($-2J^{ZZ}/k \approx 80$ K) en resonanties in het microgolfg gebied worden waargenomen.

Nu in § 3 beschreven is wat de grondtoestands-konfiguratie in elk van de drie metamagnetische fasen is, kan de spinklusterresonantie voorwaarde (5) voor het specifieke geval van RFC afgeleid worden. Binnen de grondtoestands-konfiguratie in de AF-fase waarin de spins een buurketen omringing hebben zoals getekend in fig. 8, wordt de energie die nodig is om de klusterlengte met n spins uit te breiden ($|m\rangle \rightarrow |m+n\rangle$) gegeven door:

$$(7) \quad E_n = n(-2J_b + 2J_c - 4J_{bc} + 2\mu_c H_c),$$

Het +teken heeft betrekking op spins van het type 2, het -teken op spins van het type 1 uit fig. 8. Het uitwendige veld H_c staat hierin evenwijdig aan

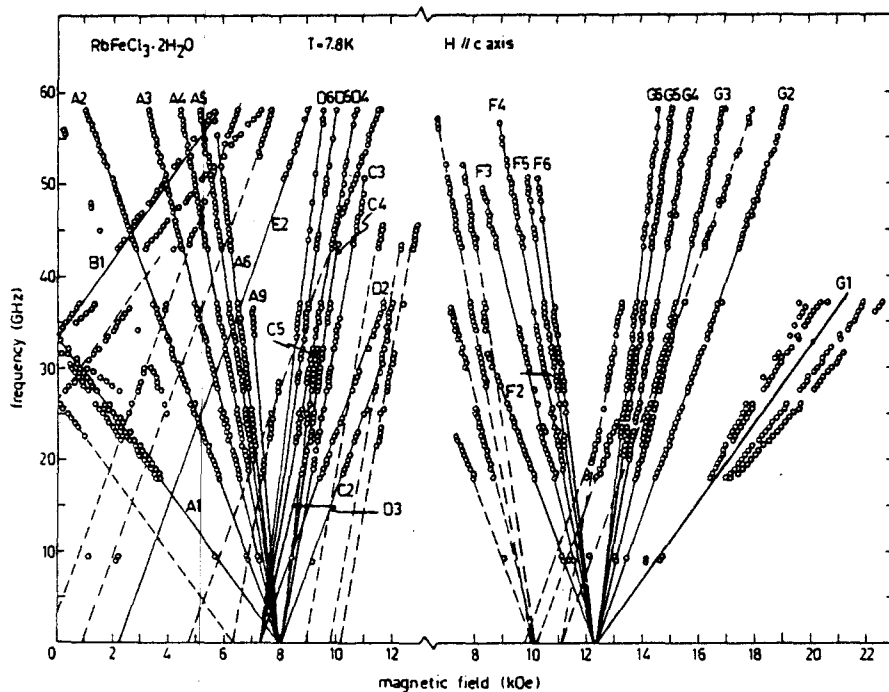


Fig. 9: Waargenomen resonantie-frekwenties uitgezet tegen het magnetisch veld H met $H//c$ -as. De lijnen zijn theoretische voorspellingen op basis van een puur Ising model; getrokken lijnen zijn resonanties in grondtoestandskonfiguraties, gebroken lijnen in niet-grondtoestandskonfiguraties. De lijnen A_n zijn de resonantie kondities uit (7). Voor lijnen B t/m G zie ref. 8.

de c-as en $H_c < H_{c1}$: het systeem verkeert in de AF-fase. Met gebruikmaking van (6) gaat de konditie (7) over in:

$$(7') \quad E_n = \mu_c 2n(H_{c1} - H_c) \quad \text{voor de lijnen } A_n, \text{ zie fig. 9.}$$

Omdat in het onderzoek naar absorbtie intensiteiten alleen resonanties in de AF-fase in beschouwing genomen zijn, verwijzen we naar (8) voor de resonantie-kondities voor resonanties in de FI- en F-fase.

van Vlimmeren et al. hebben uitgebreide spinclusterresonantie metingen uitgevoerd aan RFC met het uitwendig veld H evenwijdig aan de c-as. De resultaten hiervan zijn te vinden in fig. 9; voor details betreffende de meetmethoden en technieken verwijzen we naar ref. 8. De getrokken lijnen in fig. 9 laten voor de lijnen A1 tot en met A9 het veldafhankelijke verloop van (7) zien met $J_b/k = -0.76$ K, $J_c/k = -0.21$ K, $J_{bc}/k = -0.13$ K. Voor μ_c is genomen $\mu_c = 1.5\mu_b$ met μ_b het Bohrmagneton. De goede overeenkomst tussen metingen en theoretisch gedrag op grond van het puur Ising model rechtvaardigen de konklusie dat voor H evenwijdig c-as het resonantiespektrum met een puur Ising model beschreven kan worden. Dit geldt voor alle drie de fasen (ref. 8), zie figuur 9.

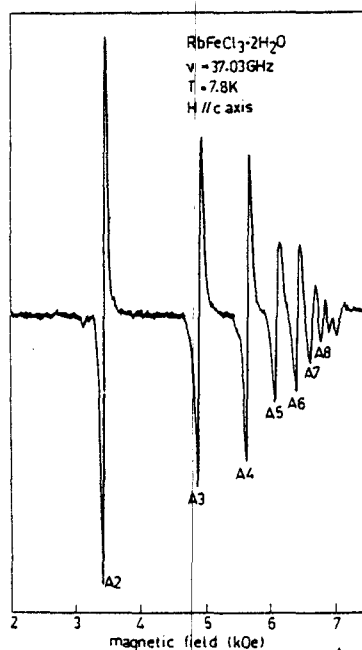


Fig. 10: Signaalvorm als functie van het veld; de afgeleide van de absorbtie bij konstante temp.

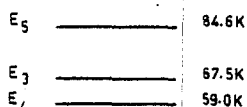
Het blijkt dat er resonanties gevonden worden die betrekking hebben op een clusteruitbreiding tot 9 spins toe ($\Delta m = 9$). Dit feit wordt ook geïllustreerd in figuur 10 waar de signaalvorm van enkele absorbties getekend staat als functie van het veld. Verder worden er resonanties waargenomen die optreden in ketenstukken met lokale omringing die verschilt van de grondtoestandskonfiguraties uit figuur 6; deze worden niet-grondtoestandsresonanties genoemd en komen in het vervolg van het betoog niet aan de orde. De temperatuur bedroeg steeds $T = 7.8$ K. Het feit dat bij $T = 4.2$ K - ver beneden de ordeningstemperatuur - géén absorbtie gedetekteerd werd duidt erop dat het aantal thermisch geëxciteerde clusters te klein is bij deze temperatuur, en illustreert de eerder genoemde anomale temperatuur afhankelijkheid van de absorbtie intensiteit.

ratuur afhankelijkheid van de absorbtie intensiteit.

§ 5. De $s=\frac{1}{2}$ spinhamiltoniaan van $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

In deze paragraaf zal de hamiltoniaan die het magnetisch gedrag van RFC beschrijft worden geïntroduceerd onder de aanname dat de experimenten bij een voldoende lage temperatuur uitgevoerd zijn om een vereenvoudiging van beschrijving met spinquantumgetal $S=2$ naar een beschrijving met $s=\frac{1}{2}$ te rechtvaardigen (het fiktieve spin formalisme). Hoewel de veldafhankelijkheid van de resonantiefrekwentie met \underline{H} evenwijdig aan de c-as beschreven kan worden met een puur Ising model, blijkt dit niet het geval voor de metingen met \underline{H} evenwijdig a-as (ref. 8). Om deze reden, alsmede vanwege het feit dat er resonanties tot $\Delta m=9$ toe waargenomen zijn - terwijl een puur Ising model voor een gecante spinstructuur slechts $\Delta m=1$ overgangen toelaat - zal de volledige hamiltoniaan in beschouwing genomen worden, inclusief de niet-Ising termen. Vervolgens zullen geschikte basisfuncties gedefiniëerd worden en zal op deze basis de energiematrix van de hamiltoniaan berekend worden.

De grondtoestand van het vrije Fe^{2+} -ion is 5D_4 . Tengevolge van de (vrij lage) kristalveldsymmetrie zal de ontaarding in het baankwintet opgeheven worden. De resterende spinontaarding van de aldus ontstane baansingulets



worden door tweede orde effecten in spin-baanwisselwerking opgeheven. Deze splitsing van het ($S=2$) spinkwintet kan worden beschreven met de hamiltoniaan:

$$(8) \quad H = D\left\{S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right\} + E(S_x^2 - S_y^2) ,$$

waarin D en E afhangen van de kristalveldparameters en de spin-baan koppelingskonstante, en S_x , S_y , S_z de gebruikelijke spinoperatoren. Uit susceptibiliteitsmetingen volgt $D/k=-21$ K en $E/k=1.4$ K, waarmee de vijf energienivo's in het spinkwintet met behulp van (8) berekend kunnen worden. Hieruit blijkt dat de onderste twee nivo's

Fig. 11: Energie schema van het Fe^{2+} -ion in RFC.

als een pseudo-doublet beschouwd kunnen worden (zie figuur 11) met splitsing:

$$(9) \quad \Delta = 2D\{1 - \sqrt{1 + 3(E/D)^2}\} .$$

In figuur 11 is te zien dat bij de meettemperatuur van ca. 8 K alléén de onderste twee nivo's beschouwd hoeven te worden.

Zoals ook aan (8) te zien is, brengt deze gronddoublet splitsing Δ een afwijking van het puur Ising gedrag met zich mee, die afhangt van Δ . Tinkham toont aan dat deze afwijking met een term H_Δ in de $s=\frac{1}{2}$ hamiltoniaan verdisconteerd kan worden (ref. 14) :

$$(10) \quad H_\Delta = -\Delta S_x .$$

Door de canting van de spins in de keten zullen nog meer niet-Ising termen in de hamiltoniaan geïntroduceerd worden. Eerst zullen we de gevolgen van het niet-samenvallen van de hoofdasen van de g-tensor van de buurspins op de exchange interactie bespreken, daarna de de gevolgen hiervan op de Zeeman interactie. Canting wordt veroorzaakt door het niet-samenvallen van deze assen.

De exchange interactie J wordt voor overgangsmetalen isotroop verondersteld in de echte spin ($S=2$) :

$$(11) \quad H = -2J \underline{S}_i \cdot \underline{S}_j$$

Bij de beschrijving van de exchange in het $s=\frac{1}{2}$ formalisme wordt deze isotrope exchange anisotroop ten gevolge van transformatie van het kristalassenstelsel x'', y'', z'' naar een assenstelsel waarin $\langle \underline{s} \rangle$ langs de z -as ligt x, y, z , via het stelsel waarin de assen samenvallen met de g-tensor hoofdasen x', y', z' zie figuur 12. Voor RFC komt de x'' -as overeen met de c -as,

de z'' -as met de a -as en de y'' -as met de b -as.

De relatie tussen de echte spin S en de fiktieve spin s wordt gegeven door:

$$(12) \quad S^l = \frac{1}{2} g_1^s s^l \quad l = x', y', z'$$

waarin g_1^s de spin-only g-factor voorstelt. Deze transformaties

voeren (11) over in een hamiltoniaan waarin de exchange in een anisotrope vorm voorkomt:

$$(13) \quad H = -2J^{xx} s_1^x s_2^x - 2J^{yy} s_1^y s_2^y - 2J^{zz} s_1^z s_2^z,$$

$$\text{met: } J^{xx} = \frac{1}{4} J \{ ((g_x^s)^2 \cos^2 \phi_s - (g_z^s)^2 \sin^2 \phi_s) \cos 2\theta - g_x^s g_z^s \sin 2\phi_s \sin 2\theta \},$$

$$(14) \quad J^{yy} = \frac{1}{4} J (g_y^s)^2,$$

$$J^{zz} = \frac{1}{4} J \{ ((g_z^s)^2 \cos^2 \phi_s - (g_x^s)^2 \sin^2 \phi_s) \cos 2\theta - g_x^s g_z^s \sin 2\phi_s \sin 2\theta \},$$

en ϕ_s de hoek tussen $\langle \underline{s}_j \rangle$ en z_j , zie figuur 12. Ook in (13) komen niet-Ising termen voor; deze termen die transversale spinoperatoren bevatten zijn evenredig met J^{xx} en J^{yy} . Het blijkt dat de exchange-hamiltoniaan van een keten gecante spins onder transformatie (14) verder gelijkwaardig is aan die van een niet-gecant systeem.

De Zeeman-hamiltoniaan blijkt door de spincanting ook termen op te leveren in s^x en s^y wanneer een uitwendig veld uitsluitend een komponent bezit

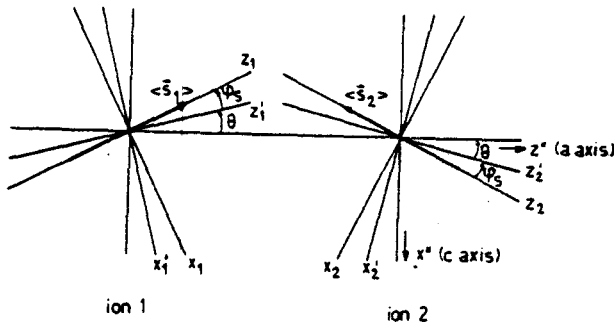


Fig. 12: De drie assenstelsels van ion 1 en 2 die gebruikt worden in de behandeling van het canting mechanisme.

langs de kristallografische z-as. Voor een ion met spin "up" geldt voor deze hamiltoniaan:

$$(15) \quad H = -\mu_B \{ g_{xx} s_x^x H_x + g_{zx} s_x^z H_x + g_{xz} s_x^x H_z + g_{zz} s_x^z H_z + g_{yy} s_y^y H_y \},$$

$$\text{met: } g_{xx} = g_x \cos\theta \cos\phi_s - g_z \sin\theta \sin\phi_s,$$

$$g_{zx} = -g_x \cos\theta \sin\phi_s - g_z \sin\theta \cos\phi_s,$$

$$(15') \quad g_{zz} = -g_x \sin\theta \sin\phi_s + g_z \cos\theta \cos\phi_s,$$

$$g_{xz} = g_x \sin\theta \cos\phi_s + g_z \cos\theta \sin\phi_s,$$

$$g_{yy} = g_y,$$

Voor een "down" spin keren θ en ϕ_s van teken om, g_{zx} en g_{xz} dus ook.

Afwijkingen van het puur Ising gedrag ten gevolge van interketen exchange wisselwerkingen worden buiten beschouwing gelaten, daar deze afwijkingen klein zijn vergeleken met die, welke voortkomen uit de veel sterkere intraketen exchange. De interketen invloed (en die van dipoolvelden) zal met een moleculair interketen exchange veld dan ook als een puur Ising term in de totale hamiltoniaan betrokken worden:

$$(16) \quad H = -\sum_{j=1}^N (-1)^{j+1} H_e s_j^z,$$

waarin $H_e = \alpha_1 J_b + \alpha_2 J_c + \alpha_3 J_{bc}$ en $\alpha_1 = 2, 0$ of -2 ; $\alpha_2 = 2, 0$ of -2 ;

$\alpha_3 = 4, 2, 0, -2$ of -4 al naar gelang de metamagnetische fase die beschouwd wordt.

De totale hamiltoniaan bestaat nu uit de som van (10), (13), (15) en (16). Deze hamiltoniaan waarvan de termen in (17) gerangschikt zijn naar Ising/niet-Ising gedrag en naar fysische herkomst luidt:

	ISING	NIET-ISING
EXCHANGE	$-2J_{zz} \sum_{j=1}^N s_j^z s_{j+1}^z$	$-J \sum_{j=1}^N (s_j^+ s_{j+1}^- \cdot s_j^- s_{j+1}^+) - J^* \sum_{j=1}^N (s_j^+ s_{j+1}^- \cdot s_j^- s_{j+1}^+)$
ZEEMAN	$-\mu_B g_{zz} H_z \sum_{j=1}^N s_j^z$ $-\mu_B g_{zx} H_x \sum_{j=1}^N (-1)^{j+1} s_j^z$	$-\mu_B g_{xx} H_x \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} (s_j^+ \cdot s_j^-)$ $-\mu_B g_{xz} H_z \sum_{j=1}^N (-1)^{j+1} \frac{1}{2} (s_j^+ \cdot s_j^-)$ $-\mu_B g_{yy} H_y \sum_{j=1}^N \frac{1}{2i} (s_j^+ - s_j^-)$
KRISTAL VELD		$-\Delta \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} (s_j^+ \cdot s_j^-)$
INTERKETEN EXCHANGE	$-H_e \sum_{j=1}^N (-1)^{j+1} s_j^z$	

(17)

Hierin is gebruik gemaakt van de substituties: $s_j = \frac{1}{2}(s_j^+ + s_j^-)$,
 $s_j^y = \frac{1}{2i}(s_j^+ - s_j^-)$ en $J^+ = \frac{1}{2}(J^{xx} + J^{yy})$, $J^- = \frac{1}{2}(J^{xx} - J^{yy})$.

§ 6. Ising basisfuncties van de antiferromagnetische keten.

In deze paragraaf zullen basisfuncties gedefiniëerd worden die in het puur Ising geval eigenfuncties zijn van de hamiltoniaan. Met behulp van deze zogenaamde Ising basisfuncties is het mogelijk de invloed van de niet-Ising termen in (17) te onderzoeken. De behandeling van de basisfuncties wordt gedaan voor een niet-gecante antiferromagneet; aangezien ook in een gecant Ising systeem m_{sj} een goed kwantumgetal is, kunnen de functies bij juiste keus van de assen ook voor een gecante keten als basis dienen.

De grondtoestand van een Ising keten bij $T=0$ is de Néel-grondtoestand, gekenmerkt door de eigenfunctie $|0\rangle$, waarin oneven spins "up" en even spins "down" staan. De eerste aangeslagen toestand is die, waarbij één spin omgedraaid is, bijvoorbeeld op positie $j(R_j)$. Deze toestand wordt beschreven met de functie $|+1, R_j\rangle = S_j^- |0\rangle$ als j oneven en $|-1, R_j\rangle = S_j^+ |0\rangle$ als j even. Het onderscheid tussen even en oneven j is nodig omdat de keten antiferromagnetisch is. In het geval van een gesloten keten met een even aantal van N spins is de hamiltoniaan periodiek en moeten de eigenfuncties de Bloch-vorm hebben, met periodiciteit a (twee maal de afstand tussen individuele spins).

NOTATIE	KONFIGURATIE	BASISFUNKTIE
$ 0\rangle$	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	$ 0\rangle$
$ +1\rangle$	⊙ ↓ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	$(\sqrt{\frac{N}{2}})^{-1} \sum_{j=1}^{N/2} e^{i\lambda R_{2j-1}} S_{2j-1}^- 0\rangle$
$ -1\rangle$	↑ ⊙ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	$(\sqrt{\frac{N}{2}})^{-1} \sum_{j=1}^{N/2} e^{i\lambda R_{2j}} S_{2j}^+ 0\rangle$
$ +2\rangle$	⊙ ⊙ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	$(\sqrt{\frac{N}{2}})^{-1} \sum_{j=1}^{N/2} (e^{i\frac{\lambda}{2}(R_{2j-1}+R_{2j})} S_{2j-1}^- S_{2j}^+) 0\rangle$
$ -2\rangle$	↑ ⊙ ⊙ ↓ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	$(\sqrt{\frac{N}{2}})^{-1} \sum_{j=1}^{N/2} (e^{i\frac{\lambda}{2}(R_{2j}+R_{2j+1})} S_{2j}^+ S_{2j+1}^-) 0\rangle$
$ +3\rangle$	⊙ ⊙ ⊙ ↓ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	$(\sqrt{\frac{N}{2}})^{-1} \sum_{j=1}^{N/2} (e^{i\lambda R_{2j}} S_{2j-1}^- S_{2j}^+ S_{2j+1}^-) 0\rangle$
$ -3\rangle$	↑ ⊙ ⊙ ⊙ ↑ ↓ ↑ ↓	$(\sqrt{\frac{N}{2}})^{-1} \sum_{j=1}^{N/2} (e^{i\lambda R_{2j+1}} S_{2j}^+ S_{2j+1}^- S_{2j+2}^+) 0\rangle$
$ +1, \rho, +1\rangle$	⊙ ↓ ↑ ↓ ⊙ ↓ ↑ ↓	$(\sqrt{\frac{N}{2}})^{-1} \sum_{j=1}^{N/2} (e^{i\lambda(R_{2j-1}+\frac{\rho a}{2})} S_{2j-1}^- S_{2j-1+\rho}^-) 0\rangle$
$ -1, \rho, -1\rangle$	⊙ ↓ ↑ ↓ ↑ ⊙ ↑ ↓	$(\sqrt{\frac{N}{2}})^{-1} \sum_{j=1}^{N/2} (e^{i\lambda(R_{2j-1}+\frac{\rho a}{2})} S_{2j-1}^- S_{2j-1+\rho}^+) 0\rangle$
$ +1, \rho, +1\rangle$	↑ ⊙ ↑ ↓ ↑ ↓ ⊙ ↓	$(\sqrt{\frac{N}{2}})^{-1} \sum_{j=1}^{N/2} (e^{i\lambda(R_{2j}+\frac{\rho a}{2})} S_{2j}^+ S_{2j+\rho}^-) 0\rangle$
$ -1, \rho, -1\rangle$	↑ ⊙ ↑ ↓ ↑ ⊙ ↑ ↓	$(\sqrt{\frac{N}{2}})^{-1} \sum_{j=1}^{N/2} (e^{i\lambda(R_{2j}+\frac{\rho a}{2})} S_{2j}^+ S_{2j+\rho}^+) 0\rangle$

Deze eigenfuncties zijn de Ising basisfuncties $|m\rangle$ die in een puur Ising keten de toestand beschrijven waarbij een kluster ter lengte m omgekeerde spins optreedt. Deze Ising basisfuncties zijn genormeerde, lineaire combinaties van functies, gelokaliseerd op alle mogelijke ketenposities met fasefactor $\exp(i\lambda R)$ en normeringsfactor $(\sqrt{(N/2)})^{-1}$. In bovenstaande tabel staan

voorbeelden van deze funkties met de fysische toestand die ze beschrijven gegeven. De onderste vier toestanden in de tabel stellen het geval voor dat twee klusters in de keten geëxciteerd zijn, die een afstand ρ spins hebben. Voor langere klusters wordt de bijbehorende Ising basisfunctie gegeven door:

$$\begin{aligned}
 | +2m \rangle &= (\sqrt{N/2})^{-1} \sum_{j=1}^{N/2} \{ e^{ik\bar{R}_j} (S_{2j-1}^- S_{2j}^+ \dots \dots \dots S_{2j+2m-2}^+) | 0 \rangle \}, \\
 | -2m \rangle &= (\sqrt{N/2})^{-1} \sum_{j=1}^{N/2} \{ e^{ik\bar{R}_j} (S_{2j}^+ S_{2j+1}^- \dots \dots \dots S_{2j+2m-1}^-) | 0 \rangle \}, \\
 | +(2m-1) \rangle &= (\sqrt{N/2})^{-1} \sum_{j=1}^{N/2} \{ e^{ik\bar{R}_j} (S_{2j-1}^- S_{2j}^+ \dots \dots \dots S_{2j+2m-3}^-) | 0 \rangle \}, \\
 | -(2m-1) \rangle &= (\sqrt{N/2})^{-1} \sum_{j=1}^{N/2} \{ e^{ik\bar{R}_j} (S_{2j}^+ S_{2j+1}^- \dots \dots \dots S_{2j+2m-2}^+) | 0 \rangle \},
 \end{aligned}$$

waarin $\bar{R}_j = \frac{1}{m} \sum R_i$, het "zwaartepunt" van het kluster.

Hoewel niet expliciet vermeld wordt de eigenfunctie niet alleen bepaald door de klusterlengte m maar tevens door het golfgetal k , dat de $N/2$ -voudig ontaarde toestanden $| \pm m \rangle$ benoemen kan.

§ 7. De totale spinhamiltoniaan in matrixvorm: de energiematrix.

Aangezien de Ising basisfuncties eigenfuncties van een puur Ising hamiltoniaan zijn, zullen in de matrixvorm van de totale hamiltoniaan (17) van RFC op basis van deze Ising basisfuncties de niet-Ising termen te voorschijn komen als niet-diagonaalelementen. Indien het golfgetal k in de fasefactor van de Ising basisfunctie $k=0$ genomen wordt en er geen rekening gehouden wordt met toestanden waarbij klusters van het type $|\uparrow m, \rho, \uparrow m\rangle$ ontstaan, kunnen de matrixelementen $\langle \uparrow m | H | \uparrow m \rangle$ berekend worden, en gaat de totale hamiltoniaan (17) op basis van de Ising basisfuncties uit § 6 over in de volgende matrixvorm, in het vervolg "energiematrix" te noemen: ($H_y = 0$)

\mathcal{H}	$ +1\rangle$	$ -1\rangle$	$ +2\rangle$	$ -2\rangle$	$ +3\rangle$	$ -3\rangle$	$ +4\rangle$	$ -4\rangle$	$ +5\rangle$	$ -5\rangle$	$ +6\rangle$	$ -6\rangle$
$\langle +1 $	$H_0 + \frac{1}{2} M_{zx} H_z$	$-2J^-$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $+\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $+\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$-2J^+$							
$\langle -1 $	$-2J^-$	$H_0 + M_{zx} H_z$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $-\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $-\frac{1}{2} M_{zz} H_z$		$-2J^+$						
$\langle +2 $	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $+\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $+\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$2H_0 + 2M_{zx} H_z$		$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $-\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $-\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$-2J^+$					
$\langle -2 $	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $+\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $+\frac{1}{2} M_{zz} H_z$		$2H_0 + 2M_{zx} H_z$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $-\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $-\frac{1}{2} M_{zz} H_z$		$-2J^+$				
$\langle +3 $	$-2J^+$		$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $-\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $-\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$3H_0 + 3M_{zx} H_z$		$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $+\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $+\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$-2J^+$			
$\langle -3 $		$-2J^+$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $+\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $+\frac{1}{2} M_{zz} H_z$		$3H_0 + 3M_{zx} H_z$ $-M_{zz} H_z$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $-\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $-\frac{1}{2} M_{zz} H_z$		$-2J^+$		
$\langle +4 $			$-2J^+$		$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $+\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $+\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$4H_0 + 4M_{zx} H_z$		$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $-\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $+\frac{1}{2} M_{zz} H_z$		$-2J^+$
$\langle -4 $				$-2J^+$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $+\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $+\frac{1}{2} M_{zz} H_z$		$4H_0 + 4M_{zx} H_z$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $-\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $+\frac{1}{2} M_{zz} H_z$		$-2J^+$
$\langle +5 $					$-2J^+$		$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $-\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $+\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$5H_0 + 5M_{zx} H_z$		$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $-\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $+\frac{1}{2} M_{zz} H_z$
$\langle -5 $						$-2J^+$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $+\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $+\frac{1}{2} M_{zz} H_z$		$5H_0 + 5M_{zx} H_z$ $-M_{zz} H_z$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $-\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $+\frac{1}{2} M_{zz} H_z$
$\langle +6 $							$-2J^+$		$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $+\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $-\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$6H_0 + 6M_{zx} H_z$	
$\langle -6 $								$-2J^+$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $+\frac{1}{2} M_{zz} H_z$	$-\frac{1}{2} \Delta$ $-\frac{1}{2} M_{xx} H_x$ $+\frac{1}{2} M_{zz} H_z$		$6H_0 + 6M_{zx} H_z$

waarin $\mu_{i,j} \equiv g_{i,j} \mu_b$ met $i,j = x,y,z$. De energieschaal is zodanig gekozen dat $\langle 0 | \text{Ising termen} | 0 \rangle - 2J^{zz} = 0$; met Ising termen worden de termen bedoeld die in elk diagonaalelement op identieke wijze voorkomen, te weten:

$$\frac{1}{2} N J^{zz} - \frac{1}{2} N g_{zx} \mu_b H_x - \frac{1}{2} N H_e. \text{ De matrix bevat } 2N \times 2N \text{ elementen.}$$

§ 8. De energie-nivo's en de golffuncties van de hamiltoniaan.

Met behulp van de energie matrix uit § 7 is het nu mogelijk de energie-nivo's (eigenwaarden) en de bijbehorende golffuncties (eigenfuncties) die de eigentoestanden van de hamiltoniaan (17) representeren, te berekenen. De diagonalisatie van de energiematrix op basis van de eerste 40 Ising basisfuncties is met numerieke methoden uitgevoerd op de Burroughs B7700 computer. Deze 40×40 matrix bleek voldoende groot om invloed van de grootte van de matrix op de onderste energie-nivo's uit te sluiten. De aldus ingevoerde vereenvoudiging komt fysisch overeen met een reductie van de ketenlengte van $N \approx 10^{23}$ spins tot $N = 20$ spins.

Allereerst zal verondersteld worden dat termen J^+ en J^- in de hamiltoniaan gelijk nul gesteld mogen worden. In de volgende paragraaf zal de invloed van deze termen op energienivo's en golffuncties besproken worden. Ook het golfgetal k zal nul gesteld worden, hierop komen we terug in § 15. Onder deze aannames en met de parameterwaarden die onder figuur 13 vermeld staan volgt uit de numerieke berekeningen het onderstaand verloop van de onderste 20 energie-nivo's als functie van het uitwendig veld H in de AF fase:

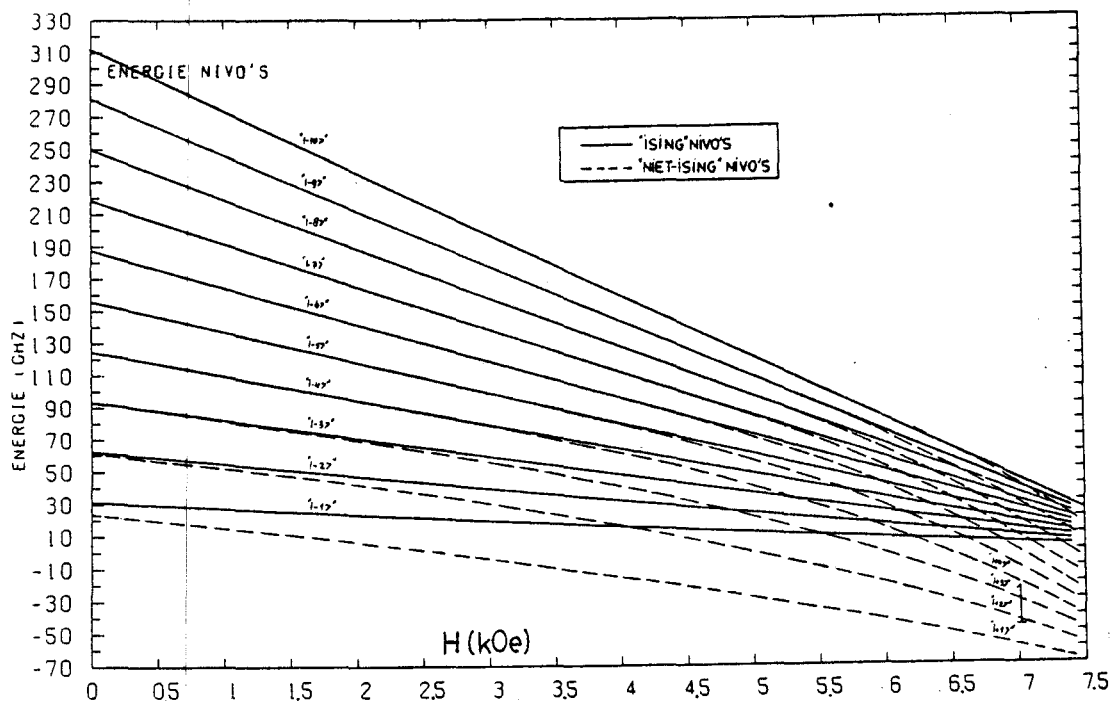


Fig. 13: Veldafhankelijkheid van de eerste 20 energie-nivo's met H evenwijdig aan de c -as en onder aanname $J^+ = J^- = 0$ alsmede $k=0$.
 $g_x, g_y = 2$; $g_z = 8.5$; $\Delta = 0.76$ K; $H_e = 1.5$ K; $\theta = 22^\circ$.

In figuur 13 is te zien dat er twee sets energie-nivo's te onderscheiden zijn, in de figuur aangegeven met getrokken en gebroken lijnen. De eerste set, in het vervolg te noemen "Ising nivo's", gedraagt zich alsof de energie-

matrix geen buitendiagonaalelementen (en dus een puur Ising keten beschrijft) bevat. Dit Ising gedrag uit zich in een lineaire veldafhankelijkheid van de nivo's, en kan worden beschreven met hamiltoniaan (17) die puur Ising gemaakt is door te stellen: $g_x = g_y = 0$; $g_z = 7.31$ en $\Delta = 0$. De bij deze Ising nivo's horende golffuncties worden gegeven door een lineaire combinatie van slechts twee Ising basisfuncties : Definitie:

$$(18) \quad " | -m \rangle " := \frac{1}{\sqrt{2}} (| +m \rangle - | -m \rangle) .$$

Er treedt geen menging op tussen klusters met verschillende lengte (m). De tweede set, in het vervolg te noemen "niet-Ising nivo's" brengt de invloed van pseudo-gronddoubletsplitsing Δ en canting van de spins in rekening. Deze niet-Ising termen veroorzaken het kromlopen van deze (in figuur 13 gebroken) nivo's; de veldafhankelijkheid is dan ook niet lineair. In figuur 13 is te zien dat de niet-Ising nivo's méér van het ideale Ising gedrag gaan afwijken (a) naarmate het kritische veld H_{c1} (8.1 kOe) dichter benaderd wordt en (b) naarmate de clusterlengte kleiner wordt. Deze afwijking staat als functie van beide effecten getekend in figuur 14:

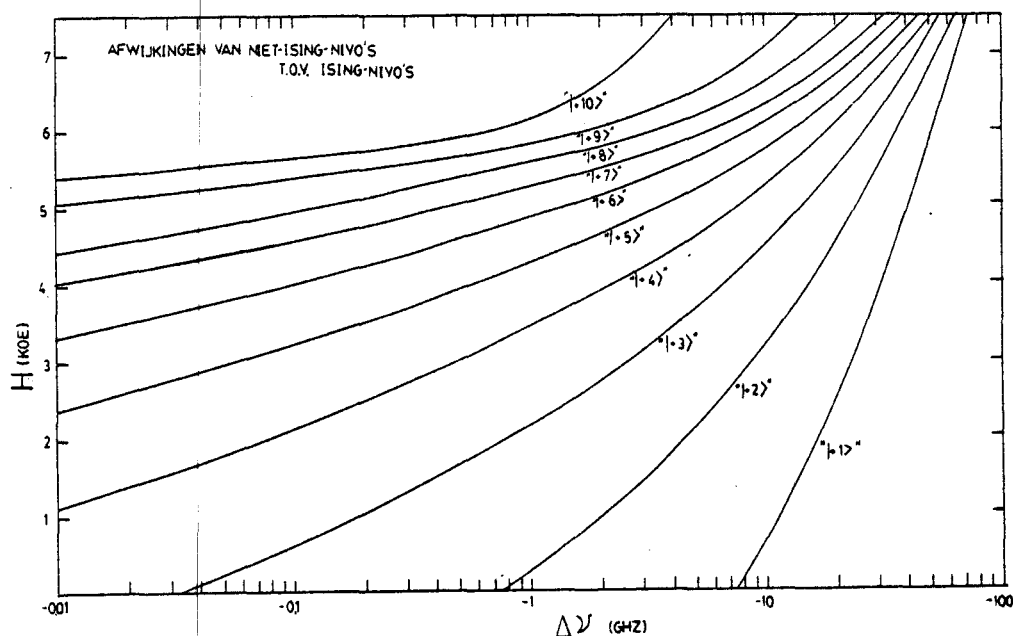


Fig. 14: Energie verschil van twee energie-nivo's die eenzelfde clusterlengte beschrijven en afkomstig zijn uit verschillende sets: $\Delta V = E(" | +m \rangle ") - E(" | -m \rangle ")$ voor $m=1$ tot $m=10$ als functie van H .

De golffuncties die een toestand beschrijven met een energie uit de set van niet-Ising nivo's worden genoteerd als $" | +m \rangle "$. Deze golffuncties brengen menging tot stand met alle Ising basisfuncties:

$$(19) \quad " | +m \rangle " = \sum_{j=1}^N a_{m,j} (| +j \rangle + | -j \rangle) .$$

De functies $" | \pm m \rangle "$ vormen een orthonormaal set eigenfuncties.

Door de beperkte afmetingen van de gebruikte energiematrix kan uitsluitend veilig gewerkt worden met " $|\pm m\rangle$ " toestanden waarbij $m \leq 10$. Voor $m > 15$ treden er opnieuw grotere afwijkingen op tussen de energie behorende bij " $|+m\rangle$ " en " $|-m\rangle$ ", die het gevolg zijn van de enorme reductie van de ketenlengte voor numerieke, exakte aanpak.

Voor het vervolg van het betoog blijkt het handig de set-grootheid σ in te voeren, die aan een toestand " $|\pm m\rangle$ " gekoppeld is volgens deze definitie:

$\sigma := -1$ voor Ising toestanden en
 $\sigma := +1$ voor niet-Ising toestanden.

Het (kwantum-) getal σ kan ook bij andere dan " $|\pm m\rangle$ " toestanden gedefiniëerd worden; algemeen geldt dat het de waarde -1 aanneemt als in de ontwikkeling van de betreffende toestand termen van het type $(|+j\rangle - |-j\rangle)$ voorkomen, en de waarde $+1$ als de ontwikkeling $(|+j\rangle + |-j\rangle)$ termen bevat.

§ 9. De invloed van de parameter J^+ op de energie-nivo's.

In deze paragraaf zal de invloed van de anisotrope exchange parameter J^+ op het verloop van de energie-nivo's besproken worden. De term in de hamiltoniaan evenredig met J^- zal buiten beschouwing gelaten worden omdat deze slechts een koppeling tot stand brengt tussen de toestanden $|+1\rangle$ en $|-1\rangle$, terwijl J^+ in de gehele matrix aanwezig is.

Diagonalisatie van de energiematrix inclusief J^+ met $J^+=1.5$ K levert de volgende energie-nivo's op als functie van H : (zie figuur 15)

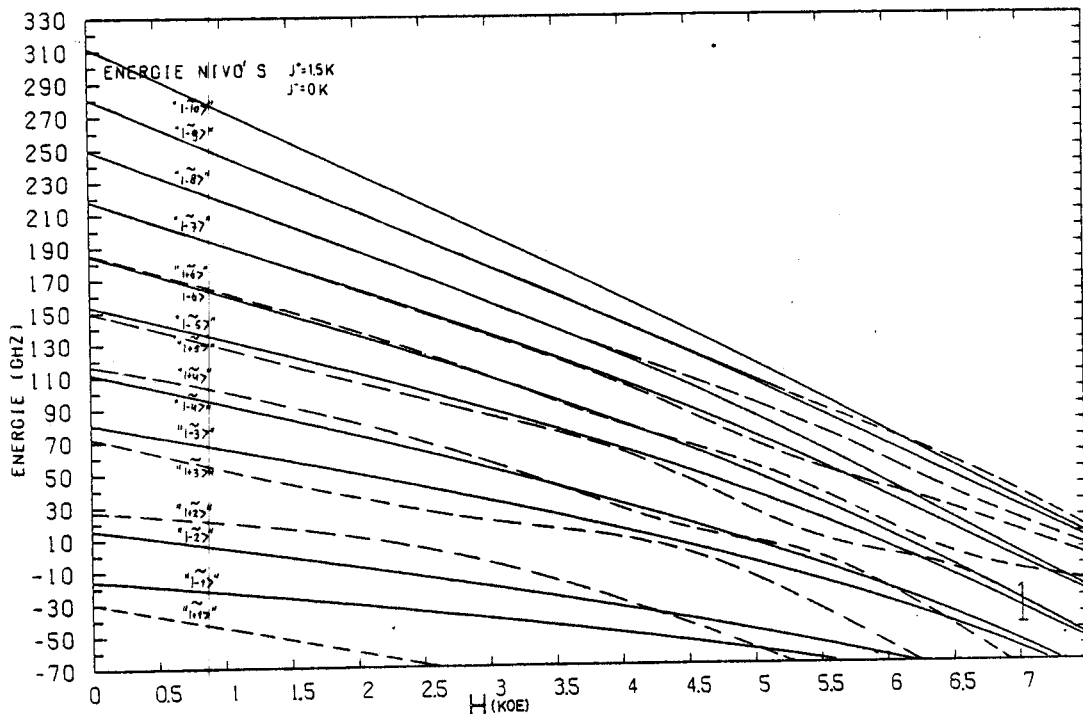


Fig. 15: Veldafhankelijkheid van de eerste 20 energie-nivo's met H evenwijdig aan de c -as en onder aanname $J^- = 0$ alsmede $k=0$; $J^+ = 1.5$ K. $g_x = g_y = 2$; $g_z = 8.5$; $\Delta = 0.76$ K; $H_e = 1.5$ K; $\theta = 22^\circ$.

Te zien is dat er ook nu weer twee sets nivo's te herkennen zijn. De eerste set nivo's die in het $J^+ = 0$ geval de Ising nivo's waren gaan zich met een extra storing J^+ Ising-achtig gedragen: pas in de buurt van het kritische veld worden de afwijkingen - die in dit geval uitsluitend door J^+ veroorzaakt worden - merkbaar. De golf functie die bij deze set nivo's hoort wordt genoteerd als $|\tilde{-m}\rangle$. In figuur 16 worden de energieën vergeleken van de toestanden $|-m\rangle$ en $|\tilde{-m}\rangle$. Te zien is dat het energie verschil kleiner wordt bij kleinere velden en langere klusters:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \{E(|-m\rangle) - E(|\tilde{-m}\rangle)\} = 0 .$$

De golf functies van de Ising-achtige toestanden $|\tilde{-m}\rangle$ mengen met de Ising

basisfuncties op de volgende manier:

$$(20) \quad \begin{aligned} |-\tilde{2m}\rangle &= \sum_{j=1}^{N/2} b_{2m,2j} \{ |2j\rangle - |-2j\rangle \}, \\ |-(2\tilde{m}-1)\rangle &= \sum_{j=1}^{N/2} b_{2m-1,2j-1} \{ |(2j-1)\rangle - |-(2j-1)\rangle \}, \end{aligned}$$

"even" Ising-achtige golffuncties koppelen uitsluitend met even Ising basisfuncties en "oneven" Ising-achtige golffuncties koppelen uitsluitend met oneven Ising basisfuncties.

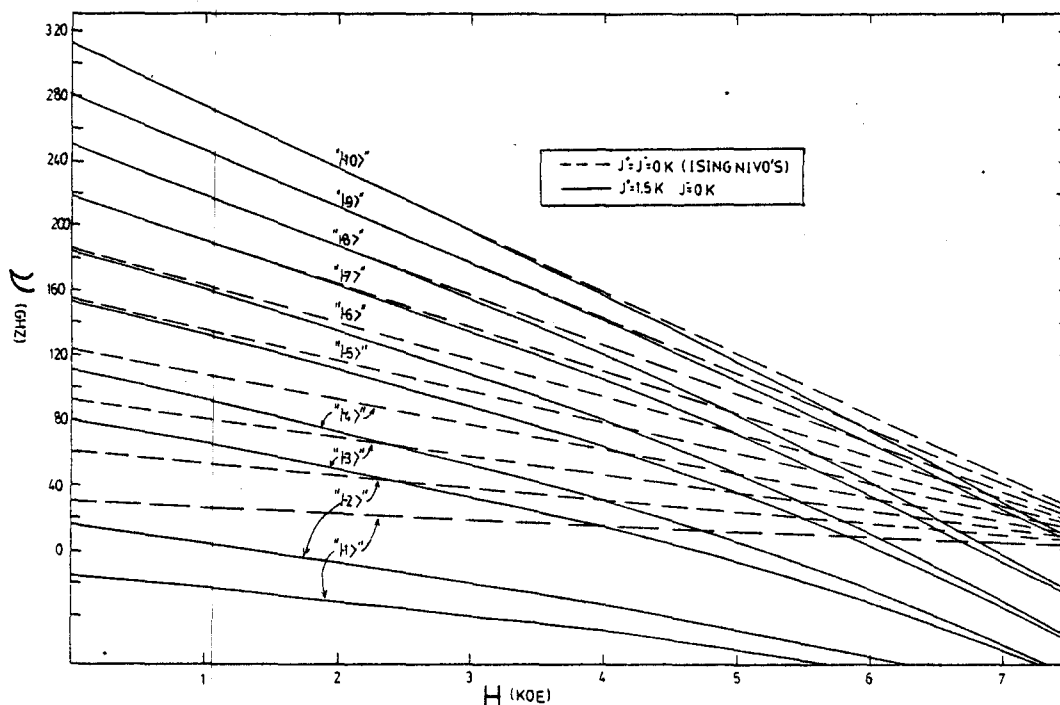


Fig. 16: De energie-nivo's van toestanden " $| -m \rangle$ " ($J^+ = 0$) en " $| -\tilde{m} \rangle$ " ($J^+ = 1.5 \text{ K}$). De notatie " $| -m \rangle$ " moet voor de getrokken lijnen gelezen worden als " $| -\tilde{m} \rangle$ ".

De tweede set energie-nivo's laten een duidelijke afstoting van nivo's zien, zie figuur 15. Ook voor deze nivo's geldt dat voor kleinere velden en langere clusters de afwijking ten opzichte van het bijbehorende Ising-achtige nivo kleiner wordt. De bijbehorende golffuncties worden genoteerd als " $| +\tilde{m} \rangle$ ":

$$(21) \quad |+\tilde{m}\rangle = \sum_{j=1}^N b_{m,j} \{ |j\rangle + |-j\rangle \}.$$

Tot dusver is aangenomen dat het golfgetal k gelijk nul genomen kan worden. Dit komt voort uit de konstatering dat onder deze aanname de gemeten resonantiefrequentie als functie van het veld, zowel evenwijdig a-as als evenwijdig c-as goed beschreven kan worden (ref. 8). In het vervolg van het betoog zullen we steeds van deze aanname uitgaan, en in § 15 uitgebreid hierop terugkomen. Zonder deze aanname zullen alle matrixelementen van de energie-

matrix, en dus de eigenwaarden afhankelijk worden van k en moeten bijdragen uit de gehele Brillouinzone in beschouwing genomen worden.

Uit de figuren 13 tot en met 16 blijkt dat het puur Ising gedrag steeds beter benaderd wordt naarmate de klusterlengte toeneemt: de energie-nivo's

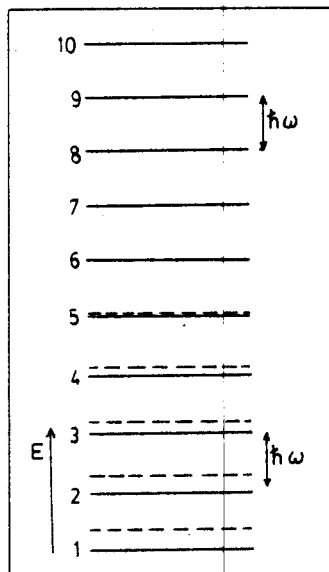


Fig. 17: Het steeds beter equidistant worden van de nivo's bij H is konstant.

worden steeds beter equidistant. Dit zal effect hebben op de absorbtie van een ingestraald kwant hoogfrequentie energie ter grootte $\hbar\omega = \Delta E$, met ΔE de energie-afstand van twee hooggelegen buurnivo's. Uit het feit dat bij de resonantiemetingen met H evenwijdig c-as een goed Ising gedrag gevonden wordt, kan gekonkludeerd worden dat absorbtie voornamelijk in de hogere regionen van de energie-nivo's plaats zal vinden, daar waar de niet-Ising afwijkingen zeer gering zijn. Het kwant "past" niet tussen de lager gelegen nivo's, zie figuur 17. Dit niet passen van het kwant, dus het niet bijdragen tot de absorbtie intensiteit van nivo's die door J^+ gestoord zijn leidt tot het niet verder in rekening brengen van J^+ . Aan-

gezien de verstoring van het puur Ising geval ten gevolge van gronddoublet-splitsing en canting lang niet zo rigoreus is als die tengevolge van J^+ (vergelijk figuur 16 met figuur 13) zullen storingen ten gevolge van eerst genoemde twee oorzaken wél in het vervolg betrokken worden in de berekingen. In § 15 zullen de gevolgen van het nul stellen van J^+ nader besproken worden.

§ 10. Overgangen tussen individuele energie-nivo's.

In deze paragraaf zullen de overgangswaarschijnlijkheden tussen de energie-nivo's verkregen in § 8, besproken en uitgerekend worden.

Voor het berekenen van de overgangswaarschijnlijkheid per tijdseenheid W tussen het nivo " $|\pm 1\rangle$ " en het nivo " $|\pm k\rangle$ " is Fermi's gulden regel gebruikt die volgt uit tijdsafhankelijke storingsrekening (ref. 15). Deze luidt:

$$(22) \quad W(|\pm 1\rangle \rightarrow |\pm k\rangle) = (1/h) |\langle \pm 1 | H_z | \pm k \rangle|^2 \rho(\Delta E - \hbar\omega) .$$

De evenredigheidsconstante $(1/h)$ (h is de konstante van Planck) zal in het vervolg buiten beschouwing worden gelaten.

De grootheden uit (22) zullen hieronder besproken worden.

" $|\pm 1\rangle$ " en " $|\pm k\rangle$ " zijn de golffuncties op basis waarvan de energiematrix (met $J^+ = J^- = 0$) een diagonaalvorm aanneemt. De ontwikkelingscoëfficiënten $a_{i,j}$ van de nieuwe basisfuncties " $|\pm 1\rangle$ " naar de Ising basisfuncties $|\pm 1\rangle$ zijn de elementen van de matrix A die de energiematrix naar een diagonaalmatrix Λ transformeert:

$$A^{-1} H A = \Lambda .$$

Op grond van de symmetrie van H ontwikkelen we " $|\pm 1\rangle$ " naar even en oneven Ising basisfuncties. In het algemeen luidt deze ontwikkeling:

$$(23) \quad \begin{aligned} | +1 \rangle &= \sum_{i=1}^{N/2} (a_{4i-3,21} | 2i-1 \rangle + a_{4i-2,21} | -(2i-1) \rangle + a_{4i-1,21} | 2i \rangle + a_{4i,21} | -2i \rangle), \\ | -1 \rangle &= \sum_{i=1}^{N/2} (a_{4i-3,21-1} | 2i-1 \rangle + a_{4i-2,21-1} | -(2i-1) \rangle + a_{4i-1,21-1} | 2i \rangle + a_{4i,21-1} | -2i \rangle). \end{aligned}$$

Omdat het uitwendig veld langs de as staat waarlangs de magnetische momenten een ferromagnetische ordening vertonen geldt steeds:

$$(24) \quad \begin{aligned} a_{4i-3,21-1} &= -a_{4i-2,21-1} \quad \text{en} \quad a_{4i-1,21-1} = -a_{4i,21-1} \\ a_{4i-3,21} &= a_{4i-2,21} \quad \text{en} \quad a_{4i-1,21} = a_{4i,21} . \end{aligned}$$

Uit het feit dat de functies " $|-1\rangle$ " uitsluitend combinaties zijn van $|+1\rangle$ en $|-1\rangle$ (18) volgt bovendien:

$$(25) \quad \begin{aligned} a_{4i-3,41-3} &= a_{4i-1,41-1} = \delta_{i,1}^{1/2} \quad \text{en} \\ a_{4i-2,41-3} &= a_{4i,41-1} = -\delta_{i,1}^{1/2} , \end{aligned}$$

waarin $\delta_{i,1}$ de Kroneckerdelta. Onder de voorwaarden (24) en (25) krijgt de matrix A de vorm zoals aangegeven in figuur 18.

H_z staat voor de hamiltoniaan die geïntroduceerd wordt door de aanwezigheid van een radiofrequent alternerend veld H_{rf} evenwijdig aan de kristallografische a -as. Dit veld brengt de overgang tussen de energie-nivo's teweeg. Omdat deze extra interactie via het magnetisch veld plaats vindt,

is H_z de Zeeman-hamiltoniaan (15) met $H_z'' = H_{rf}$ en $H_x'' = 0$. Deze luidt:

$$\begin{aligned}
 H_z &= -\mu_B H_{rf} \sum_{i=1}^N \{g_{xz} s_i^x + g_{zz} s_i^z\} \\
 (26) \quad &= -\mu_B H_{rf} \sum_{i=1}^N \{g_{xz} (-1)^{i+1} \frac{1}{2}(s_i^+ + s_i^-) + g_{zz} s_i^z\}.
 \end{aligned}$$

Omdat de overgangswaarschijnlijkheid evenredig is met H_{rf} zal deze faktor - evenals μ_B - buiten beschouwing gelaten worden.

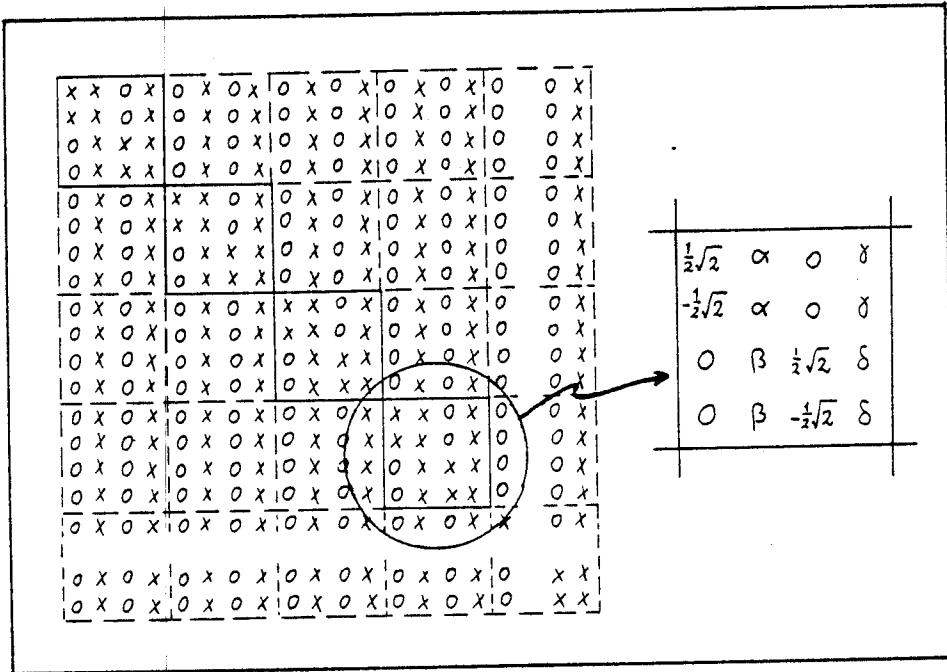


Fig. 18: Structuur van de matrix A die de hamiltoniaan op diagonaalvorm brengt; 0: het matricelement $\equiv 0$, x: het matricelement $\neq 0$, $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, zijn ontwikkelingskoëff.

Het is nu mogelijk het matricelement " $\langle \pm 1 | H_z | \pm k \rangle$ " te berekenen.

Definiëer: $M(\pm 1, \pm k) := \langle \pm 1 | H_z | \pm k \rangle$.

Met behulp van (23) en (26) volgt uit de berekeningen die opgenomen zijn in de Appendix:

$$\begin{aligned}
 M(\pm 1, \pm k) &= \sum_{i=1}^{N/2} \left\{ \frac{1}{2} g_{xz} \{ (a_{4i-3, k'}^{-a_{4i-2, k'}}) (-a_{4i-1, 1'}^{-a_{4i, 1'}} + d_i (a_{4i-5, 1'}^{+a_{4i-4, 1'}}) + \right. \\
 (27) \quad &\quad \left. (a_{4i-1, k'}^{+a_{4i, k'}}) (a_{4i-2, 1'}^{-a_{4i-3, 1'}} + c_i (a_{4i+1, 1'}^{+a_{4i+2, 1'}}) \right\} \\
 &\quad - g_{zz} \{ a_{4i-3, k'}^{a_{4i-3, 1'}} - a_{4i-2, k'}^{a_{4i-2, 1'}} \}
 \end{aligned}$$

waarin: $k' = 2k-1$ als de k^e golffunctie een Ising toestand beschrijft,
 $k' = 2k$ als de k^e golffunctie een niet-Ising toestand beschrijft,
 $1' = 2l-1$ als de l^e golffunctie een Ising toestand beschrijft,
 $1' = 2l$ als de l^e golffunctie een niet-Ising toestand beschrijft.
 en $c_i := 1 - \delta_{N/2, i}$ en $d_i := 1 - \delta_{1, i}$; dit zijn factoren die sommatie buiten de keten verhinderen, deze zijn echter uitsluitend van belang voor numerieke berekeningen aan korte ketens.

Onder substitutie van de relaties tussen de ontwikkelingskoëfficiënten (24) en (25) gaat de algemene uitdrukking (27) over in een uitdrukking die wat meer inzicht biedt:

$$(28) \quad M(\pm 1, \pm k) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \left\{ g_{xz} \left\{ a_{4i-3,k}, (-a_{4i-1,1}, +d_i a_{4i-5,1}) \delta_{-1,\sigma}^k \delta_{+1,\sigma}^1 + a_{4i-1,k}, (-a_{4i-3,1}, +c_i a_{4i+1,1}) \delta_{+1,\sigma}^k \delta_{-1,\sigma}^1 \right\} - g_{zz} (a_{4i-3,k}, a_{4i-3,1}) (\delta_{+1,\sigma}^k \delta_{-1,\sigma}^1 + \delta_{-1,\sigma}^k \delta_{+1,\sigma}^1) \right\},$$

waarin: $\delta_{+1,\sigma}^k = 1$ als de k^e golffunctie een Ising toestand beschrijft ($\sigma = -1$)
 $= 0$ als de k^e golffunctie een niet-Ising toestand beschrijft ($\sigma = +1$). Een analoge definitie geldt voor $\delta_{+1,\sigma}^k, \delta_{-1,\sigma}^1, \delta_{+1,\sigma}^1$.

Af te leiden is dat voor dit matricelement geldt:

$$(29) \quad M(\pm 1, \pm k) = M(\pm k, \pm 1),$$

de overgangsmatricelementen zijn symmetrisch in begin- en eindtoestand. Nadere inspectie van (28) brengt aan het licht dat er twee selectieregels geldig zijn voor dit systeem, die slechts bepaalde overgangen toelaten. Deze regels luiden:

a. Er zijn alléén overgangen mogelijk tussen nivo's uit verschillende sets; oftewel $\Delta\sigma = \pm 2$.

Hieruit volgt dat er bij een overgang altijd één (en slechts één) Ising toestand betrokken moet zijn. Ook aan deze toestand is een eis gesteld:

b. Er zijn alléén overgangen mogelijk waarbij een oneven Ising toestand betrokken is, hetzij als begin- hetzij als eindtoestand.

Met een oneven Ising toestand wordt bedoeld de toestand " $|-1\rangle$ " met 1 oneven. Het bestaan van deze selectieregels reduceert de realisatiemogelijkheden van een overgang tussen een toestand " $|\pm 1\rangle$ " (die geïdentificeerd wordt met een spincluster ter lengte 1) en een toestand " $|\pm k\rangle$ " van vier (zonder selectieregels) tot maximaal twee (met selectieregels). De beperking van deze realiseringmogelijkheden staat voor de mogelijke ± 1 en $\pm k$ weergegeven in onderstaande tabel:

$M(+1, -k)$	$M(-1, +k)$	$M(+1, +k)$	$M(-1, -k)$	
0	0	0	0	1 even, k even
bijdrage	0	0	0	1 even, k oneven
0	bijdrage	0	0	1 oneven, k even
bijdrage	bijdrage	0	0	1 oneven, k oneven
$\Delta\sigma = +2$	$\Delta\sigma = -2$	$\Delta\sigma = 0$	$\Delta\sigma = 0$	

In het algemeen zullen we twee typen toegestane overgangen definiëren:
 $\Delta\sigma = 2$: een overgang van een niet-Ising toestand naar een Ising toestand
 $\Delta\sigma = -2$: een overgang van een Ising toestand naar een niet-Ising toestand,
 $\Delta\sigma = 0$ overgangen vervallen vanwege selectieregel a.

Door de afwijking van het puur Ising gedrag - deze afwijking komt mathematisch tot uiting in het niet-diagonaal zijn van de matrix A - treedt menging op van de Ising basisfuncties op. Deze menging is op zijn beurt verantwoordelijk voor het niet nul zijn van matrixelementen waarvoor $|1-k| > 1$; in principe is nu een overgang tussen klusters van alle mogelijke lengten toegestaan. Zo heft het niet-Ising gedrag de beperking in de puur Ising keten van gecante spins dat uitsluitend klusterlengtetoe- of afname met één spin mogelijk is, op. Dit wordt geïllustreerd in figuur 19 waar $|M(\bar{+}1, \pm k)|^2$ staan getekend als functie van het statisch uitwendig magneetveld langs de c-as, voor een aantal toegestane l en k . In de numerieke berekeningen is weer een ketenlengte van 20 spins genomen, zodat veiligheidshalve slechts overgangen tot maximaal het nivo " $|\pm 10\rangle$ " in beschouwing genomen zijn (zie § 8). In figuur 19 is te zien dat voor velden $H < \text{ca. } 3 k_0$ het kwadraat van het matrixelement snel kleiner wordt naarmate $\Delta m = |1-k| = n$ toeneemt; n.b.: de verticale schaal is logaritmisch. Voor hogere velden komen de matrixelementen met $\Delta m = 1$ tot en met 9 in dezelfde orde van grootte te liggen. Dit wordt veroorzaakt doordat de niet-Ising Zeemantermen evenredig zijn met het veld; voor $H=0$ worden de $\Delta m = 2$ tot en met 9 overgangen uitsluitend mogelijk door de pseudo-gronddoublet splitsing. Het is vooralsnog niet duidelijk waardoor het a-periodisch nul worden van de matrixelementen veroorzaakt wordt.

Het limietgedrag is als volgt: naarmate de begintoestand " $|\pm 1\rangle$ " een toestand is met steeds grotere klusterlengte l krijgen overgangen met een konstante $\Delta m = n$ een gelijke waarschijnlijkheid:

$$(30) \quad \lim_{l \rightarrow \infty} |M\{\pm(1+1), \bar{+}(1+1+n)\} - M\{\pm 1, \bar{+}(1+n)\}| = 0 .$$

Verder worden ook overgangen van het type $\Delta \sigma = 2$ en $\Delta \sigma = -2$ "op den duur" even waarschijnlijk:

$$(31) \quad \lim_{l \rightarrow \infty} |M\{+1, -(1+n)\} - M\{-1, +(1+n)\}| = 0 .$$

De limietwaarde wordt "sneller bereikt" naarmate H kleiner is.

Stilzwijgend is in het bovenstaande betoog aangenomen dat het radio-frekvente veld een frekwentie had waarvoor geldt: $h\nu = \Delta E$, met ΔE de energie afstand tussen begin- en eindnivo. De functie $\rho(\hbar\omega - \Delta E)$ brengt de fysische realiteit in rekening dat door het niet "scherp" zijn van de nivo's ($E = E_0 + \delta E$) en het niet exakt monochromatisch zijn van de radio-frekvente straling óók overgangen mogelijk zijn als de ingestraalde energie niet exakt "past". Dit uit zich in het experiment in onder andere lijnverbreding van de absorptie signalen. De functie $\rho(\hbar\omega - \Delta E)$ zal een delta-functie-achtig verloop hebben, en brengt in dit verband het effect in rekening dat straling die

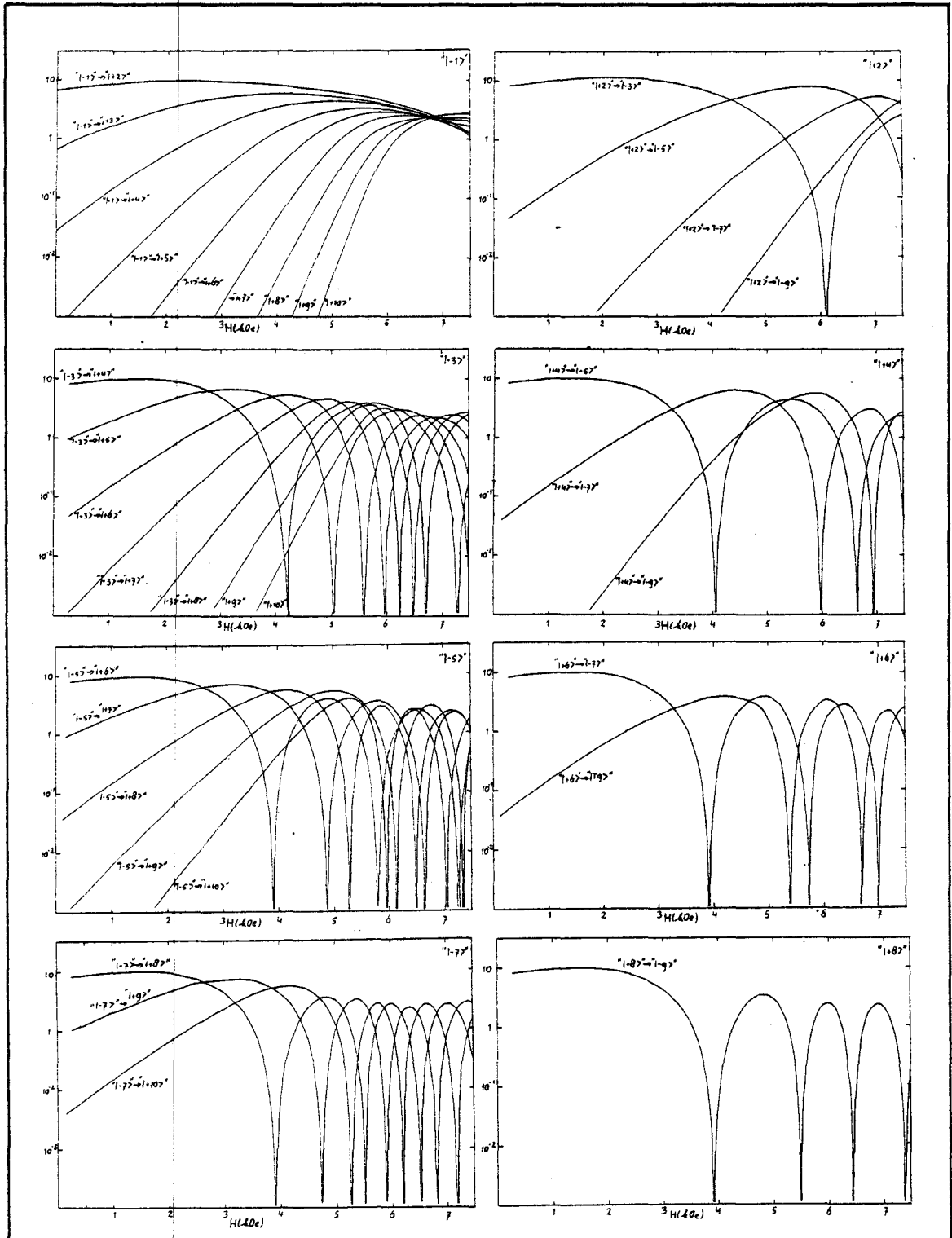


Fig. 19: Het kwadraat van de matrixelementen $|M(\pm l, \pm k)|^2$ als functie van H voor toegestane overgangen vanaf de nivo's " $|-1\rangle$ ", " $|+2\rangle$ ", " $|-3\rangle$ ", " $|+4\rangle$ ", " $|-5\rangle$ ", " $|+6\rangle$ ", " $|-7\rangle$ " en " $|+8\rangle$ ". Elk plaatje geeft de mogelijke overgangen vanaf deze nivo's, ook vermeld in de rechter bovenhoek van elke figuur. N.b.: de verticale as is logaritmisch. $g_{x_1} = g_{y_1} = 2$; $g_{x_2} = 8.5$; $\Delta = 0.76$ K; $H_e = 1.5$ K; $\theta = 22^\circ$; $J^+ = J^- = 0$; $k = 0$.

tussen nivo's met grote l en k wél resonanceert steeds kleinere kans op absorbtie krijgt naarmate de energie-nivo's waartussen overgangen mogelijk zijn - bij konstante H - bij kleiner wordende l en k verder van elkaar verwijderd raken. In figuur 20 is de situatie weergegeven die bij resonantie van belang is. Bij een bepaald veld H zijn voor resonantie beschouwingen enkel energie verschillen van belang, zodat elk nivo " $|+m\rangle$ " naar een dusdanige energie getransformeerd kan worden zodat geldt: $E'(|-m\rangle) = E(|-1\rangle)$. Een overgang

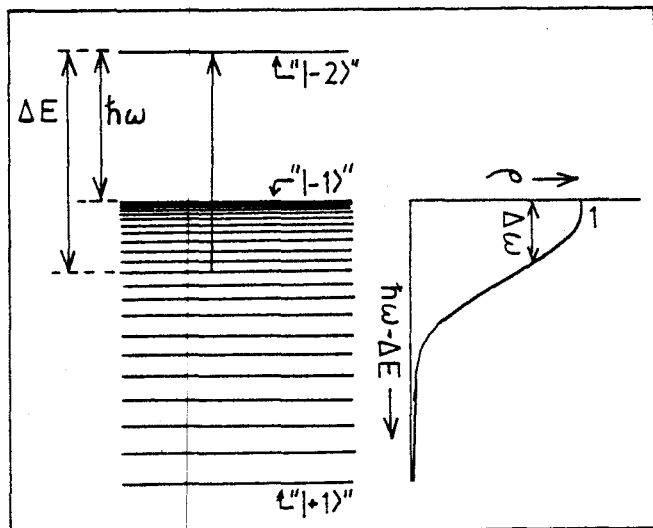


Fig. 20: Verplaatsing van de energie-nivo's " $|+m\rangle$ " naar het energie interval tussen " $|+1\rangle$ " en " $|-1\rangle$ ". Tekening niet op schaal Aangegeven is de interpretatie van $\rho(\hbar\omega - \Delta E)$.

functie heeft een deltafunctie-achtig verloop:

$$(32) \quad \rho(\hbar\omega - \Delta E) = \exp\left\{-\frac{1}{2}\left\{\frac{\hbar\omega - \Delta E}{\Delta\omega}\right\}^2\right\},$$

met ΔE variabel als er van uitgegaan wordt dat er resonantie tussen de hoger gelegen nivo's optreedt; $\hbar\omega$ is dan konstant.

In de volgende paragraaf zal deze faktor nader aan de orde komen als de bijdragen van overgangswaarschijnlijkheden tussen alle mogelijke nivo's tot de totale absorbtie aan de orde komen.

van het type $\Delta\sigma = 2$ en bijvoorbeeld $\Delta m = 1$ kan dan plaats vinden vanuit een pseudo-kontinuüm van energie-nivo's tussen " $|+1\rangle$ " en " $|-1\rangle$ " naar een scherp begrensde nivo " $|-2\rangle$ ", zie figuur 20. De rol van $\rho(\hbar\omega - \Delta E)$ is hierin ook verduidelijkt. Een analoge situatie treedt op voor $\Delta\sigma = -2$ en willekeurige Δm .

Voor de functie ρ is een op 1 genormeerde Gausskurve genomen met een standaardafwijking $\Delta\omega$ van 100 Oe, de gemeten lijnbreedte van de absorbtie signalen. Deze

§ 11. De totale absorbtie intensiteit.

Nu de overgangswaarschijnlijkheden $W(|\pm 1\rangle \rightarrow |\bar{k}\rangle)$ tussen individuele nivo's $|\pm 1\rangle$ en $|\bar{k}\rangle$ bekend zijn, wordt in deze paragraaf de totale absorbtie intensiteit berekend door de overgangswaarschijnlijkheden te sommeren over alle nivo's rekening houdend met hun bezettingsgraad.

Als voorbeeld wordt eerst het geval besproken waarin $\Delta m = 1$: de klusterlengte verandert met één omgedraaide spin; hierbij is dan de vraag aan de orde hoeveel energie er door het systeem van spins opgenomen wordt.

Als er energie ingestraald wordt die resonant is tussen twee hooggelegen buurnivo's $|\pm 1\rangle$ en $|\bar{+}(1+1)\rangle$ zal er een $\Delta m = 1$ overgang plaats kunnen vinden; in principe kunnen alle bestaande clusters met één spin uitgebreid worden. De hierbij geabsorbeerde energie (in het vervolg te noemen absorbtie intensiteit I_1) luidt in eerste benadering:

$$(33) \quad I_1 \sim N_1 W_{1,12}^t - N_2 W_{2,21}^t + N_2 W_{2,23}^t - N_3 W_{3,32}^t + N_4 W_{4,45}^t + \dots + N_l W_{l,1,l+1}^t - \dots$$

Hierin: N_l de bezettingsgraad van het l^e nivo. In dit specifieke geval van spinklusterresonantie wordt "bezettingsgraad" equivalent met "aantal spinclusters". In het vervolg wordt onder N_l dan ook verstaan het aantal spinclusters ter lengte l . In de volgende paragraaf wordt deze spinklusterdistributie berekend.

$W_{l,1,l+1}^t$ is de totale overgangswaarschijnlijkheden van een cluster ter lengte l naar een ter lengte $l+1$:

$$(34) \quad W_{l,1,l+1}^t = W\{|\pm 1\rangle \rightarrow |-(1+1)\rangle\} + W\{|-1\rangle \rightarrow |+(1+1)\rangle\},$$

de totale overgangswaarschijnlijkheden is gesommeerd over de realisatiemogelijkheden $\Delta\sigma = +2$ en $\Delta\sigma = -2$ (zie 10) (opmerking: één van beide termen in het rechterlid van (34) is altijd nul op grond van selectieregel b. uit § 10; om het algemene geval aan te geven ook voor andere Δm waarden dan $\Delta m=1$ staan toch beide termen gegeven).

Omdat de overgangsmatrix met elementen $M(\pm 1, \bar{k})$ symmetrisch is (29) geldt:

$$(35) \quad W_{l,1,l+1}^t = W_{l+1,1,l}^t.$$

Met dit gegeven worden de termen van (33) hergegroepeerd tot:

$$(36) \quad I_1 \sim N_1 W_{1,12}^t + N_2 (W_{2,23}^t - W_{2,21}^t) + N_3 (W_{3,34}^t - W_{3,32}^t) + \dots + N_l (W_{l,1,l+1}^t - W_{l-1,1,l}^t) + \dots$$

Op analoge manier wordt de absorbtie intensiteit bij een $\Delta m=2$ overgang:

$$(36') \quad I_2 \sim N_1 W_{1,13}^t + N_2 W_{2,24}^t + N_3 (W_{3,35}^t - W_{3,31}^t) + \dots + N_l (W_{l,1,l+2}^t - W_{l-2,1,l}^t) + \dots$$

In het algemeen geldt voor een $\Delta m=n$ overgang voor de absorbtie intensiteit:

$$(37) \quad I_n \sim \sum_{i=1}^n N_i W_{i,i+n}^t + \sum_{i=n+1}^N N_i (W_{i,i+n}^t - W_{i-n,i}^t).$$

Deze sommatie bestaat uit twee delen, het eerste deel $(\sum_i N_i W_{i,i+n}^t)$ - in het vervolg te noemen I_n^0 - representeert het Ising gedrag van de keten; het tweede deel is een correctie op I_n^0 ten gevolge van niet-Ising afwijkingen. Definiëer: $I_n^{(i)} := N_{i+n} (W_{i+n,i+2n}^t - W_{i,i+n}^t)$ zodat (37) als volgt te herschrijven is:

$$(38) \quad I_n = I_n^0 + I_n^{(1)} + I_n^{(2)} + I_n^{(3)} + \dots = I_n^0 + \sum_{i=1}^{N-n} I_n^{(i)}.$$

Voor een puur Ising systeem ($g_x = g_y = 0$, $\Delta = 0$ en $J^+ = 0$) is $I_n^{(i)} = 0$. Dit is triviaal voor $n \neq 1$ daar dit Ising model sowieso overgangen met $\Delta m > 1$ verbiedt. Als $n = 1$ zijn alle $\Delta m = 1$ overgangen even waarschijnlijk vanwege het exakt equidistant zijn van de energie nivo's bij konstante H en geldt dus dat:

$$(39) \quad W_{i,i+1}^t = W_{i-1,i}^t = W_{k,k+1}^t \quad \text{met } i \text{ en } k \text{ willekeurig.}$$

Strikt genomen gaat de definitie (34) voor puur Ising systemen niet meer op, daar in dit geval de toestand " -1 " geen betekenis heeft.

Substitutie van (39) in (36) laat zien dat in een puur Ising systeem de absorbtie intensiteit evenredig is met het aantal "enkelvoudige klusters", dit is simpelweg het aantal geïsoleerde omgedraaide spins, zie ook ref. 6.

Voor Ising-achtige systemen zoals $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vindt er ook netto absorbtie plaats aan hoger gelegen nivo's (langere klusters); dan geldt in (39) immers het ongelijk teken. Om een betrouwbare schatting van I_1 te maken moet een aantal termen $I_1^{(i)}$ meegesommeerd worden in (38). Omdat de nivo's bij toenemende i steeds "beter equidistant" worden nemen de termen $I_1^{(i)}$ steeds in grootte af:

$$(40) \quad \lim_{i \rightarrow \infty} I_1^{(i)} = 0.$$

De term $I_1^{(i)}$ gaat sneller naar nul naarmate H kleiner is; aldus kan verwacht worden dat (40) het aantal nivo's beperkt waarover sommatie (36) uitgevoerd moet worden. Bovenstaande redenering voor Ising-achtige systemen gaat mutatis mutandis eveneens op voor $\Delta m = n$ met $n > 1$.

Nu vastgesteld is dat door de steeds betere benadering van een puur Ising model bij de hogere nivo's de bijdrage aan absorbtie tussen deze nivo's tot de totale absorbtie suksessievelijk afneemt (40), kunnen we onze blik op de laagst gelegen nivo's richten. Hier speelt een tegengesteld effect een rol. Immers de faktor $\rho(\bar{N}\omega - \Delta E)$ (zie §10) zorgt ervoor dat de overgangswaarschijnlijkheid snel afneemt naarmate de niet-Ising afwijkingen op de onderste nivo's toenemen. Samengevat:

Voor de hogere nivo's: $\rho \rightarrow 1$ maar $W_{i,i+n}^t \approx W_{i-n,i}^t$ dus $I_n^{(i)} \rightarrow 0$;

Voor de lagere nivo's: $\rho \rightarrow 0$ dus $W_{i,i+n}^t$ en $W_{i-n,i}^t \approx 0$ dus $I_n^{(i)} \rightarrow 0$.

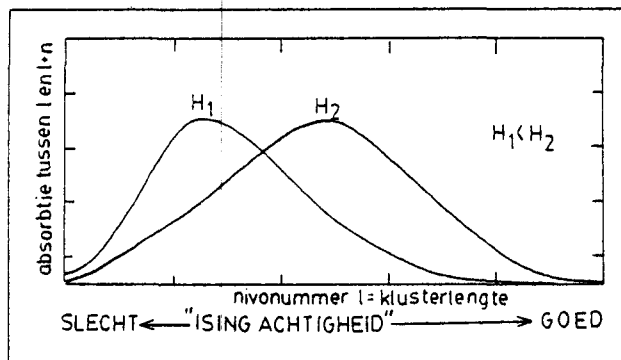


Fig. 21: Kwalitatief beeld van de absorbtie als functie van de clusterlengte voor twee uitwendige velden H_1 en H_2 .

De absorbtie aan de onderste nivo's klein is, is een direkt gevolg van selectieregel a. Deze regel zorgt er immers voor dat overgang altijd van of naar een niet-Ising nivo moet plaats vinden, zodat overgangen tussen (ook bij kleine l) equidistante Ising nivo's verboden is.

Voordat de bovenstaande beschouwing met de resultaten van berekeningen gekonfronteerd wordt, moet eerst een statistische berekening van de klusterverdeling N_1 als functie van de clusterlengte l plaatsvinden.

Dit leidt tot de aanname dat absorbtie voornamelijk aan de "middelste" nivo's zal plaatsvinden: de clusterlengte die bijdraagt tot absorbtie is naar onder zowel als naar boven begrensd. Dit zal in § 13 met kwantitatief materiaal ondersteund worden. Figuur 21 poogt bovenstaande redenering te verduidelijken. Het effect dat de absorbtie

§ 12. De spinklusterverdeling.

Voor het berekenen van de spinklusterverdeling N_1 als functie van de lengte l zal de beschouwing van Date en Motokawa gevolgd worden, die deze verdeling berekenen in de antiferromagneet $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, door hen beschouwd als een puur Ising systeem (ref. 6 en 7).

Uitgangspositie is de inwendige energie U van een lineaire gesloten Ising keten van N spins gekoppeld door een ferromagnetische exchange J_0 :

$$(41) \quad U = -\sum_{i \neq j}^N 2J_0 \underline{S}_i \cdot \underline{S}_j - \sum_i^N g\mu_b H_0 \cdot \underline{S}_i.$$

Het uitwendig veld H_0 staat langs de easy (z) as van de spins en $S_i^z = \frac{1}{2}$.

Als er zich in deze keten n_s spins bevinden met momenten langs de negatieve z -as en er n_c klusters aanwezig zijn is de inwendige energie als volgt te schrijven:

$$(41') \quad U = -(N-4n_c) \frac{J_0}{2} - (N-2n_s) g\mu_b \frac{H_0}{2}.$$

De partitiefunctie van een lineaire Ising-keten luidt:

$$(42) \quad Z = \left\{ \exp(J_0/2kT) \left\{ \cosh(g\mu_b H_0 S/kT) + R \right\} \right\}^N,$$

$$R = \left\{ \sinh^2(g\mu_b H_0 S/kT) + \exp(-2J_0/kT) \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Met behulp van deze partitiefunctie kunnen de thermodynamische grootheden berekend worden. Dit wordt gedaan voor de vrije energie F en de magnetisatie M :

$$(43) \quad F = -kT \log Z = -N(J_0/2) - NkT \log \left\{ \cosh(g\mu_b H_0 S/kT) + R \right\} \quad \text{en}$$

$$(44) \quad M = \frac{-\partial F}{\partial H_0} = Ng\mu_b S \sinh(g\mu_b H_0 S/kT) / R.$$

Uit de vrije energie volgt de inwendige energie:

$$(45) \quad U = \frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)} = -N(J_0/2) - MH_0 + NJ_0 \exp(-2J_0/kT) / P \quad \text{en}$$

$$P = R \left\{ \cosh(g\mu_b H_0 S/kT) + R \right\}.$$

De verzadigingsmagnetisatie bedraagt $M_0 = Ng\mu_b S$; vermindering van magnetisatie treedt op doordat er n_s spins omgedraaid staan ten opzichte van de rest van de keten:

$$(46) \quad (n_s/N) = \frac{1}{2} - \frac{1M}{2M_0} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \sinh(g\mu_b H_0 S/kT) / R \right\}$$

n_c/N is te berekenen uit vergelijking van (41') met (45):

$$(47) \quad (n_c/N) = \exp(-2J_0/kT) / \left\{ 2 \left\{ \cosh(g\mu_b H_0 S/kT) + R \right\} R \right\}.$$

De verdeling van de klusters naar hun lengte wordt volledig statistisch berekend uit het aantal mogelijkheden om n_s spins over n_c klusters te verdelen. Veronderstel dat er n klusters zijn ter lengte 1 spin ($l=1$). Verdeel nu n_c spins over de n_c klusters, in iedere cluster zit nu 1 spin, waarna dus $n_c - n$

klusters verder opgevuld kunnen worden. Verdeel vervolgens n_c -n spins over deze n_c -n resterende klusters. De overgebleven $n_s - 2n_c + n$ spins worden nu verdeeld over de n_c -n klusters. Voor de berekeningen verwijzen we naar ref. 7, en vermelden uitsluitend het eindresultaat als $n_c, n_s \gg 1$:

$$(48) \quad N_1 = \frac{n_c^2}{n_s} \left(1 - \frac{n_c}{n_s} \right)^{l-1}$$

Hierin is dus N_1 het aantal spinclusters ter lengte l .

Opgemerkt zij dat de afhankelijkheid van H_0 en T niet in de procedure ter verdeling van de omgedraaide spins over de klusters tot uitdrukking komt, maar via n_s en n_c invloed heeft op het klusteraantal N_1 .

In figuur 22 en 23 staat het klusteraantal N_1 uitgezet tegen H (H_0) respectievelijk l met l respectievelijk H (H_0) als parameter. Om de invloed van

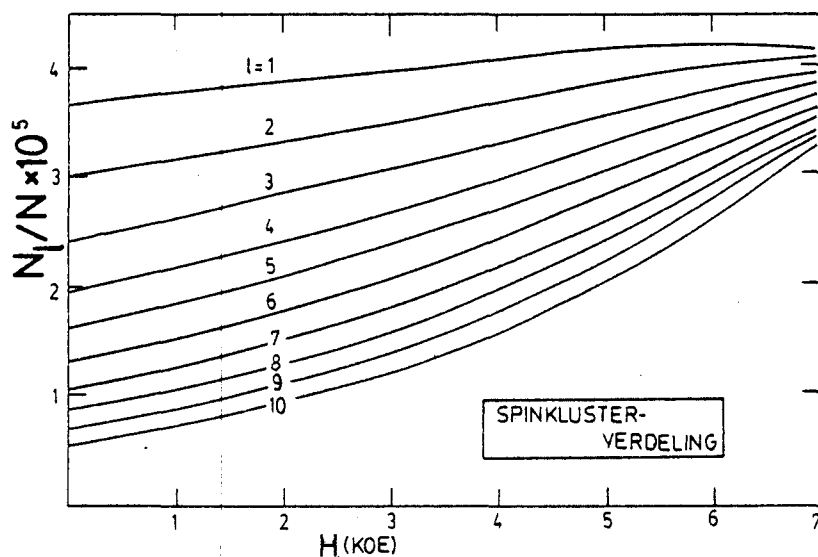


Fig. 22: Relatieve aantal klusters met lengte 1 t/m 10 spins als functie van H . $kT/J_0 = 0.2$.

de buurketens in rekening te brengen is gesteld: $H_0 = H_e - H$, met H het uitwendig veld en H_e het effectieve veld ten gevolge van de buurketens, zie § 5. De figuren zijn getekend bij een temperatuur $T = 7.8$ K, zodat met $J_0/k = 39$ K geldt $kT/J_0 = 0.2$.

In figuur 23 is te zien dat bij het naderen van het kritische veld ($H_{c1} = 8.1$ kOe) het aantal lange klusters toeneemt en dus het relatieve aantal korte klusters afneemt. Van Vlimmeren uit het vermoeden dat dit mechanisme verantwoordelijk is voor het feit dat het verloop van de resonantiefrekwentie als functie van het veld geen afwijkingen te zien gaf van puur Ising gedrag (ref. 8). De clusterverdeling kan ook worden berekend met een stochastische aanpak, waarbij de waarschijnlijkheid dat een spin "up" of "down" staat, enkel afhangt van de richting van de linker buurspin. Deze Monte Carlo-achtige benadering levert een clusterdistributie die in overeenstemming is met die, beschreven in bovenstaand betoog.

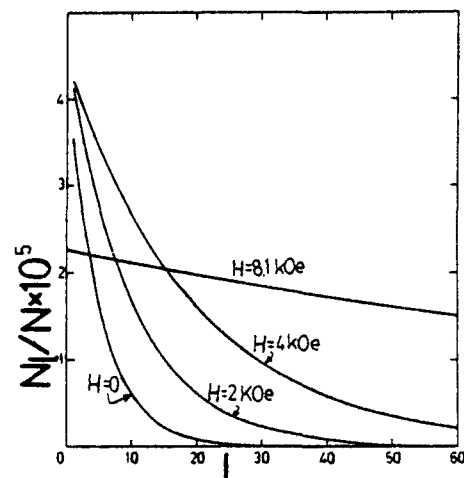


Fig. 23: Relatieve aantal klusters als functie van hun lengte voor vier verschillende velden H

§ 13. Resultaten van berekeningen met behulp van de theorie.

In deze paragraaf zullen numerieke berekeningen aan het model dat in de voorafgaande paragrafen opgesteld is, besproken en geanalyseerd worden. De absorbtie intensiteit I_n zal als funktie van het uitwendig veld bij konstante temperatuur berekend worden met formule (37) uit § 11, waarin voor de totale overgangswaarschijnlijkheid $W_{i,i+n}^t$ de resultaten van § 10 gebruikt worden en voor de spinklusterverdeling N_i het gevondene in § 12 gesubstitueerd wordt. Op grond van (38) is de absorbtie intensiteit I_n te schrijven als de som van een voorterm en een aantal $(N-n)$ korrektietermen. Deze som luidt:

$$(38) \quad I_n = I_n^0 + \sum_{i=1}^{N-n} I_n^{(i)} \quad \text{met: } I_n^{(i)} = N_{i+n} (W_{i+n,i+2n}^t - W_{i,i+n}^t),$$

$$\text{en: } I_n^0 = \sum_{i=1}^n N_i W_{i,i+n}^t.$$

De konvergentie van de reeks in $I_n^{(i)}$ is gewaarborgd doordat deze term van de vorm $I_n^{(i)} = \alpha_i (1-\varepsilon)^i$ is (zie ook (48)), waarbij bovendien nog:

$\lim_{i \rightarrow \infty} \alpha_i = 0$ (zie (30) en (31)), en $|\varepsilon| < 1$, immers: $\varepsilon = n_c/n_s$ en het aantal klusters is altijd kleiner dan het aantal "down" spins. Omdat $N \approx 10^{23}$ veronderstellen we dat de sommatie tot oneindig geschiedt. Voor numerieke berekeningen is tevens de vraag van belang waar de te sommeren reeks I_n afgebroken kan worden. Vooral bij velden in de buurt van H_{c1} is dit een cruciaal punt gebleken. In figuur 23 is te zien dat er bij deze hoge velden ook voldoende zeer lange klusters aanwezig zijn, tot enkele honderden spins toe, zodat $n_s \gg n_c$ en konvergentie van de sommatie over N_i zeer langzaam is. Berekeningen leren echter, dat bij een veld $H=6$ kOe de reeks (38) toch na de 20^e term (voor $n=9$) afgebroken kan worden: $I_9^{(11)}/I_9 \approx 10^{-2}$. Dit wordt veroorzaakt door het feit dat - door het gelijk worden van de twee overgangswaarschijnelijkheden die bevat worden in de faktor α_i - deze faktor α_i wél voldoende snel convergeert.

Bij de berekeningen is het veld niet groter genomen dan $H=6$ kOe en de klusterlengtetoeename niet groter dan $\Delta m=n=9$. Voor lagere velden en lagere Δm verloopt de konvergentie van (38) steeds sneller dan in het bovengeschetste extreme geval. Als we de eis opleggen dat dit extreme geval ook nog betrouwbaar berekend wordt, is het noodzakelijk de energiematrix op basis van de eerste 120 Ising basisfuncties te schrijven. Bij hogere velden dan 6 kOe neemt deze minimale matrix-afmeting snel toe.

Op deze basis en met ongewijzigde parameterwaarden ten opzichte van die, gebruikt ter berekening van de matrixelementen uit figuur 19, is de totale absorbtie intensiteit $I_n(H)$ berekend met $0 \leq H \leq 6$ kOe en $1 \leq n \leq 9$, en

uitgezet in figuur 24. In deze figuur is te zien dat het gebruikte model hoofdmaxima en nevenmaxima in de absorbtie intensiteit voorspelt; verder wordt bij lagere velden de $\Delta m=2$ overgang waarschijnlijker dan de $\Delta m=1$ overgang. De figuur spreekt verder voor zich.

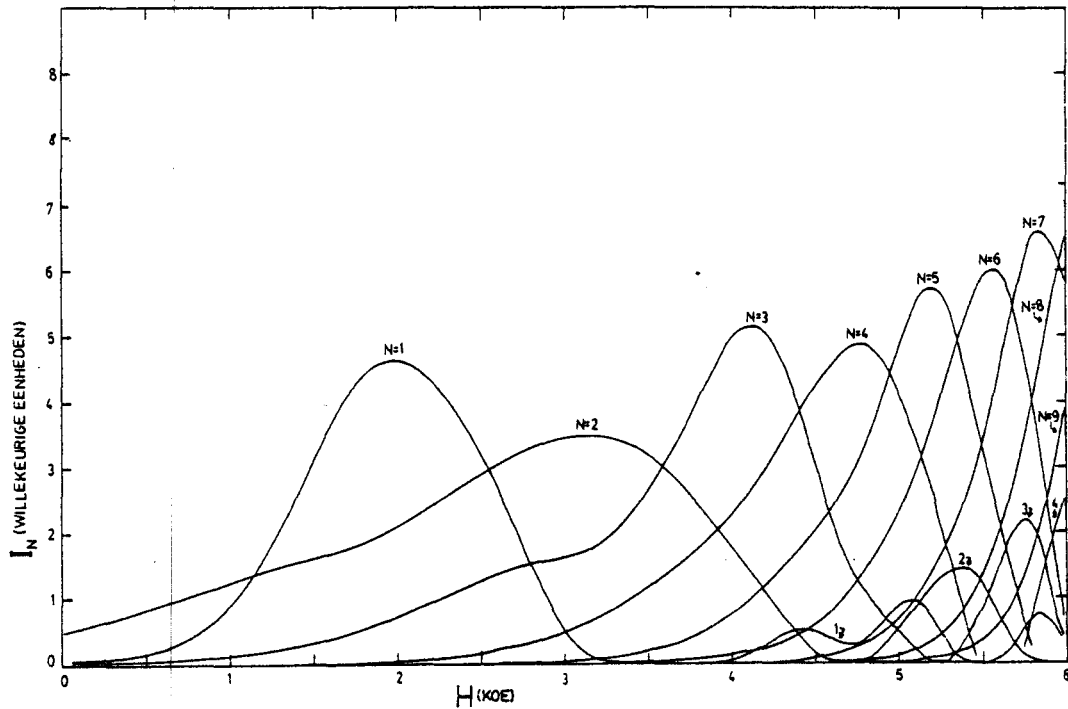


Fig. 24: De totale absorbtie intensiteit als funktie van H voor een klusterlengte-toename van 1 t/m 9 spins. Deze toename staat in de figuur aangeduid met N . Langs de vertikale as staan willekeurige eenheden. $g_x = g_y = 2$; $g_z = 8.5$; $\Delta = 0.76$ K; $H_e = 1.5$ K; $\theta = 22^\circ$; $J^\pm = 0$; $k = 0$.

Uit de gedane berekeningen is ook een konklusie te trekken over de vraag tussen welke nivo's de overgangen plaats vinden, die tot absorbtie aanleiding geven; oftewel: welke klusterlengten zijn in het geding bij de absorbtie van ingestraalde energie? We komen hiermee terug op de beschouwing aan het eind van § 11 en zijn nu in staat de daar geuite vermoedens te verifiëren.

De faktor $\rho(\bar{n}\omega - \Delta E)$ (zie (32)) zal absorbtie tussen de onderste nivo's aanzienlijk bemoeilijken, omdat de nivo's " $|+1\rangle$ " sterk gestoord zijn door afwijkingen van het puur Ising gedrag. Overgangen van het type $\Delta\sigma = +2$ zijn hierdoor zeer onwaarschijnlijk. Anders is het met overgangen van het type $\Delta\sigma = -2$: als Δm maar groot genoeg is om als eindnivo op een nivo " $|+1\rangle$ " terecht te komen dat bij het beschouwde veld samenvalt met " $|-1\rangle$ " kan overgang vanaf de onderste nivo's plaatsvinden. De invloed van deze faktor ρ is weergegeven in figuur 25. In het gearceerde gebied geldt dat voor energie-nivo's hier ΔE zo groot is dat $\rho(\Delta E) < 0.05$, met $\Delta E = E(|+1\rangle) - E(|-1\rangle)$. Overgangen tussen twee nivo's die beide binnen het gearceerde gebied liggen zijn onwaarschijnlijk; ligt één nivo erbinnen dan is alleen de $\Delta\sigma = 2$ overgang onwaarschijnlijk, liggen

beide nivo's erbuiten dan levert de faktor ρ geen (ernstige) restrikties voor overgang tussen deze nivo's op; beide realiseringsmogelijkheden $\Delta\sigma=2$ en $\Delta\sigma=-2$ kunnen dan bijdragen tot de totale overgangswaarschijnlijkheid W^t .

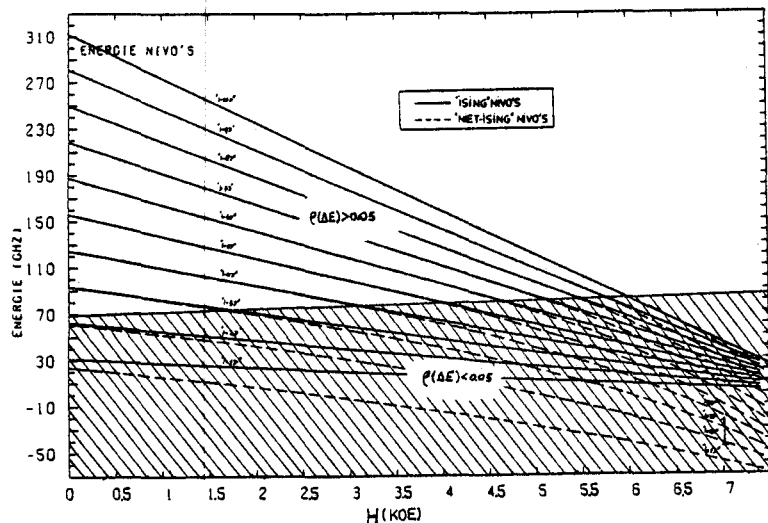


Fig. 25: Energie als functie van H in RFC. Overgangen tussen energie-nivo's in het gearceerde gebied zijn zeer onwaarschijnlijk. Voor toelichting zie tekst.

Nog gekompliceerder ligt de situatie bij de hogere nivo's. In figuur 26 is in de vorm van een diagram aangegeven welke klusterlengte een bijdrage levert aan de totale absorbtie. Hierbij wordt elk kluster ter lengte 1 spins geïdentificeerd met één term uit (38). Termen (klusters) die bijdragen aan I_n^0 zijn in dit diagram als zwarte hokjes weergegeven; termen die gerepresenteerd worden door $I_n^{(i)}$ zijn als witte hokjes ingetekend. De aanwezigheid van zo'n wit of zwart hokje wil zeggen dat die term (kluster) méér dan 5% bijdraagt aan de totale absorbtie. Dit is aangegeven voor drie velden: $H=0$, $H=3$ kOe en $H=6$ kOe, zodat de veldafhankelijkheid mede geïllustreerd wordt. Op de verticale as staat de klusterlengte-toename Δm ; op de horizontale as de initiële klusterlengte l . Opmerking: dit diagram doet geen uitspraak over de absolute grootte van de absorbtie intensiteit, zie hiervoor figuur 24.

De afwezigheid van een hokje boven een klusterlengte l (dit komt overeen met niet- of zeer kleine deelname van deze kluster aan het absorbtie-proces) kan de volgende redenen hebben: (zie figuur 26; dit is geïllustreerd in het geval dat $H=6$ kOe)

1. De faktor ρ is te klein; het beginnivo is te sterk gestoord en Δm is niet groot genoeg. Dit is het geval, besproken bij figuur 25, en in figuur 26 aangegeven als "gebied I".
2. De faktor $\rho \approx 1$, maar door het bijna equidistant lopen van de nivo's zijn de matrixelementen $M\{\pm 1, \pm(1+n)\}$ en $M\{\pm(1-n), \pm 1\}$ ongeveer gelijk (gebied II).

3. Voor m oneven en l even: voor kleine l is het beginnivo " $|+1\rangle$ " sterk gestoord ($\rho \approx 0$), zodat dit nivo niet bijdraagt; de alternatieve realiseringmogelijkheid $\Delta\sigma = -2$ is verboden op grond van selectieregel b. uit § 10 omdat " $|-1\rangle$ " een even toestand is. Samengevat: " $|+1\rangle \rightarrow |-(1+\Delta m)\rangle$ " mag, maar kan niet en " $|-1\rangle \rightarrow |+(1+\Delta m)\rangle$ " kan, maar mag niet. Dit is in figuur 26 aangegeven met "III" in een typisch geval.
4. Voor m is even en l is even: voor alle l is zowel begin- als eindtoestand even en verbiedt selectieregel b. zowel $\Delta\sigma = +2$ als $\Delta\sigma = -2$ overgangen (IV in figuur 26).

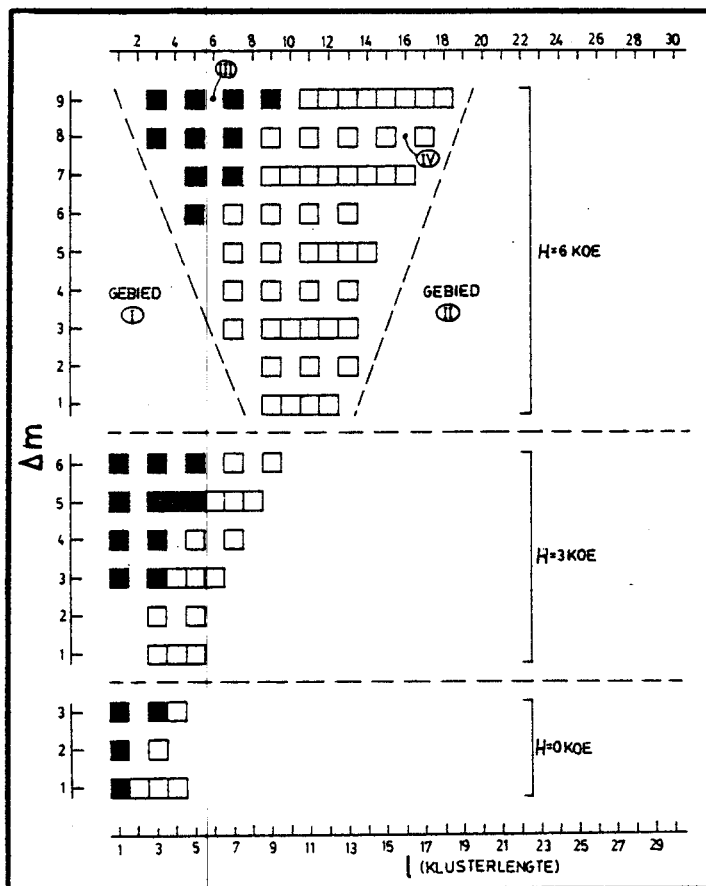


Fig. 26: Diagram waarin aangegeven de relatieve bijdrage van een cluster ter lengte l spins aan de absorbtie intensiteit. Aanwezigheid van een wit/zwart hokje boven een clusterlengte geeft aan dat dit cluster voor méér dan 5% aan de totale absorbtie bijdraagt. Voor toelichting zie tekst.

Bovenstaande vier effecten geven een verklaring voor het feit dat telkens maar een beperkt aantal clusters aan de absorbtie intensiteit bijdraagt. Dit aantal neemt toe voor grotere Δm . Het optimum van absorbtie verschuift naar langere clusters bij hogere velden.

We kunnen nu een vergelijking maken van de resultaten uit deze paragraaf met uit metingen bepaalde absorbtie intensiteiten

§ 14. Vergelijking van meetresultaten met de theorie.

Nu de intensiteit van absorbtie van ingestraalde energie met behulp van het model uit de vorige paragrafen berekend is voor $\Delta m = 1$ tot en met 9 overgangen als functie van H bij konstante temperatuur, worden de resultaten van deze berekeningen in deze paragraaf vergeleken met metingen van spinklusterresonantie-frekwenties die tevens informatie bevatten met betrekking tot absorbtie intensiteiten. In het gehele voorafgaande betoog is de rol van de frekwentie ν van de ingestraalde mikrogolf slechts zijdelings aan de orde geweest, steeds is er van uitgegaan dat er uitsluitend een mogelijkheid tot energie absorbtie optrad als aan de resonantie-konditie voldaan was. We roepen deze in herinnering terug:

$$(7') \quad E = h\nu = 2\mu_c n(H_{c1} - H),$$

hierbij is uitgegaan van het (experimenteel geverifiëerde) puur Ising gedrag van de resonantie-frekwentie als functie van het veld H evenwijdig c -as.

Om deze resonantie-konditie tot uitdrukking te brengen schrijven we de absorbtie als:

$$(39) \quad I_n(H, \nu) = I_n \delta\{h\nu - 2\mu_c n(H_{c1} - H)\},$$

waarin δ de Dirac-deltafunctie voorstelt. In figuur 27 staat de functie $I_n(H, \nu)$

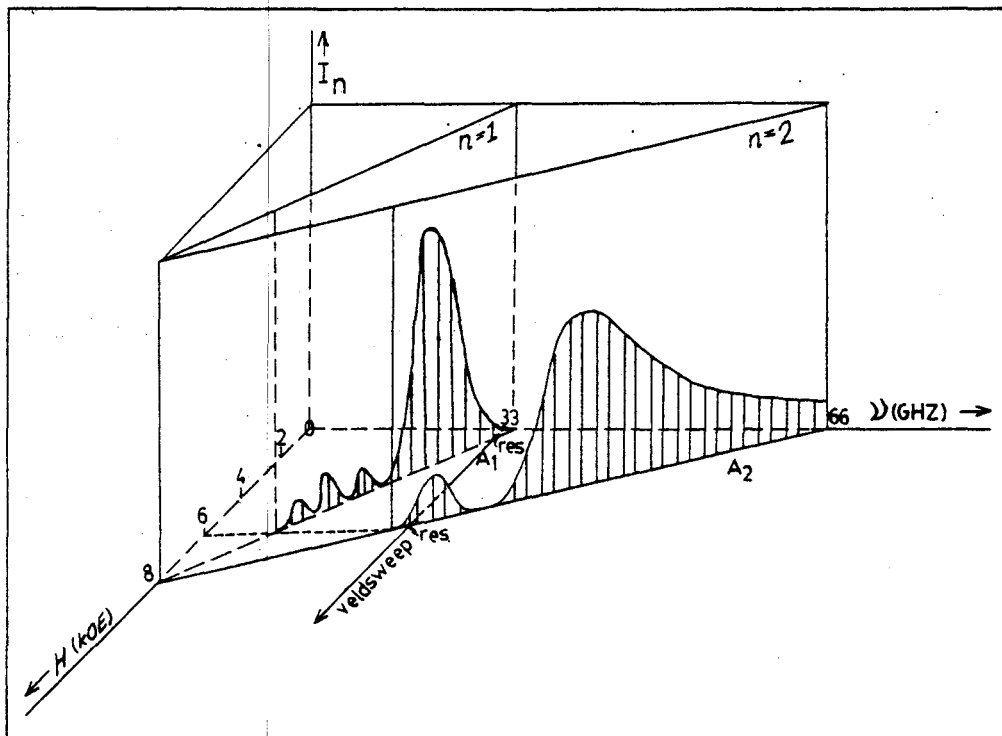


Fig. 27: Driedimensionale weergave van de absorbtie intensiteit I_n als functie van H en ν met als parameter n , de clusterlengte toename. Getekend zijn slechts $n=1$ en $n=2$. Met twee stippen zijn de resonanties (res) aangegeven voor een veldsweep bij $\nu \approx 33$ GHz.

getekend met gebruikmaking van de resultaten van de vorige paragraaf. In de

figuur is te zien dat de absorbtie even goed als funktie van de frekwentie beschouwd kan worden, met als nevenkonditie de resonantie-voorwaarde (7'). De resonantie metingen zijn gedaan door bij telkens konstante frekwentie het veld van nul tot de maximale waarde te laten toenemen (veldsweep) en daarbij de afgeleide van de absorbtie naar het veld te registreren, zie figuur 10. Omdat per meting de frekwentie konstant is, is het bij vergelijking van dit soort metingen met de theorie handiger in de theorie de absorbtie intensiteit te beschouwen als funktie van de frekwentie. Meetkundig komt dit neer op het projekteren van de vlakken $n = 1$ tot en met 9 op het I_n, ν -vlak in figuur 27.

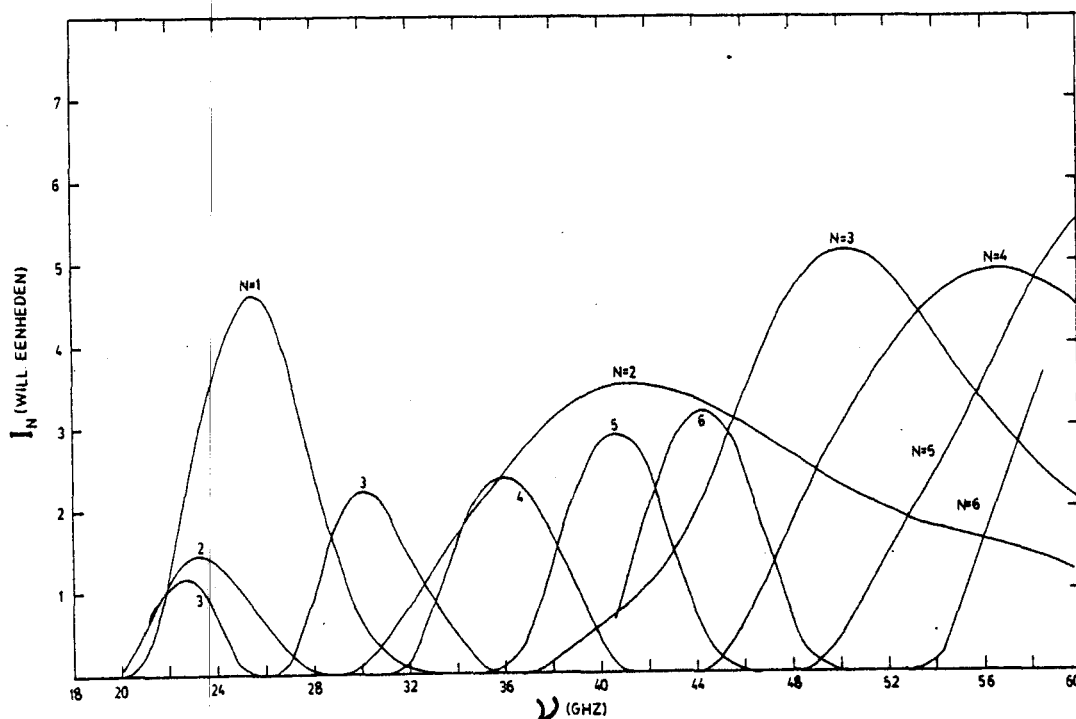


Fig. 28: Absorbtie intensiteit als funktie van de resonantie-frekwentie ν voor klusterlengte-toename van n (in fig. N) 1 t/m 6 spins.

Deze projectie levert figuur 28. Merk op dat figuur 24 de projectie van deze vlakken op het I_n, H vlak is.

De vraag is nu hoe de absorbtie intensiteit te bepalen is uit de resonantiesignalen, zoals figuur 10 er enkele geeft. Stel dat de absorbtie kurve een Gausskromme is (zie figuur 29a), dan is de absorbtie A als funktie van het veld $h = H - H_{res}$:

$$(40) \quad A = C \exp\left\{-\frac{1}{2}(h/\Delta h)^2\right\}.$$

Het gemeten signaal is de afgeleide van de absorbtie (dA/dh) zodat voor de signaalhoogte D volgt (zie ook figuur 29b):

$$(40') \quad D = (C/\Delta h) \exp\left\{-\frac{1}{2}\right\} \rightarrow C = D(\Delta h) \exp\left\{\frac{1}{2}\right\}.$$

De totale intensiteit is gelijk aan de oppervlakte onder de Gausskromme:

$$(41) \quad I_n = C(\Delta h) \sqrt{2\pi} = D(\Delta h)^2 \sqrt{2\pi} e.$$

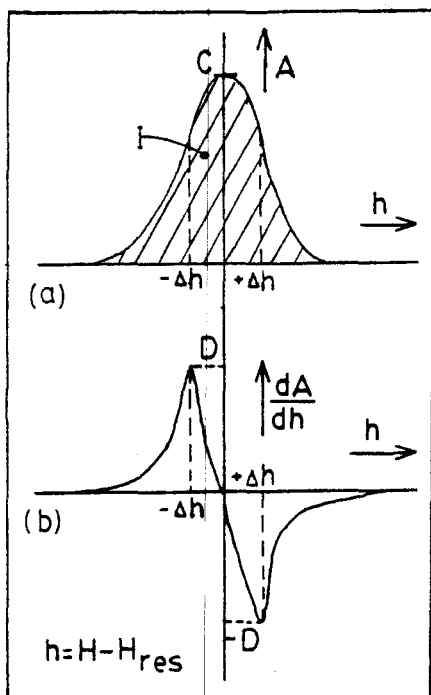


Fig. 29: Absorbantie en afgeleide hiervan: absorbantie-intensiteit, zie tekst.

Uit bestudering van de metingen van van Vlimmeren et al. lijkt de aanname gerechtvaardigd dat de signaalbreedte Δh konstant is, zodat de hoogte van de signalen van een resonantie A_n evenredig is met de intensiteit van een $\Delta m = n$ overgang (zie figuur 10). Met A_n wordt hier bedoeld resonanties met $\Delta m = n$ die uit konditie (7') volgen.

Vanwege diverse redenen bleken maar weinig signalen van de vele in figuur 9 geschikt om een schatting van hun intensiteit te maken. Ten eerste bleek de signaalvorm vaak asymmetrisch om het nulnivo (" $-D \neq +D$ " in figuur 29) zodat de definitie van signaalhoogte twijfelachtig is. In voorkomende gevallen is het gemiddelde van "hoogte" en "diepte" genomen. Ten tweede was de versterkingsapparatuur zo gevoelig ingesteld dat de zwakste signalen zichtbaar werden, met als gevolg dat de sterkere signalen "overload" gaven en daardoor afgetopt en dus onbruikbaar voor intensiteitsbepalingen werden. Ten derde waren de kleine signalen (met hogere Δm) zo zwak ten opzichte van de ruis, dat de bepaling van hun hoogte zeer onnauwkeurig was. Figuur 10 moet dan ook niet als een typisch voorbeeld gezien worden, maar als de fraaiste signaalvorm uit de set metingen. Dat de signaalvorm meestal sterk afweek van de ideale kromme uit figuur 29 is te wijten aan het feit dat van Vlimmeren voor zijn onderzoek uitsluitend geïnteresseerd was in de plaats (H_{res}) van de signalen, en niet in de hoogte (D). Hij stelt in ref. 8 dan ook dat de door hem verkregen experimentele gegevens niet geschikt zijn voor interpretatie met betrekking tot intensiteiten. Nog een onzeker punt hierin is de niet-lineariteit van de detektiediode, waardoor de signaalhoogte niet "geheel" evenredig met de absorbantie-intensiteit is.

Ondanks deze bezwaren is toch gepoogd de opgestelde theorie te toetsen aan experimenteel verkregen intensiteitsgegevens. Omdat de hoeveelheid ingestraald vermogen niet konstant is gehouden bij de diverse metingen, kunnen alléén de verhouding van twee piekhoogten verkregen bij een meting (frequentie) vergeleken worden met de verhouding van de hoogten van die pieken uit een andere meting. Aldus kan het verloop van de verhouding I_i/I_j , bepaald uit de piekhoogten van resonantiesignalen A_i en A_j als functie van de frequentie uitgezet worden. In figuur 30 zijn voor diverse i en j deze verhoudingen aangegeven met

een kruisje \times . De theoretisch voorspelde waarden van I_i/I_j volgen uit figuur 28 door bij een vaste frekwentie I_n ($n=i$) en I_n ($n=j$) op elkaar te delen; het verloop hiervan is in de figuur aangegeven met een getrokken lijn.

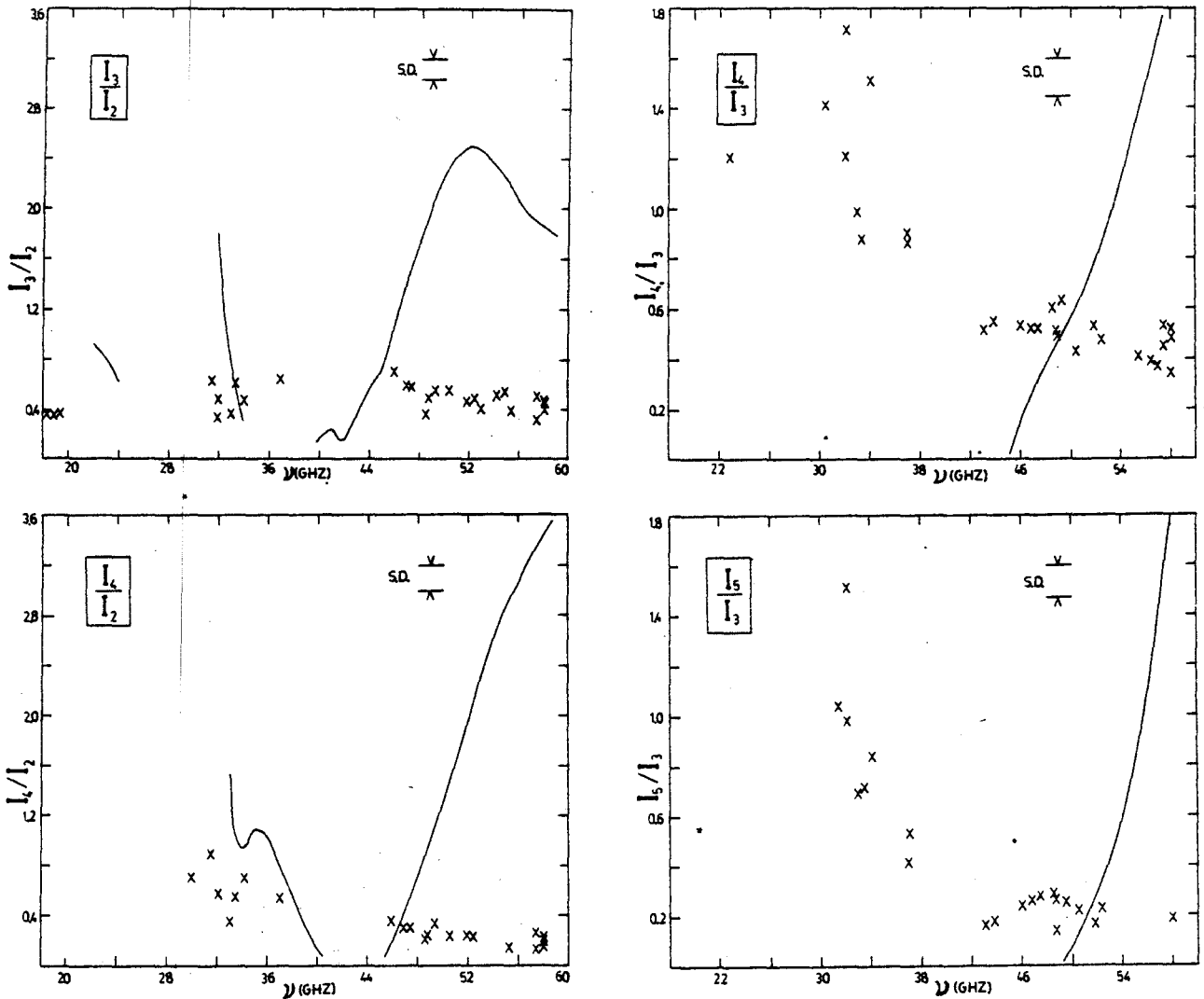


Fig. 30: Vergelijking van absorbtie intensiteiten uit de metingen van van Vlimeren (\times) met de theorie op basis van het model beschreven in § 5 t/m 13 (getrokken lijn). In de linkerbovenhoek staat steeds het quotiënt van de signaal-hoogte van resonantie A_i en signaalhoogte van A_j . Deze verhouding staat langs de verticale as. In de rechterbovenhoek staat de geschatte standaarddeviatie van de meetpunten. Op de horizontale as is de resonantie-frekwentie ν uitgezet op het gehele meetgebied $18 < \nu < 60$ GHz.

Een (onoverkomelijk) bezwaar van deze beschouwing van verhoudingen van intensiteiten is het feit dat deze nieuwe variabele bestaat uit twee onafhankelijk variërende grootheden I_i en I_j . In figuur 30 is te zien dat de intensiteitsverhoudingen verkregen uit theorie en experiment niet met elkaar in overeenstemming zijn. De experimentele gegevens laten een toename van de verhoudingen I_4/I_3 en I_5/I_3 voor lage frekwenties binnen het meetgebied zien, ter-

wijl de theorie een divergentie van deze verhoudingen voor hoge frekventies te zien geeft. De verschillen zijn veel groter dan de standaarddeviaties van de experimentele gegevens, zodat de diskrepantie lijkt voort te komen uit gebreken in de theorie.

In de "diskussie" (§ 15) zal dieper ingegaan worden op mogelijke gevolgen van vereenvoudigingen en aannames in de theorie, om een oorzaak van de gesignaleerde diskrepantie aan te kunnen geven.

§ 15. Diskussie.

In de theorie, die in de voorafgaande paragrafen gebruikt is om tot de resultaten te komen, gepresenteerd in § 14, zijn een aantal aannames gemaakt en vereenvoudigingen gebruikt. In deze paragraaf zal puntsgewijs worden nagegaan hoe deze aannames en vereenvoudigingen van invloed zouden kunnen zijn op de resultaten ten einde de gesignaleerde diskrepantie tussen theorie en experiment aannemelijk te maken. De volgende punten zullen hierbij onder de aandacht gebracht worden:

1. Bij het berekenen van de overgangswaarschijnlijkheden in § 10 is steeds verondersteld dat het radio-frekvente veld H_{rf} evenwijdig aan de kristallografische a-as stond. Wat zijn de gevolgen van mogelijke componenten van dit veld langs de b- en/of c-as?
2. In § 8 en § 9 is de aanname gemaakt dat het golfgetal $k=0$. Hoe beïnvloedt een willekeurige k uit de Brillouinzone ($-\pi/2d \leq k \leq \pi/2d$ met d de afstand tussen twee spins) het verloop van de energie-nivo's uit § 8, die berekend zijn met $k=0$?
3. In de theorie zijn de anisotrope exchange parameters J^+ en J^- gelijk nul gesteld, zie § 9. In welke mate kunnen deze J^+ en J^- , die niet belangrijk waren in de beschrijving van het resonantie-frekventie-tegen-veld-verloop (ref. 8) wél van belang zijn in het kader van absorbtie intensiteiten?
4. De in § 10 gebruikte gulden regel van Fermi is slechts een eerste orde term uit de tijdsafhankelijke storingsrekening. Is het terecht hogere orde termen te verwaarlozen?
5. In de theorie is geen aandacht besteed aan de rol die de wisselwerking tussen spin- en roostersysteem speelt. Wat zou de invloed van deze wisselwerking op de resultaten zijn?

In het onderstaande zal op elk van deze punten ingegaan worden.

ad 1. Als het radio-frekvente veld een willekeurige richting in de ruimte heeft, zal de hamiltoniaan die de storing beschrijft (zie § 10) in het algemeen een lineaire combinatie zijn van de vijf Zeeman-termen uit (17):

$$(42) \quad H = (H_{zz} + H_{xz}) \cos\psi \cos\phi + H_{yy} \cos\psi \sin\phi + (H_{xx} + H_{zx}) \sin\psi .$$

Hierin is ϕ de hoek in het a,b-vlak tussen de a-as en de projectie van H_{rf} op dit vlak (zie fig 31) en ψ de hoek in het a,c-vlak tussen de projectie van H_{rf} op dit vlak en de a-as.

We onderscheiden twee gevallen:

- i) $\psi = 0$: Het radio-frekvent veld ligt in het a,b-vlak (zie figuur 31). Dit is de positie van H_{rf} waarnaar gestreefd is tijdens de metingen: in de TE₀₁

mode loopt de \underline{H} -vektor dichtbij de bodem van de golfpijp evenwijdig aan deze bodem waarop het kristal bevestigd is. Als \underline{H}_{rf} een komponent langs de b-as bezit, moet bij de berekening van het matrixelement $M(\pm l, \pm k)$ de grootte g_{xz} uit (27) vervangen worden door: $g_{xz} \cos\phi + ig_{yy} \sin\phi$. Deze vervanging heeft geen invloed op de selectieregels uit § 10, deze blijven van kracht. Uit numerieke berekeningen blijkt dat de absorbtie intensiteit van de signalen A_n afneemt als ϕ varieert van 0 tot $\pi/2$, bij $\phi = \pi/2$ is de absorbtie intensiteit I_n nog slechts ca. 1% van de intensiteit bij $\phi = 0$. Draaiing

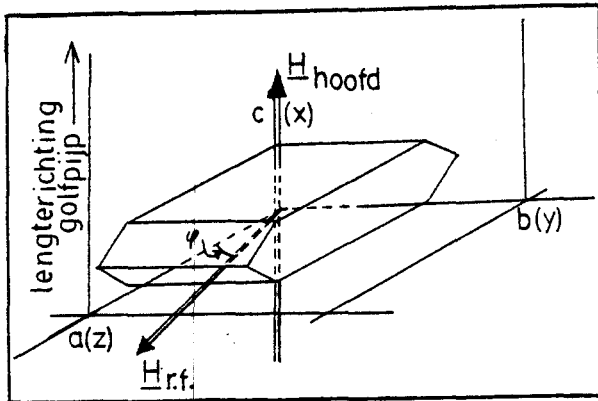


Fig. 31: Kristalvorm, kristalassen en veldrichtingen van het sample RFC in de golfpijp (experimentele situatie).

van \underline{H}_{rf} in het a,b-vlak beïnvloedt de relatieve intensiteit I_i/I_j daarentegen niet. Hieruit kan worden gekonkludeerd dat in de resultaten van de theorie, waarin uitsluitend I_i/I_j beschouwd wordt, geen wijziging komt. Een controle op de geldigheid van bovenstaande resultaten zou een experiment zijn, waarin de absorbtie intensiteit van een signaal A_n gemeten wordt als functie van de hoek ϕ , dus bij rotatie van het kristal om de c-as.

ii) $\psi \neq 0$: Als het radiofrequent veld een komponent langs de c-as bezit, wordt er aan het matrixelement een term toegevoegd, die uitsluitend een bijdrage tot de overgangswaarschijnlijkheid levert als de verandering in setgrootte $\Delta\sigma=0$; als $\psi \neq 0$ wordt dus selectieregel a. uit § 10 verbroken, regel b. blijft van kracht. Omdat de grootte van deze term evenredig is met $\sin\psi$ zal in het algemeen de bijdrage van deze term tot de overgangswaarschijnlijkheid klein zijn: bij hogere frequenties ($\nu > 50$ GHz) kunnen echter diverse modes in de golfpijp optreden en kunnen vele polarisatierichtingen van \underline{H}_{rf} voorkomen; de golflengte van de mikrogolven wordt kleiner dan de kristalafmetingen.

ad 2. De Ising basisfuncties $|\pm m\rangle$, die eigenfuncties zijn van de puur Ising antiferromagnetische keten, zijn lineaire combinaties van toestanden waarin spins omgedraaid staan ten opzichte van de ketenordering. De ontwikkelingscoëfficiënten naar deze toestanden zijn de fasefactoren $\exp(ikr)$; de Ising basisfuncties zullen in het algemeen dus behalve van m óók afhangen van het golfgetal k :

$$(43) \quad |\pm m\rangle \rightarrow |\pm m, k\rangle.$$

In § 7 tot en met 14 is steeds gesteld dat $k=0$: $|\pm m\rangle \equiv |\pm m, 0\rangle$ en

" $|\pm m\rangle \equiv |\pm m, 0\rangle$ ". Als nu echter rekening gehouden wordt met het geval $k \neq 0$, blijkt dat de energiematrix complexe niet-diagonaalelementen gaat bevatten:

$$(44) \quad \begin{aligned} \langle \pm(m-1), k | H | -m, k \rangle &= -\frac{1}{2}(\mu_b g_{xx} H_x + \Delta) \exp(\mp i k d / 2) \text{ en} \\ \langle \pm(m-1), k | H | +m, k \rangle &= -\frac{1}{2}(\mu_b g_{xx} H_x + \Delta) \exp(\pm i k d / 2), \end{aligned}$$

als \underline{H} evenwijdig aan de c-as staat. Dit zal resulteren in een k-afhankelijkheid van de energie-nivo's, die immers volgen uit diagonalisatie van deze energiematrix. In figuur 32a en 32b is deze k-afhankelijkheid van de nivo's " $|\pm 1, k\rangle$ " en " $|\pm 2, k\rangle$ " getekend als functie van k met als parameter het veld H. Het blijkt dat de mate van afhankelijkheid van k afneemt naarmate (a) de klusterlengte m toeneemt en (b) het veld afneemt; bij een k-waarde $k = \pi/2d$

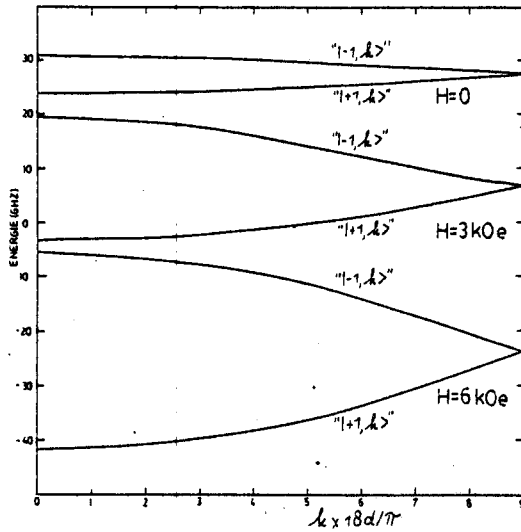


Fig. 32a: k-Afhankelijkheid van de energie-nivo's " $|\pm 1, k\rangle$ " voor de velden $H=0, 3, 6$ kOe.

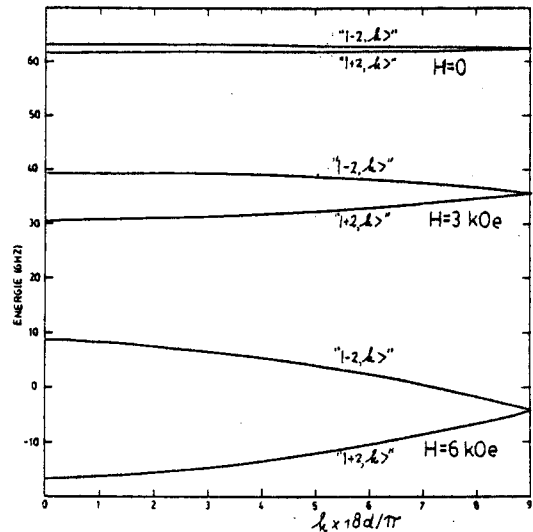


Fig. 32b: k-Afhankelijkheid van de energie-nivo's " $|\pm 2, k\rangle$ " voor de velden $H=0, 3, 6$ kOe.

zijn voor alle veldwaarden de nivo's tweevoudig ontaard. De negatieve helft van de Brillouinzone ($-\pi/2d \leq k \leq 0$) levert dezelfde E-k grafiek als die gegeven in figuur 32a,b.

De gevolgen van een $k \neq 0$ voor de twee sets eigentoestanden " $|-m, k\rangle$ " en " $|+m, k\rangle$ " zijn als volgt: de "Ising toestanden" " $|-m, k\rangle$ " verliezen hun lineaire energie-veld afhankelijkheid wanneer $k \neq 0$ en worden Ising-achtig, vergelijk § 9. De golf functies bij deze toestanden mengen met Ising basisfuncties van andere m, waarbij toestanden met even en oneven m echter ontkoppeld blijven:

$$(45) \quad \begin{aligned} | -2m, k \rangle &= \sum_{i=1}^{N/2} c_{2m, 2i} \{ | +2i, k \rangle - | -2i, k \rangle \} \text{ en} \\ | -(2m-1), k \rangle &= \sum_{i=1}^{N/2} c_{2m-1, 2i-1} \{ | 2i-1, k \rangle - | -(2i-1), k \rangle \}. \end{aligned}$$

De toestanden " $|+m, k\rangle$ " worden lineaire combinaties van alle Ising basisfunk-

ties:

$$(45!) \quad " |+m, k>" = \sum_{i=1}^N c_{m,i} \{ |+i, k> + |-i, k> \}.$$

Het is duidelijk dat er zo een uiterst complexe situatie is ontstaan. Voor de duidelijkheid is daarom figuur 33 gegeven, waarin het verloop van de energie als functie van H en k gegeven is. Uitbreiding of inkrimping van een bestaand spincluster komt nu - rekening houdend met een k -afhankelijkheid - in de figuur neer op de overgang van een punt in de E, H, k -ruimte naar een ander punt in deze ruimte. Een dergelijk punt ligt op een van beide oppervlakken die voor $k=0$ begrensd worden door de lijn " $|+m>$ " of de lijn " $|-m>$ " en voor $k = \pi/2d$ door de lijn " $|\pm m, \pi/2d>$ " (zie figuur 33). Fysisch stelt zo'n punt op één van beide oppervlakken de toestand voor waarin m spins omgedraaid staan ten opzichte van de rest van de keten. In de figuur is de $\Delta m=1$ over-

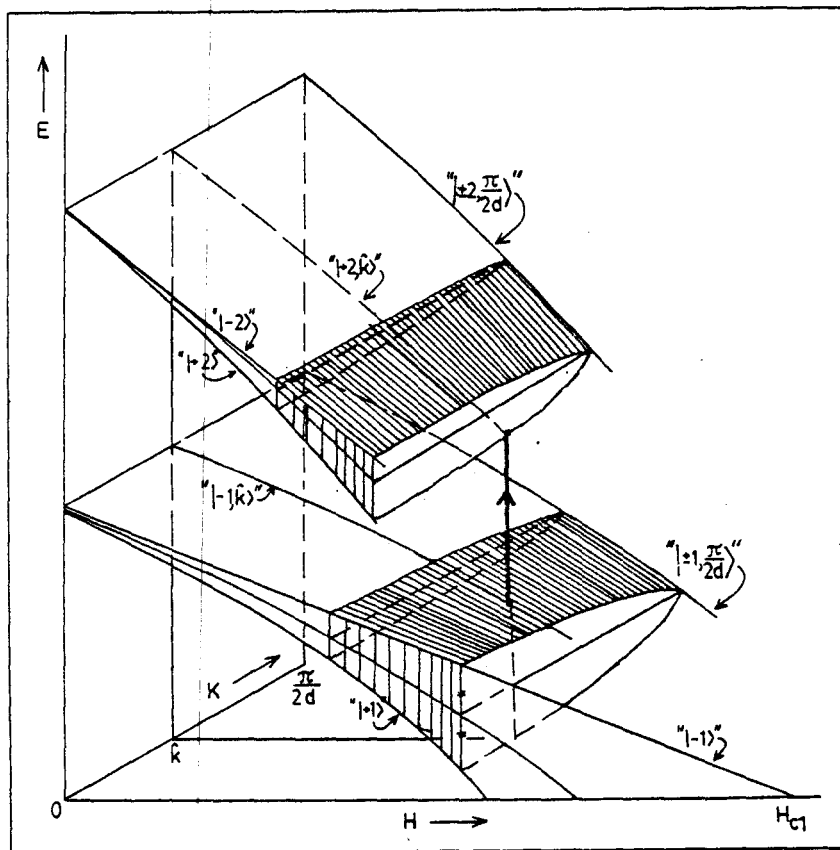


Fig. 33: Visualisatie van de energie-nivo's in RFC, als functie van het uitwendig veld H en golfgetal k , voor de energie van een enkel- en tweevoudig spincluster " $|+1, k>$ ", " $|-1, k>$ ", resp. " $|+2, k>$ " en " $|-2, k>$ ". Voor verdere toelichting zie tekst.

gang van " $|-1, k>$ " naar " $|+2, k>$ " aangegeven. Overgangen in het geval $k=0$ spelen zich in deze figuur in het E, H -vlak af.

Doordat even en oneven toestanden " $|-m, k>$ " ontkoppeld blijven, moet ook bij overgangen in het geval $k \neq 0$ voldaan worden aan beide selectieregels uit § 10. Gezien de complexiteit van het aldus ontstane probleem, was het niet mogelijk

in het beschikbare tijdsbestek met numerieke methoden na te gaan hoe de k -afhankelijkheid de absorbtie intensiteit beïnvloedt, en moeten we ons beperken tot het uitspreken van vermoedens dienaangaande. De verwachting is dat het absorbtie-proces bepaald wordt door nivo's die hoger liggen dan de nivo's die bijdragen tot absorbtie in het geval $k=0$. De invloed van k neemt immers af naarmate de klusters langer zijn, en pas bij grotere m dan bij $k=0$ wordt de situatie bereikt dat $E(|+m,k\rangle) \approx E(|-m,k\rangle)$. Hieruit zou afgeleid kunnen worden dat het absorbtie mechanisme gelijk blijft, maar zich verplaatst naar grotere clusterlengten, en dus de eindresultaten wel niet drastisch zal beïnvloeden.

ad 3. In § 9 staan de energie-nivo's gegeven in het geval dat de anisotrope exchange parameter $J^+ = 1.5$ K. Vastgesteld werd dat bij deze waarde van J^+ een zeer grote verstoring van de Ising toestanden $|-m\rangle$ optrad, zie figuur 16. Deze gestoorde toestanden werden Ising-achtig genoemd en genoteerd als $|\tilde{-m}\rangle$. Er is een poging gedaan om op dezelfde manier als in § 11 de absorbtie intensiteit te berekenen, nu echter met $J^+ = 1.5$ K in plaats van $J^+ = 0$. Door het grillige verloop van de nivo's met golffuncties $|+\tilde{m}\rangle$ bleek de sommatie (37) dermate langzaam te konvergeren dat de afmeting van de energiematrix gigantisch groot moest zijn, en derhalve de rekentijd. Dit leidde

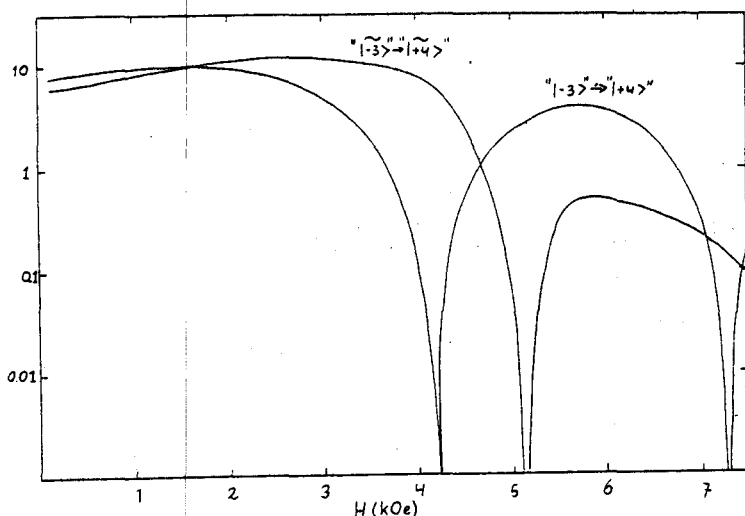


Fig. 34: Vergelijking van het matrixelement in het kwadraat met $J^+ = 0$ en $J^+ \neq 0$: $|M(-3, +4)|^2$ als functie van H . De toestanden genoteerd met $\tilde{\sim}$ stellen deze elementen voor met $J^+ \neq 0$.

tot het niet verder in beschouwing nemen van eventuele invloed op de resultaten van een extra storing J^+ in de hamiltoniaan. In figuur 34 is een typisch voorbeeld gegeven van een matrixelement in de situatie $J^+ = 0$ en $J^+ = 1.5$ K. Het blijkt dat een kleine extra storing J^+ de daarmee berekende eigentoestanden $|\tilde{m}\rangle$ dusdanig sterk beïnvloedt dat ook de matrixelementen $M(\tilde{m}, \bar{1})$ sterk afwijken van die in het geval $J^+ = 0$, zie figuur 34. Mede hierdoor is het niet zonder meer in te zien hoezeer in rekening brengen van anisotrope exchange de eindresultaten voor de absorbtie intensiteit zal beïnvloeden. Dit punt blijft aldus een serieuze kandidaat om de diskrepancie tussen theorie en experiment te veroorzaken.

Opmerking: Gezien de gelijke manier van menging van de golffuncties " $|\pm m\rangle$ " en " $|\pm m, k\rangle$ " met de Ising basisfuncties (vergelijk (20) met (45)) zou analoog aan de redenering onder ad 2. gedacht kunnen worden dat een extra storing J^+ net als een $k \neq 0$ de eindresultaten wel niet drastisch zal beïnvloeden. Dat deze beide effecten ($J^+ \neq 0$ en $k \neq 0$) echter een geheel andere invloed hebben is te zien in figuur 33. Een $k \neq 0$ veroorzaakt uitsluitend een licht kromlopen van het nivo " $|-m, k\rangle$ "; de afwijking ten opzichte van het bijbehorende nivo " $|-m\rangle$ " is altijd kleiner dan de afwijking van het nivo " $|+m\rangle$ " ten opzichte van " $|-m\rangle$ " bij konstant veld.

$$E("|-m\rangle") \leq E("|\pm m, k\rangle") \leq E("|+m\rangle") \quad \text{voor alle } k \text{ in de Brillouinzone.}$$

De storing van de toestand " $|-m\rangle$ " door J^+ is echter willekeurig groot; $E("|-m\rangle") - E("|\tilde{-m}\rangle")$ neemt drastisch toe als J^+ ongelijk nul is, of als het veld H het kritische veld nadert.

ad 4. In een discussie betreffende de toepasbaarheid van eerste orde storingsrekening is het van belang na te gaan in hoeverre het gerechtvaardigd is uitsluitend de eerste orde storingsterm te beschouwen, en in hoeverre deze term onafhankelijk is van het tijdsinterval τ tussen twee tijdstippen t_1 en t_2 . Op t_1 bevindt het mikroskopisch systeem zich in een toestand " $|\pm 1\rangle$ "; als op t_2 het systeem opnieuw geobserveerd wordt bestaat er een kans ter grootte $\tau W("|\pm 1\rangle \rightarrow "|\bar{\pm} k\rangle")$ - met W de overgangswaarschijnlijkheid per tijdseenheid - dat het systeem aangetroffen wordt in een toestand " $|\bar{\pm} k\rangle$ ". Een eis die aan deze τ gesteld moet worden zodat $W("|\pm 1\rangle \rightarrow "|\bar{\pm} k\rangle")$ inderdaad tijdsafhankelijk is luidt (ref. 17):

$$(46) \quad \tau \gg h/\Gamma,$$

met h de konstante van Planck en Γ de breedte van het nivo waarnaar de overgang plaatsvindt; voor interpretatie hiervan zie § 10.

Een bovengrens die aan τ gesteld wordt komt voort uit de eis dat $\tau W \ll 1$; alleen dan geeft uitsluitend eerste orde ontwikkeling een goed resultaat. Deze eis leidt tot (ref. 17):

$$(47) \quad \frac{|M(\pm 1, \bar{\pm} k)|}{\hbar} \ll \frac{1}{\tau}.$$

Met $M(\pm 1, \bar{\pm} k)$ het matrixelement van de toestanden " $|\pm 1\rangle$ " en " $|\bar{\pm} k\rangle$ " tussen de storing. Combinatie van (46) en (47) geeft een interval waarop formule (22) te gebruiken is:

$$(48) \quad \frac{|M(\pm 1, \bar{\pm} k)|}{\hbar} \ll \frac{1}{\tau} \ll \frac{\Gamma}{h}.$$

Het is mogelijk te berekenen wat de grenzen van dit interval zijn. Het

ingestraalde vermogen in de golfpijp bedraagt ca. 10 mW, waaruit te berekenen is dat het storingsveld H_{rf} ter plaatse van het sample ca. 10^{-2} Oe is, zodat de absolute grootte van het matrixelement M berekend kan worden. Voor de nivo-verbreding Γ is de gemeten waarde van de lijnverbreding $\Delta\omega \approx 100$ Oe genomen, zodat (48) hiermee overgaat in:

$$3 \cdot 10^{-9} \ll \tau \ll 2 \cdot 10^{-6} \text{ s.}$$

Voor de tijd τ kan een getal in de grootte orde van 10^{-8} s genomen worden. Dit is de tijd waarin de storing op mikroskopische schaal plaats vindt: één atoom voelt één coherent golfpakket uit de verzameling van golfpakketten die de gehele storing vormt gedurende een dergelijke karakteristieke tijd. Aangenomen is dan dat in dit random stochastisch proces één golfpakket gemiddeld één maal met één atoom wisselwerkt.

Gezien dit gegeven kan veilig eerste orde storingsrekening toegepast worden. Bovendien wordt het interval (48) nog vergroot wanneer - zoals onder de experimentele omstandigheden - de ingestraalde storing niet exakt monochromatisch en coherent is, zodat de geldigheid van (22) voor dit geval gewaarborgd lijkt.

ad 5. De rol die het rooster speelt bij mechanismen van energie absorbtie door het spinsysteem, valt binnen het kader van de spin-roosterrelaxatie. Ten gevolge van wisselwerking van spinsysteem met roostersysteem treedt energie-uitwisseling op tussen beide systemen. Formule (33) die de sommatie bevat van de overgangswaarschijnlijkheden over alle nivo's is alleen geldig in evenwichtstoestand. De impliciet gemaakte aanname in § 11 is dan ook dat spin-roosterrelaxatietijd $T_1 \approx 0$: het spinsysteem verkeert onmiddellijk ná de absorbtie van de mikrogolfenergie alweer in een evenwichtstoestand; relaxatie geschiedt oneindig snel. Als het systeem niet oneindig snel relaxeert is de populatie van de energie-nivo's niet de evenwichtspopulatie uit § 12 en is (33) niet geldig in de vorm zoals gebruikt is. Als eis aan de relaxatietijd kan derhalve gesteld worden:

$$T_1 \ll \nu^{-1}$$

waarin ν de frekwentie van de mikrogolf, in ons geval $18 \leq \nu \leq 60$ GHz zodat $T_1 \ll 10^{-11}$ s moet zijn.

In het algemeen zal de relaxatietijd T_1 afhangen van temperatuur en magneetveld. Omdat de metingen bij konstante temperatuur gedaan zijn, is alleen de veldafhankelijkheid van T_1 een onzekere faktor in het geheel. Aanwijzingen dat deze een rol speelt zijn observaties van magnon-fonon koppeling die veldafhankelijk is, hetgeen blijkt uit spinklusterexcitatie metingen met H

evenwijdig aan de a-as (ref. 8).

Gezien het mogelijke belang van relaxatie effecten en gezien het ontbreken van gegevens met betrekking tot relaxatie metingen aan RFC verdient het aanbeveling een en ander nader te onderzoeken.

In het licht van de twijfels, met name opgeworpen door de aannames besproken onder punt 3. en 5. van deze paragraaf is de diskrepantie tussen de resultaten verkregen met de in dit verslag behandelde theorie en de gedane metingen te begrijpen. Het is dan ook niet te verwachten dat de gebrekkige inrichting van de metingen ten behoeve van absorbtie bepalingen (zie §14) de oorzaak van de verschillende resultaten is. Deze moet veeleer gezocht worden in niet terecht gemaakte veronderstellingen in de theorie. Om dit punt zeker te stellen, verdient het aanbeveling een spinclusterresonantie experiment te doen dat wél geschikt is voor absorbtie metingen. Dit kan het best bij een frekwentie van ca. 38 GHz gedaan worden, daar bij deze frekwentie de signalen A1 tot en met A9 duidelijk te detekteren zijn, zie figuur 10. Met aanwezigheid van een ijsample met bekende absorbtie kunnen absolute absorbtie-veld of absorbtie-frekwentie metingen gedaan worden. Vooralsnog is het echter niet duidelijk langs welke theoretische weg tot sluitende resultaten te komen is, mede door de complexiteit van het probleem. In beschouwing nemen van alle effecten 1 tot en met 4 leidt -als dat al mogelijk is - tot een enorme vergroting van de omvang van het numerieke werk. Als slotkonklusie kan worden opgemerkt dat de theorie die wél met succes het verloop van de spinclusterresonantie-frekwentie voorspelt als functie van een uitwendig veld (ref. 8) niet in staat lijkt om absorbtie intensiteiten te beschrijven. Dit kan met zekerheid gezegd worden indien dezelfde aannames ($k=0$ en $J^{\pm}=0$) gehandhaafd blijven als die, welke gemaakt zijn bij het berekenen van bovengenoemde resonantie-frekwenties.

Referenties behorende bij Hoofdstuk I.

- (1) Keffer, "Handbuch der Physik", vol. 18, deel 2, p. 1.
- (2) Holstein en Primakoff, Phys. Rev. 58, 1098, (1940).
- (3) Silberglitt en Torrance, Phys. Rev. B 2, 772, (1970).
- (4) Torrance en Tinkham, Phys. Rev. 187, 587, (1969).
- (5) Torrance en Tinkham, Phys. Rev. 187, 595, (1969).
- (6) Date en Motokawa, Phys. Rev. Lett. 16, 1111, (1966).
- (7) Date en Motokawa, J. Phys. Soc. Jap. 24, 41, (1968).
- (8) v. Vlimmeren, proefschrift, Eindhoven, (1979).
- (9) Basten, Frikkee en de Jonge, Phys. Lett. 68A, 385, (1978).
- (10) Buys, stageverslag, Eindhoven, (1975).
- (11) Kudō en Katsura, Prog. Theor. Phys. 56, 435, (1976).
- (12) Schuilwerve, afstudeerverslag, Eindhoven, (1977).
- (13) Kopinga, v. Vlimmeren, Bongaarts en de Jonge, Physica 86-88 B+C,
671, (1977).
- (14) Tinkham, Proc. Phys. Soc. A68, 258, (1955) en Proc. Roy. Soc. A236
535, (1956).
- (15) Schiff, "Quantummechanics", McGraw-Hill Kogakusha Tokyo, (1955).
- (16) Alexandrowicz, J. Chem. Phys. 55, 2765, (1971).
- (17) de Muynck, Kollegediktaat "Quantummechanica", Eindhoven, (1974).

HOOFDSTUK II : ANTIFERROMAGNETISCHE RESONANTIE IN $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{MnCl}_3$ (DMMC)

§ 1. Inleiding.

Antiferromagnetische resonantie (AFMR) is een veel gebruikte techniek om kollektieve elektronspin excitaties in antiferromagnetische stoffen te bestuderen met behulp van resonante absorptie van hoogfrequentie energie. Bij temperaturen beneden de driedimensionale ordeningstemperatuur kan men de interacties tussen de magnetische momenten in eerste orde benaderen door het zogenaamde effectieve inwendige veld H_{eff} . Dit inwendig veld wordt in de meest eenvoudige gedaante uitgedrukt als $H_{\text{eff}} = \{H_a(2H_e + H_a)\}^{1/2}$ (ref. 1) waarin H_a het effectieve uniaxiale anisotropie-veld op een subrooster voorstelt en H_e het effectieve exchange-veld volgens Weiss is. De resonantievoorwaarde bij een frequentie ω en een uitwendig veld dat de som is van een statisch veld H en een transversaal radio-frequent veld H_{rf} luidt dan:

$$\omega/\gamma = H \pm (2H_e H_a + H_a^2)^{1/2},$$

waarin γ de gyromagnetische verhouding. Aan de vorm van de resonantievoorwaarde is te zien dat de voor een geïsoleerde spin bekende resonantie-konditie $\omega = \gamma H$ wordt uitgebreid met een term die typerend is voor het antiferromagnetische gedrag van de stof.

Uit 1955 stamt een theorie van Nagamiya, Yosida en Kubo (ref. 2) die analoog aan bovenstaande formulering de resonantie-kondities geeft voor een twee subrooster antiferromagneet met kleine orthorombische anisotropie. Ook in deze theorie worden de spins als klassieke vectoren beschouwd. Omdat deze theorie ondanks zijn eenvoudige klassieke aanpak nog veelvuldig toegepast wordt, zal in het volgende betoog kort aangegeven worden wat de hoofdlijnen ervan zijn. Vervolgens zal deze theorie uitgebreid worden volgens Date (ref. 3) tot anisotrope moleculaire veldtensoren met het doel tot betere interpretatie van de resultaten te komen van AFMR metingen aan $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{MnCl}_3$ (DMMC).

§ 2. De Nagamiya-Yosida-Kubo theorie.

De theorie van Nagamiya, Yosida en Kubo gaat uit van het opstellen en oplossen van de klassieke bewegingsvergelijking die het dynamische gedrag beschrijft van de subroostermagnetisaties \underline{M}^+ en \underline{M}^- in een uitwendig veld. Deze vergelijking brengt tot uitdrukking dat de verandering per tijdseenheid van het impulsmoment van het gehele systeem gelijk is aan het koppel dat op de magnetisatie vektoren van dit systeem uitgeoefend wordt; dit toegepast op beide subroosters van het antiferromagnetische kristal:

$$(1) \quad \frac{1}{\gamma} \frac{d}{dt} \underline{M}^{\pm} = \underline{M}^{\pm} \times (\underline{H} + \underline{H}_e^{\pm} + \underline{H}_a^{\pm}) \quad \text{met } \gamma = g\mu_B/\hbar.$$

Exchange en anisotropie worden hierin in rekening gebracht met behulp van een mean-field benadering. De effectieve exchange velden \underline{H}_e^{\pm} brengen de koppeling tot stand tussen de subroosters:

$$(2) \quad \underline{H}_e^{\pm} = -\underline{A}\underline{M}^{\mp}.$$

De effectieve anisotropie velden \underline{H}_a^{\pm} worden gedefiniëerd aan de hand van de orthorombische anisotropie-energie E_a :

$$(3) \quad \delta E_a = -\underline{H}_a^+ \cdot \delta \underline{M}^+ - \underline{H}_a^- \cdot \delta \underline{M}^-.$$

De anisotropie-energie is hierbij als volgt gedefiniëerd:

$$(4) \quad E_a = \frac{1}{2}K_1(\beta_+^2 + \beta_-^2) + \frac{1}{2}K_2(\gamma_+^2 + \gamma_-^2),$$

waarin β_{\pm} en γ_{\pm} de richtingscosinussen zijn van \underline{M}^{\pm} , K_1 en K_2 zijn anisotropie konstanten. In (4) is de x-richting voorkeursrichting en als $K_2 > K_1$ is de y-as de zogenaamde "intermediate" richting en z de "hard axis".

Vergelijking van (3) met (4) en met de aanname $|\underline{M}^+| = |\underline{M}^-| = M_0$ als het uitwendig veld $\underline{H} = 0$ levert voor de componenten van \underline{H}_a^{\pm} :

$$(5) \quad H_{ax}^{\pm} = 0, \quad H_{ay}^{\pm} = -(K_1/M_0)\beta_{\pm}, \quad H_{az}^{\pm} = -(K_2/M_0)\gamma_{\pm}.$$

We definiëren: $\underline{M} = \underline{M}^+ + \underline{M}^-$ en $\underline{M}' = \underline{M}^+ - \underline{M}^-$. Hiermee gaan de vergelijkingen (1) door optellen en aftrekken over in:

$$(6) \quad \frac{1}{\gamma} \frac{d}{dt} \underline{M} = \underline{M} \times \underline{H} + \underline{M} \times \frac{1}{2}(\underline{H}_a^+ + \underline{H}_a^-) + \underline{M}' \times \frac{1}{2}(\underline{H}_a^+ - \underline{H}_a^-) \quad \text{en}$$

$$(7) \quad \frac{1}{\gamma} \frac{d}{dt} \underline{M}' = \underline{M}' \times (\underline{H} - \underline{A}\underline{M}) + \underline{M} \times \frac{1}{2}(\underline{H}_a^+ - \underline{H}_a^-) + \underline{M}' \times \frac{1}{2}(\underline{H}_a^+ + \underline{H}_a^-).$$

Dit zijn de gekoppelde vergelijkingen die opgelost moeten worden.

Uitgeschreven in zijn componenten gaat (6) onder gebruikmaking van (5) over in:

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d}{dt} M_x = M_y H_z - M_z H_y - \frac{K_2 - K_1}{2M_0^2} (M_y M_z + M'_y M'_z),$$

$$(8) \quad \frac{1}{\gamma} \frac{d}{dt} M_y = M_z H_x - M_x H_z + \frac{K_2}{2M_0^2} (M_z M_x + M'_z M'_x) ,$$

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d}{dt} M_z = M_x H_y - M_y H_x - \frac{K_1}{2M_0^2} (M_x M_y + M'_x M'_y) ,$$

waarin gebruikt is $(\beta_+ + \beta_-)M_0 = M_y$, $(\beta_+ - \beta_-)M_0 = M'_y$, $(\gamma_+ + \gamma_-)M_0 = M_z$ en $(\gamma_+ - \gamma_-)M_0 = M'_z$. In het vervolg worden termen kwadratisch in componenten van \underline{M} verwaarloosd ten opzichte van die kwadratisch in de componenten van \underline{M}' . De moleculaire veldterm uit (7) wordt als volgt uitgedrukt in de evenwijdige en de loodrechte susceptibiliteit $\chi_{//}$ respectievelijk χ_{\downarrow} :

$$(9) \quad \underline{H} - \underline{AM} = \underline{H}_{//} + \underline{H}_{\downarrow} - A(\chi_{//}\underline{H}_{//} + \chi_{\downarrow}\underline{H}_{\downarrow}) = (1 - \chi_{//}/\chi_{\downarrow})\underline{H}_{//} =$$

$$= \alpha \underline{M}' \cdot (\underline{M}' \cdot \underline{H}) / 4M_0^2 ,$$

waarin $\alpha = 1 - \chi_{//}/\chi_{\downarrow}$. Hier is gebruikt dat $A = 1/\chi_{\downarrow}$, hetgeen juist is als het exchange-veld veel groter is dan het anisotropie-veld. De aanname dat $H_e \gg H_a$ leidt ook tot het niet verder in rekening brengen van de anisotropie-termen uit (7).

$\delta \underline{M}$ en $\delta \underline{M}'$ worden gedefiniëerd als kleine variaties in \underline{M} en \underline{M}' , de statische waarden voor een evenwichtskonfiguratie in een gegeven veld. Vergelijkingen (8) en (7) gaan onder substitutie van (9) in dat geval over in:

$$(10) \quad \frac{1}{\gamma} \frac{d}{dt} \delta M_x = -H_y \delta M_z + H_z \delta M_y - \frac{K_2 - K_1}{2M_0^2} (M'_z \delta M'_y + M'_y \delta M'_z) ,$$

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d}{dt} \delta M_y = H_x \delta M_z - H_z \delta M_x + \frac{K_2}{2M_0^2} (M'_x \delta M'_z + M'_z \delta M'_x) ,$$

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d}{dt} \delta M_z = -H_x \delta M_y + H_y \delta M_x - \frac{K_1}{2M_0^2} (M'_y \delta M'_x + M'_x \delta M'_y) \text{ en}$$

$$(11) \quad \frac{1}{\gamma} \frac{d}{dt} \delta \underline{M}' = -\alpha \frac{(\underline{M}' \cdot \underline{H})}{4M_0^2} \underline{M}' \times \delta \underline{M}' - \underline{AM}' \times \delta \underline{M} .$$

Deze vergelijkingen worden nu toegepast op twee speciale gevallen waarin de oplossing op relatief eenvoudige manier gevonden kan worden.

1. Het uitwendig veld staat evenwijdig aan de x-as.

De x-as is de as waarlangs de magnetisatie gericht staat, en we moeten onderscheid maken tussen twee gevallen: $H < H_{sf}$ en $H > H_{sf}$ waarin H_{sf} het spinflopveld; dit is het veld waarbij de subroostermagnetisaties een energetisch voordeliger stand innemen door van evenwijdig aan het veld \underline{H} naar ongeveer loodrecht op dit veld te gaan staan.

1.1. $H < H_{sf}$. De vergelijkingen (10) en (11) gaan in dit geval over in:

$$(12) \quad \gamma^{-1} \dot{\delta M}_y = H \delta M_z + (K_2/M_0) \delta M'_z ,$$

$$\gamma^{-1} \dot{\delta M}_z = -H \delta M_y - (K_1/M_0) \delta M'_y .$$

$$(13) \quad \begin{aligned} \gamma^{-1} \dot{\delta M}'_y &= \alpha H \delta M'_z + 2A M_o \delta M'_z, \\ \gamma^{-1} \dot{\delta M}'_z &= -\alpha H \delta M'_y - 2A M_o \delta M'_y. \end{aligned}$$

Dit stelsel vergelijkingen heeft een niet-triviale oplossing als de determinant van de coëfficiëntenmatrix ongelijk nul is. Veronderstel nu dat $\delta M'_y$, $\delta M'_z$, $\delta M'_z$ evenredig zijn met $\exp(i\omega t)$ dan levert substitutie hiervan:

$$(14) \quad \begin{vmatrix} -i\omega/\gamma & H & 0 & K_2/M_o \\ -H & -i\omega/\gamma & -K_1/M_o & 0 \\ 0 & 2A M_o & -i\omega/\gamma & \alpha H \\ -2A M_o & 0 & -\alpha H & -i\omega/\gamma \end{vmatrix} = 0.$$

Deze determinant-vergelijking leidt tot de resonantie-konditie:

$$(15) \quad (\omega/\gamma)^2 = \frac{1}{2} \left\{ (1+\alpha^2)H^2 + c_1 + c_2 \pm \left\{ (1-\alpha^2)^2 H^4 + 2(1+\alpha)^2 H^2 (c_1+c_2) + (c_1-c_2)^2 \right\}^{1/2} \right\},$$

met $c_1 = 2AK_1$ en $c_2 = 2AK_2$.

1.2. $H > H_{sf}$. Nu is \underline{M} evenwijdig aan de x-as maar \underline{M}' loodrecht hierop. (10) en (11) gaan onder deze voorwaarden over in:

$$(16) \quad \begin{aligned} \gamma^{-1} \dot{\delta M}'_x &= -(K_2 - K_1)/M_o \cdot \delta M'_z, & \gamma^{-1} \dot{\delta M}'_x &= -2A M_o \delta M'_z, \\ \gamma^{-1} \dot{\delta M}'_y &= H \delta M'_z, & \gamma^{-1} \dot{\delta M}'_y &= 0, \\ \gamma^{-1} \dot{\delta M}'_z &= -H \delta M'_y - (K_1/M_o) \delta M'_z, & \gamma^{-1} \dot{\delta M}'_z &= 2A M_o \delta M'_x. \end{aligned}$$

Deze vergelijkingen kunnen worden ontkoppeld in twee sets, één voor $\delta M'_x$ en $\delta M'_z$, de ander voor $\delta M'_y$, $\delta M'_z$ en $\delta M'_x$, en aldus na enig rekenwerk worden opgelost. De hieruit volgende resonantie frekwenties luiden:

$$(18) \quad (\omega/\gamma)^2 = c_2 - c_1 \quad \text{als het radio-frekvent veld evenwijdig z-as,}$$

$$(19) \quad (\omega/\gamma)^2 = H^2 - c_1 \quad \text{als het radio-frekvent veld evenwijdig x-as.}$$

2. Het uitwendige veld staat evenwijdig aan de y-as.

Voor het geval dat het veld \underline{H} in het y,z-vlak ligt, geldt voor de resonantie frekwentie:

$$(20) \quad \frac{H_y^2}{(\omega/\gamma)^2 - c_1} = \frac{H_z^2}{(\omega/\gamma)^2 - c_2} = 1.$$

Als \underline{H} evenwijdig aan de y-as staat volgt hieruit:

$$(21) \quad (\omega/\gamma)^2 = H^2 + c_1.$$

§ 3. Uitbreiding volgens Date van de Nagamiya theorie.

Bij het interpreteren van AFMR metingen aan $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ door Date, bleek de Nagamiya theorie pas goede overeenstemming met de experimenten op te leveren na het invoeren van een anisotrope exchange (ref. 3). Hiertoe wordt vergelijking (2) met een anisotroop deel uitgebreid tot:

$$(22) \quad \underline{H}_e = -\underline{A}\underline{M}^{\pm} - \underline{\Gamma}\underline{M}^{\pm} - A'\underline{M}^{\pm} - \Gamma'\underline{M}^{\pm},$$

waarin:

$$A' = \begin{pmatrix} A'_x & 0 & 0 \\ 0 & A'_y & 0 \\ 0 & 0 & A'_z \end{pmatrix} \quad \text{en} \quad \Gamma' = \begin{pmatrix} \Gamma'_x & 0 & 0 \\ 0 & \Gamma'_y & 0 \\ 0 & 0 & \Gamma'_z \end{pmatrix}$$

Beide tensoren zijn zo gekozen dat deze spoorloos zijn:

$$(23) \quad A'_x + A'_y + A'_z = 0, \quad \text{en} \quad \Gamma'_x + \Gamma'_y + \Gamma'_z = 0.$$

Fysisch staat A en A' voor de exchange tussen de twee subroosters terwijl Γ en Γ' naast de exchange tussen spins in één subrooster ook nog de single ion anisotropie in rekening brengt. De tensoren A' en Γ' hebben dezelfde hoofdassen als de g-tensor.

Uitbreiding van de theorie tot anisotrope exchange heeft in het geval van $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ten doel het anisotroop worden van de exchange bij overgang op effectieve spin $\frac{1}{2}$ in rekening te brengen. Verder worden dipool-dipool bijdragen - hoewel klein - op deze manier meegerekend.

Om anisotrope g-waarden toe te staan wordt het gereduceerde veld \underline{H} ingevoerd:

$$(24) \quad \underline{H} = (g/2) \underline{H}_{\text{exp}},$$

met $\underline{H}_{\text{exp}}$ het veld dat in het experiment gebruikt is. In het vervolg zal uitsluitend nog dit gereduceerd veld gebruikt worden.

Door het gebruik van de effectieve spin $\frac{1}{2}$ komt de single ion anisotropie niet meer expliciet als een anisotropie-veld voor maar zit nog wél verdiskonteerd in Γ en Γ' en reduceert basisvergelijking (1) tot:

$$(25) \quad \frac{1}{\gamma} \frac{d}{dt} \underline{M}^{\pm} = \underline{M}^{\pm} \times (\underline{H} + \underline{H}_e^{\pm}).$$

Substitutie van (22) en met de definitie $P = A' + \Gamma'$ en $Q = A' - \Gamma'$ levert dit:

$$(26) \quad \frac{1}{\gamma} \frac{d}{dt} M_x = H_z M_y - H_y M_z + \frac{1}{2}(P_y - P_z) M_y M_z + \frac{1}{2}(Q_z - Q_y) M_y M_z,$$

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d}{dt} M'_x = H_z M'_y - H_y M'_z + \left\{ A + \frac{1}{2}(P_y + Q_z) \right\} M_y M'_z - \left\{ A + \frac{1}{2}(P_z + Q_y) \right\} M_z M'_y.$$

Door cyclische verwisseling van x , y , z zijn de andere componenten te verkrijgen. Om de resonantie-kondities te berekenen nemen we weer aan dat de afwijkingen van \underline{M} en \underline{M}' van de evenwichtsstand klein zijn en onderscheiden drie gevallen.

1. Het uitwendig veld staat evenwijdig aan de x-as.

1.1. $H < H_{sf}$: In dit geval geven vergelijkingen (26) de resonantie-kondities als:

$$(27) \quad \begin{vmatrix} -i\omega/\gamma & aH & 0 & b \\ -cH & -i\omega/\gamma & d & 0 \\ 0 & 2e & -i\omega/\gamma & fH \\ -2g & 0 & -hH & -i\omega/\gamma \end{vmatrix} = 0 .$$

Waarin: (tussen haakjes staan de korresponderende grootheden uit de Nagamiya theorie (14)).

$$\begin{array}{l} a = \left\{ 1 + \frac{1}{2}(P_z - P_x)\chi_{//} \right\} \quad (1) \\ b = (Q_x - Q_z)M_0 \quad (K_2/M_0) \\ c = \left\{ 1 + \frac{1}{2}(P_y - P_x)\chi_{//} \right\} \quad (1) \\ d = (Q_y - Q_x)M_0 \quad (-K_1/M_0) \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} e = \left\{ A + \frac{1}{2}(P_z + Q_x) \right\} M_0 \quad (AM_0) \\ f = \left\{ 1 - \left\{ A + \frac{1}{2}(P_x + Q_z) \right\} \chi_{//} \right\} \quad (\alpha) \\ g = \left\{ A + \frac{1}{2}(P_y + Q_x) \right\} M_0 \quad (AM_0) \\ h = \left\{ 1 - \left\{ A + \frac{1}{2}(P_x + Q_y) \right\} \chi_{//} \right\} \quad (\alpha) \end{array} \right.$$

Voor het spinflopveld H_{sf} volgt hieruit:

$$(28) \quad H_{sf} = (-2dg/ch)^{\frac{1}{2}} \quad (\omega/\gamma = 0) .$$

Voor de nulveld-resonantie is uit (27) af te leiden:

$$(29) \quad (\omega/\gamma) = (-2de)^{\frac{1}{2}} \quad (H = 0) .$$

1.2. $H > H_{sf}$: Nu is \underline{M} evenwijdig aan de x-as en \underline{M}' evenwijdig y-as.

Oplossing van (26) geeft nu als één van beide resonantie-frekwenties:

$$(30) \quad (\omega/\gamma)^2 = H^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2}(P_z - P_x)\chi_{\downarrow} \right\} \left\{ 1 + \frac{1}{2}(P_y - P_x)\chi_{\downarrow} \right\} - 2(Q_x - Q_y) \left\{ A + \frac{1}{2}(P_z + Q_y) \right\} M_0^2 .$$

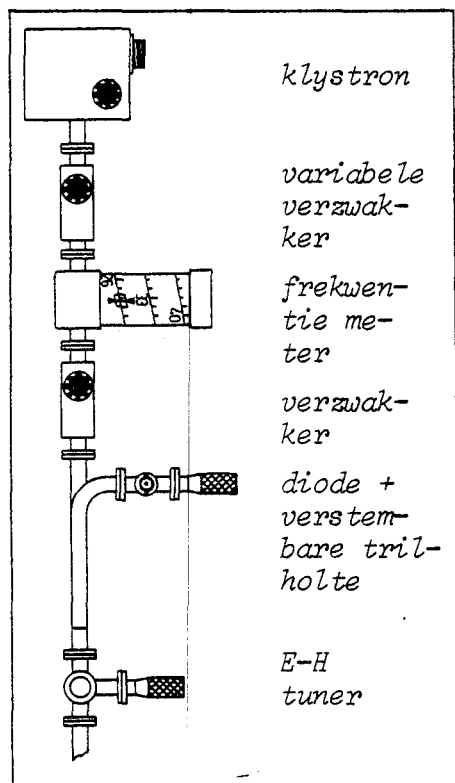
2. Het uitwendig veld staat evenwijdig aan de y-as.

De resonantie vergelijking kan op dezelfde manier opgelost worden als onder geval 1.2:

$$(31) \quad (\omega/\gamma)^2 = H^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2}(P_x - P_y)\chi_{\downarrow}' \right\} \left\{ 1 + \frac{1}{2}(P_z - P_y)\chi_{\downarrow}' \right\} + 2(Q_x - Q_y) \left\{ A + \frac{1}{2}(P_z + Q_x) \right\} M_0^2 .$$

§ 4. Experimentele methode van AFMR metingen aan $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{MnCl}_3$.

De resonantie-frekwenties voor DMMC liggen in het mikrogolfgebied. De metingen zijn gedaan met een mikrogolfspektrometer die een bereik heeft van 18 - 60 GHz, verdeeld in drie frekwentiebanden: 18 - 26 GHz (K band), 26 - 40 GHz (Q band) en 40 - 60 GHz (ref. 7). Uit de Q band ontbrak het gebied 38 - 42 GHz. Het mikrogolfvermogen werd geleverd door reflexklystrons. De mikrogolfcomponenten zijn van elkaar gescheiden door variabele verzwakkers, zie figuur 1. De frekwentie kon gemeten worden met een direct-reading



frekwentiemeter met ca. 0.2% nauwkeurigheid. De detektordiode heeft een optimale signaalruis verhouding als er door de E-H tuner een deel van het vermogen als bias op gereflekteerd wordt. Het kristal werd op $\frac{1}{4}$ golflengte van het gesloten einde van de golfpijp gemonteerd om een zo gunstig mogelijke absorbtie in de TE_{01} mode te krijgen. Kristal met golfpijp waren in een ^4He -kryostaat geplaatst die tot ca. 1.15 K afgepompt werd. Dit is tevens de laagst haalbare temperatuur bij deze opstelling; bij AFMR wordt de resonante absorbtie immers groter naarmate de antiferromagnetische grondtoestand beter benaderd wordt. Met een Néel-temperatuur van 3.6 K bleken de absorbtie signalen bij 1.15 K voldoende sterk. Tot 10

Fig. 1: De gebruikte mikrogolfspektrometer.

kOe werden de metingen in het veld van een draaibare konventionele elektromagneet gedaan; in een supergeleidende spoel werd tot 32 kOe gemeten. Het magneetveld hiervan werd gemeten met een geijkt Hallplaatje, en met behulp van een DPPH sample in de golfpijp. Detektie vond plaats met een synchrone detektie methode met gebruikmaking van een 275 Hz modulatieveld. De spanning van het Hallplaatje werd met een XY-schrijver uitgezet tegen de uitgangsspanning van een lock-in versterker, zodat aldus de eerste afgeleide van de absorbtie als functie van het veld geschreven werd. Voor details van de AFMR opstelling wordt verwezen naar ref. 7.

§ 5. De kristallografische en magnetische structuur van DMMC.

Binnen het kader van de recente belangstelling voor het magnetische gedrag van pseudo-eendimensionale verbindingen past een onderzoek van het antiferromagnetische resonantiespektrum van een van de meest bestudeerde systemen in dit verband: $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{MnCl}_3$, afgekort DMMC.

Dimethyl ammonium mangaan trichloride is gerapporteerd als een van de beste tot nu toe bekende fysische benaderingen van een $S = \frac{5}{2}$ lineaire Heisenberg keten (ref. 4). De kristalstructuur van DMMC wordt gevormd door lineaire

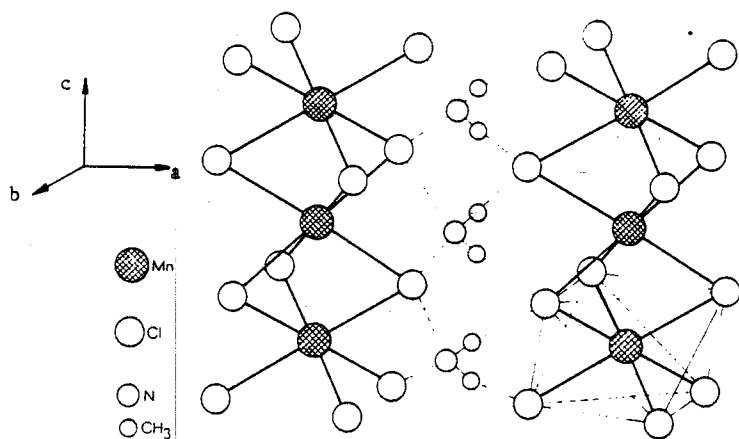


Fig. 2: Schematische voorstelling van de magnetische ketens langs de *c*-as in DMMC.

ketens opgebouwd uit MnCl_6 oktohedra. De drievoudige Cl-bruggen veroorzaken een superexchange interactie tussen aangrenzende Mn-ionen in de keten. Samen met de grote ketenafstand zorgt dit voor een goed pseudo-eendimensionaal magnetisch gedrag. De kristallografische ruimtgroep is $P2_1/c$ (ref. 5). Magnetisch structuur onderzoek heeft vastgesteld dat er een antiferromagnetische ordening optreedt bij $T_n = 3.60$ K. In de grondtoestand staan de magnetische momenten ter grootte $4.0 \mu_B$ langs de *a*-as, de voorkeursas, gericht en vormen aldus antiferromagnetische ketens langs de *c*-as. In het vervolg noemen we de easy-as (*a*) de *x*-as, de intermediate as (*b*) de *y*-as en de harde as (*c*) de *z*-as. De magnetische ruimtgroep is $P2'_1/c$ (ref. 6).

§ 6. Meetresultaten en vergelijkingen met de theorie.

De waargenomen resonantie-frekwenties in puur DMMC staan in figuur 3 uitgezet tegen het aangelegde veld bij $T = 1.15$ K. De metingen zijn gedaan door bij een konstante frekwentie het veld van 0 tot de maximale waarde te laten toenemen. De fout in de veldwaarden hangt af van de gebruikte magneet maar bedraagt in het ongunstigste geval ca. 200 Oe; de frekwentie aflezing geschiedt met een nauwkeurigheid van ca. 100 MHz.

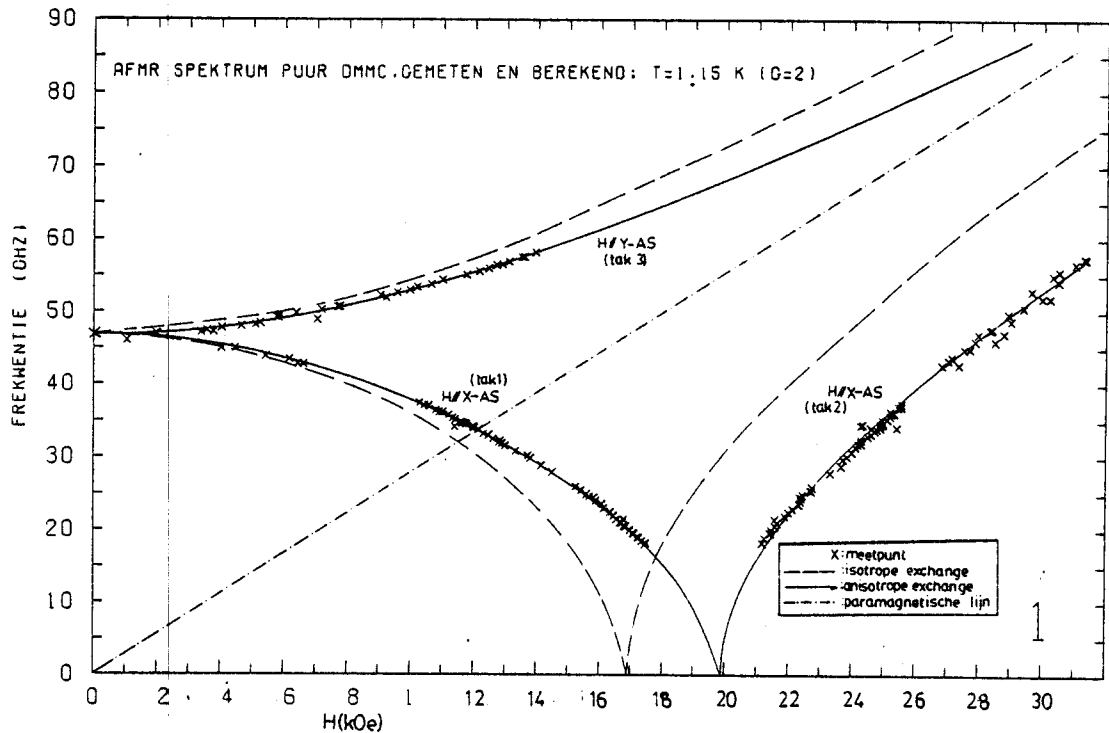


Fig. 3: Frekwentie-tegen-veld diagram van de waargenomen resonanties. Aangegeven zijn de beschrijving van de metingen met de Nagamiya-theorie (gebroken lijn) en met de Date-theorie (getrokken lijn).

We zullen in het onderstaande proberen de resultaten van de metingen te vergelijken met de eerder beschreven theorieën.

Het magnetische gedrag van DMMC is te danken aan de Mn^{2+} -ionen die door hun s-golffunctie een bolsymmetrische ladingsverdeling hebben, waarop het kristalveld in eerste benadering geen invloed heeft. Aangenomen wordt dat de g-tensor isotroop is en daarmee reduceert tot de skalair $g=2$. Dit vermoeden wordt versterkt door NMR-metingen aan DMMC die een magnetisch moment bij $T=0$ van $|\underline{\mu}| = 4 \mu_B$ opleveren (ref. 6). Lineaire spingolftheorie voorspelt een spinreduktie van ca. 20%, zodat met het gegeven $S = \frac{5}{2}$ in te zien is dat de g-faktor inderdaad $g=2$ genomen kan worden. Uit (24) volgt dan dat $H_{exp} = H$.

In figuur 3 is te zien dat het resonantie-diagram uit drie takken bestaat:

1. \underline{H} evenwijdig aan de x-as en $H < H_{sf}'$,
2. \underline{H} evenwijdig aan de x-as en $H > H_{sf}'$,
3. \underline{H} evenwijdig aan de y-as.

De frekwentie-veld afhankelijkheid van deze takken is volgens de theorie uit § 2 én 3 van de volgende vorm:

$$(32) \quad \text{tak 1.: } (\omega/\gamma)^4 - (a_1 H^2 + a_2) (\omega/\gamma)^2 + (a_3 H^4 + a_4 H^2 + a_5) = 0 \quad (15), (27).$$

$$(33) \quad \text{tak 2.: } (\omega/\gamma)^2 = b_1 H^2 - b_2 \quad (19), (30).$$

$$(34) \quad \text{tak 3.: } (\omega/\gamma)^2 = d_1 H^2 + d_2 \quad (21), (31).$$

Een kleinste kwadraten-methode toegepast op de meetpunten van tak 2 en 3 levert:

$$(35) \quad \text{tak 2.: } (\omega/\gamma)^2 = 0.71 H^2 - 281 \quad (H \text{ in kOe}),$$

$$(36) \quad \text{tak 3.: } (\omega/\gamma)^2 = 0.79 H^2 + 279 .$$

De getrokken lijnen in figuur 3 zijn op grond van deze aanpassingen getekend voor beide takken 2 en 3. Hierin is $\omega/\gamma = v/\delta$ met v de resonantiefrekventie in GHz en $\delta = 2.7992$ GHz/kOe.

Vergelijking van (33) met (19) en (34) met (21) laat zien dat in de Nagamiya-beschrijving geldt: $b_1 = d_1 = 1$ en dat (35) en (36) dus uitsluitend hiermee in overeenstemming gebracht kunnen worden als voor de g-waarde $g = 2\sqrt{0.71}$ respektievelijk $g = 2\sqrt{0.79}$ genomen wordt. Zoals in het bovenstaande duidelijk is gemaakt, is er echter geen reden om aan te nemen dat g zoveel afwijkt van de waarde $g=2$. Hieruit kan gekonkludeerd worden dat de theorie met isotrope exchange geen juiste beschrijving van deze metingen geeft. Ten overvloede staat in figuur 3 met gebroken lijnen het frekwentie-veld verloop van tak 2 en 3 volgens (19) en (20) getekend met $g=2$ en met de anisotropie parameter c_1 , waarvan de waarde uit de nulveld-resonantiefrekventie volgt:

$$(37) \quad c_1 = \left\{ (\omega/\gamma) \Big|_{H=0} \right\}^2 = 282 \text{ (kOe)}^2 .$$

De afwijking met de meetresultaten is evident. Aangezien invoering van een anisotrope exchange toelaat dat $b_1 \neq d_1 \neq 1$ proberen we de elementen van de tensoren A' en Γ' (22) te berekenen. Substitutie: $P = A' + \Gamma'$ en $Q = A' - \Gamma'$ en veronderstel voor de elementen van de tensor P:

$$(38) \quad \xi = 1 + \frac{1}{2} \frac{P_x}{A} \quad \eta = 1 + \frac{1}{2} \frac{P_y}{A} \quad \zeta = 1 + \frac{1}{2} \frac{P_z}{A} .$$

Voor de susceptibiliteiten χ_{\downarrow} van beide takken 2 en 3 nemen we:

$$(39) \quad \chi_{\downarrow} = 1/(A + \frac{1}{2} P_x) \text{ voor tak 2.,} \quad \chi_{\downarrow} = 1/(A + \frac{1}{2} P_y) \text{ voor tak 3.}$$

Vergelijking van (30) met (33) en van (31) met (34) levert:

$$(39) \quad \left\{1 + \frac{1}{2}(P_z - P_x)\chi_{\downarrow}\right\} \left\{1 + \frac{1}{2}(P_y - P_x)\chi_{\downarrow}\right\} = b_1 \quad \text{en}$$

$$\left\{1 + \frac{1}{2}(P_x - P_y)\chi'_{\downarrow}\right\} \left\{1 + \frac{1}{2}(P_z - P_y)\chi'_{\downarrow}\right\} = d_1 .$$

Samen met de eis dat $\text{Sp}(P) = 0$ levert substitutie van ξ , η , en ζ drie vergelijkingen op in deze grootheden:

$$(40) \quad \eta\zeta = b_1\xi^2, \quad \xi\zeta = d_1\eta^2, \quad \xi + \eta + \zeta = 3.$$

Dit niet-lineaire stelsel is exakt oplosbaar en levert voor de diagonaal-komponenten van P:

$$P_x = 0.22 \text{ A}, \quad P_y = 0.14 \text{ A}, \quad P_z = -0.36 \text{ A}.$$

Voor het berekenen van de elementen van tensor Q is het nodig tak 1 nader te bekijken. In de $T \rightarrow 0$ limiet nadert χ_{\downarrow} ook naar nul en is (32) te schrijven als een lineair verband van twee variabelen $\{H^2 + (\omega/\gamma)^2\}$ respektievelijk $\{H^2 - (\omega/\gamma)^2\}^2$. Een kleinste kwadraten aanpassing levert een optimale fit met - vertaald naar de Nagamiya-theorie met isotrope exchange - een g-waarde van $g = 1.71$ en anisotropie konstanten $c_1 = 384 \text{ (kOe)}^2$ en $c_2 = 3320 \text{ (kOe)}^2$. Met deze parameters is de getrokken tak 1 getekend in figuur 3. Ook de metingen van deze tak blijken met de aanname $g=2$ in het geval van isotrope exchange niet met de theorie in overeenstemming: zie de gebroken lijn in figuur 3 die getekend is met $g=2$, $\gamma=1$, $c_1=282 \text{ (kOe)}^2$ uit (37) en $c_2=3320 \text{ (kOe)}^2$. Vergelijking van determinant (14) met (27) levert de eerste vergelijking in Q_x , Q_y en Q_z op:

$$(41) \quad (Q_x - Q_z)/(Q_x - Q_y) \hat{=} K_2/K_1 = c_2/c_1 = 8.66 .$$

Een tweede vergelijking levert (36), in de parameters als in (31) uitgedrukt:

$$(42) \quad 2(Q_x - Q_y) \left\{A + \frac{1}{2}(P_z + Q_x)\right\} M_o^2 = 279.$$

Hiervoor moet echter de grootheid $M_o A$ bekend zijn. Uit susceptibiliteitsmetingen van Buys et al. (ref. 6) volgt $\chi_{\downarrow}' = 13.10^{-3} \text{ emu/mol}$ waarmee de exchange konstante A berekend wordt. χ_{\downarrow}' kan hierin als volgt uitgedrukt worden: $\chi_{\downarrow}' = 1/(A + \frac{1}{2}P_y)$. De subroostermagnetisatie M_o is te berekenen uit het magnetisch moment $|\underline{\mu}|$: $M_o = \frac{1}{2}N|\underline{\mu}|$ waarin N het getal van Avogadro. Voor dit magnetisch moment is de waarde gebruikt die uit NMR-metingen volgt (ref. 6). Het is echter de vraag of - gezien het geheel andere frekwentiegebied waarin AFMR zich afspeelt - dit korrekt is. Het alternatief is $|\underline{\mu}| = 5 \mu_b$, aangezien $S = \frac{5}{2}$. Gegeven het feit dat $Q_i \ll P_i$ ($i=x, y, z$) heeft de keuze van $|\underline{\mu}|$ nauwelijks invloed op de bepaling van de tensorkomponenten.

Tezamen leveren deze gegevens op: $M_0 A \approx 800 \text{ kOe}$.

De derde vergelijking komt voort uit de eis dat $\text{Sp}(Q) = 0$, en uit de aldus verkregen vergelijkingen volgt voor de diagonaal elementen van Q :

$$Q_x = 1 \cdot 10^{-3} \text{ A}, \quad Q_y = 8 \cdot 10^{-4} \text{ A}, \quad Q_z = -2 \cdot 10^{-3} \text{ A},$$

waarmee voor de anisotrope moleculaire veldtenstoren A' en Γ' gevonden wordt:

$$A'_x \approx \Gamma'_x = 0.11 \text{ A}, \quad A'_y \approx \Gamma'_y = 0.07 \text{ A} \quad \text{en} \quad A'_z \approx \Gamma'_z = -0.18 \text{ A}$$

§ 7. Diskussie.

In figuur 3 is te zien dat de Nagamiya-theorie met isotrope exchange geen overeenstemming geeft met de meetresultaten onder aanname van een isotrope g -waarde voor DMMC. Voor de takken 2 en 3 is het niet mogelijk met alleen de parameter c_1 metingen en Nagamiya-theorie met elkaar in overeenstemming te brengen. In tak 1 kunnen echter twee anisotrope parameters gevariëerd worden. Het blijkt dat ook hiermee geen overeenstemming te krijgen is, ook niet als de temperatuurparameter α meegevariëerd wordt. Het anisotroop maken van de molekulare veldtensoren A en Γ blijkt een zeer goede beschrijving van de metingen op het gehele veld- en frekwentiegebied mogelijk te maken. Toch moet de aldus verkregen overeenkomst met de nodige scepsis bekeken worden. In de eerste plaats geeft Date-aanpak door de mogelijkheid van het variëren van vier anisotropie-parameters al gauw een betere overeenstemming dan de theorie van Nagamiya. Tevens zij vermeld dat Date zijn theorie toepast op een Co-verbinding, evenals van Vlimmeren (ref. 8). Het Co^{2+} -ion heeft een anisotrope g -tensor en het lijkt daarom voor de hand liggend een anisotroop molekulair veld te introduceren. Mn bezit echter een nagenoeg isotrope g -tensor, zodat het bestaan van een anisotroop deel van de molekulare veldtensoren verklaard moet worden uit magnetische dipool-dipool interacties en single-ion anisotropie (ref. 11 en 12). De resultaten van dit onderzoek geven - bij geldigheid van Date's theorie - een anisotropie in de veldtensor A' te zien van ca. 10 - 15% ten opzichte van de isotrope grootte A . Deze relatief grote anisotropie is niet in overeenstemming met dipoolveldberekeningen van Buys et al. (ref. 6), die laten zien dat dipool-dipool interacties aanleiding geven tot een anisotropie veld H_a van hooguit ca. 400 Oe. Voor het exchange veld geldt dan $H_e \approx 430$ kOe, zodat H_a veel te klein is ten opzichte van H_e om de relatief grote A' te verklaren. Mede gezien dit feit kan men zich ten eerste afvragen of Date's theorie op dergelijke eendimensionale verbindingen van toepassing is. Zowel Date als Nagamiya werken in een mean-field benadering, terwijl de geldigheid van een dergelijke benadering twijfelachtig is in ketensystemen; zie bijvoorbeeld de foutieve beschrijving van het verloop van fase-diagrammen van pseudo eendimensionale verbindingen in mean-field achtige modellen (ref. 13).

In het kader van dit onderzoek is ook een poging gedaan om Date's theorie toe te passen op andere pseudo eendimensionale mangaan-systemen. Magariño et al. beschrijven een AFMR experiment aan $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$ (TMMC) waarbij met gebruikmaking van de Nagamiya-theorie een onbekend intern veld nodig lijkt om de metingen bij hoge veld- en frekwentie waarden te verklaren (ref. 9). Aanname

van de geldigheid van de Date theorie maakt dit veld overbodig en beschrijft de meting met anisotrope moleculaire veldtensoren. Hijmans et al. rapporteert AFMR aan $\alpha\text{-RbMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ref. 10). De Nagamiya theorie levert slechts een matige overeenkomst met de meting op, terwijl ook in dit geval introductie van A' en Γ' de overeenkomst aanzienlijk verbetert.

Konkluderend kan worden opgemerkt dat Date's theorie ter beschrijving van het veldafhankelijke gedrag van antiferromagnetische resonantie-frekwenties een goede beschrijving van de metingen mogelijk maakt, hoewel het fysisch gezien volstrekt onduidelijk is waardoor de gevonden anisotropie in de moleculaire veldtensoren van Mn veroorzaakt wordt. Gezien deze merkwaardige resultaten in DMMC (en TMMC) verdient het aanbeveling in ook andere eendimensionale systemen AFMR te doen om te onderzoeken of de afwijkingen in de isotrope theorie systematisch zijn.

Referenties behorende bij Hoofdstuk II.

- (1) Kittel, Phys. Rev. 82, 565, (1951).
- (2) Nagamiya, Yosida en Kubo, Adv. Phys. 4, (1955).
- (3) Date, Journ. phys. soc. of Japan 16, 1337, (1961).
- (4) Takeda, Schouten, Kopinga en de Jonge, Phys. Rev. B 17, 1285, (1978).
- (5) Caputo en Willett, Phys. Rev. B 13, 3956, (1976).
- (6) Buys, v. Workum en de Jonge, Journ. Chem. Phys. 70, 1811, (1979).
- (7) Hageman, "Een opstelling voor AFMR metingen", afstudeerverslag, Eindhoven, 17, (1976).
- (8) v. Vlimmeren, "Magnetische susceptibiliteitsmetingen aan $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", afstudeerverslag, Eindhoven, (1975).
- (9) Magariño, Tuchendler en Renard, Solid State Comm. 26, 721, (1978).
- (10) Hijmans en de Jonge, Phys. Lett. 43A, 441, (1973).
- (11) Yamamoto, Iio en Nagata, Journ. phys. soc. of Japan 49, 1756, (1980)
- (12) Edgar, Siegel en Urban, Journ. of phys. C 13, 6649, (1980).
- (13) Boersma, proefschrift, Eindhoven, (1981).

Appendix: Het berekenen van de matrixelementen " $\langle \pm j | H_z | \pm k \rangle$ "

$$H_{Zeeman} = H_{zz}^2 + H_{zx}^2 + H_{xz}^2 + H_{zz}^2 = -\mu_b \sum_i [g_{zx} S_i^x H_x + g_{zx} S_i^z H_x + g_{xz} S_i^z H_z + g_{zz} S_i^z H_z]$$

Voor de storing H_{HF} // z ($a \text{ an}$) geldt: $H_x = 0$; $H_z = H_{HF}$ $\Rightarrow H_z = -\mu_b H_{HF} \sum_i [g_{zx} S_i^x + g_{zz} S_i^z]$

Matrixelementen: $\begin{cases} \sum [g_{zx} S_i^x |\pm i\rangle] = (g_{zx}/2) [\langle i+1 | -\langle i+1 \rangle - \langle i-1 | + \langle i-1 \rangle] \text{ en } -\sum g_{zz} S_i^z |\pm i\rangle = 0 \text{ als } i \text{ even;} \\ \sum [g_{zx} S_i^x |\pm i\rangle] = (g_{zx}/2) [\langle i+1 | + \langle i-1 \rangle \pm \langle i-1 | \pm \langle i-1 \rangle] \text{ en } -\sum g_{zz} S_i^z |\pm i\rangle = \mp g_{zz} |\pm i\rangle \text{ als } i \text{ oneven} \end{cases}$

$$\begin{aligned} |j\rangle &= \sum_{i=1}^{N/2} [\alpha_{ui-3,j} |2i-1\rangle + \alpha_{ui-2,j} |-(2i-1)\rangle + \alpha_{ui-1,j} |2i\rangle + \alpha_{ui,j} |-(2i)\rangle] ; \text{ bereken vervolgens } H_z |j\rangle \\ -\sum_i (g_{zx} S_i^x + g_{zz} S_i^z) |j\rangle &= \sum_{i=1}^{N/2} (\alpha_{ui-3,j} |2i-1\rangle + \alpha_{ui-2,j} |-(2i-1)\rangle + \alpha_{ui-1,j} |2i\rangle + \alpha_{ui,j} |-(2i)\rangle) \\ &= \frac{1}{2} g_{zx} \sum_{i=1}^{N/2} [\alpha_{ui-3,j} (-|2i-1\rangle - |2i-1\rangle + |2i-2\rangle + |-(2i-2)\rangle) + \alpha_{ui-2,j} (|2i\rangle + |-(2i)\rangle - |2i-2\rangle - |-(2i-2)\rangle) + \\ &\quad \alpha_{ui-1,j} (|2i+1\rangle - |-(2i+1)\rangle - |2i-1\rangle + |-(2i-1)\rangle) + \alpha_{ui,j} (|2i+1\rangle - |-(2i+1)\rangle - |2i-1\rangle + |-(2i-1)\rangle)] + g_{zz} \sum_{i=1}^{N/2} [\alpha_{ui-3,j} |2i-1\rangle + \alpha_{ui-2,j} |-(2i-1)\rangle] \\ &= \sum_{i=1}^{N/2} \left\{ \frac{1}{2} g_{zx} [(\alpha_{ui-3,j} - \alpha_{ui-2,j})(-|2i-1\rangle - |2i-1\rangle + |2i-2\rangle + |-(2i-2)\rangle) + (\alpha_{ui-1,j} + \alpha_{ui,j})(|2i+1\rangle - |-(2i+1)\rangle - |2i-1\rangle + |-(2i-1)\rangle)] \right. \\ &\quad \left. - g_{zz} [\alpha_{ui-3,j} |2i-1\rangle - \alpha_{ui-2,j} |-(2i-1)\rangle] \right\} \end{aligned}$$

Bovenstaande som wordt inwendig vermenigvuldigd met: " $\langle k | = \sum_{i=1}^{N/2} [\alpha_{ui-3,k} \langle 2i-1 | + \alpha_{ui-2,k} \langle -(2i-1) | + \alpha_{ui-1,k} \langle 2i | + \alpha_{ui,k} \langle -(2i) |$ "

Dit levert de volgende uitdrukking:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{i'=1}^{N/2} \left\{ \frac{1}{2} g_{zx} [\alpha_{ui-3,k} (\alpha_{ui-3,j} - \alpha_{ui-2,j}) (\langle -2i-1 | 2i' \rangle - \langle 2i-1 | -2i' \rangle + \langle 2i-1 | 2i'-2 \rangle + \langle 2i-1 | -(2i'-2) \rangle) + \right. \\ \left. \alpha_{ui-3,k} (\alpha_{ui-1,j} + \alpha_{ui,j}) (\langle 2i-1 | 2i'+1 \rangle - \langle 2i-1 | -(2i'+1) \rangle - \langle 2i-1 | 2i'-1 \rangle + \langle 2i-1 | -(2i'-1) \rangle)] \right. \\ \left. - g_{zz} [\alpha_{ui-3,k} \alpha_{ui-3,j} \langle 2i-1 | 2i'-1 \rangle - \alpha_{ui-3,k} \alpha_{ui-2,j} \langle 2i-1 | -(2i'-1) \rangle] \right. \\ \left. + \frac{1}{2} g_{zx} [\alpha_{ui-2,k} (\alpha_{ui-3,j} - \alpha_{ui-2,j}) (\langle -(2i-1) | 2i' \rangle - \langle -(2i-1) | -2i' \rangle + \langle -(2i-1) | 2i'-2 \rangle + \langle -(2i-1) | -(2i'-2) \rangle) + \right. \\ \left. \alpha_{ui-2,k} (\alpha_{ui-1,j} + \alpha_{ui,j}) (\langle -(2i-1) | 2i'+1 \rangle - \langle -(2i-1) | -(2i'+1) \rangle - \langle -(2i-1) | 2i'-1 \rangle + \langle -(2i-1) | -(2i'-1) \rangle)] \right. \\ \left. - g_{zz} [\alpha_{ui-2,k} \alpha_{ui-3,j} \langle -(2i-1) | 2i'-1 \rangle - \alpha_{ui-2,k} \alpha_{ui-2,j} \langle -(2i-1) | -(2i'-1) \rangle] \right. \\ \left. + \frac{1}{2} g_{zx} [\alpha_{ui-1,k} (\alpha_{ui-3,j} - \alpha_{ui-2,j}) (\langle 2i | 2i' \rangle - \langle 2i | -2i' \rangle + \langle 2i | 2i'-2 \rangle + \langle 2i | -(2i'-2) \rangle) + \right. \\ \left. \alpha_{ui-1,k} (\alpha_{ui-1,j} + \alpha_{ui,j}) (\langle 2i | 2i'+1 \rangle - \langle 2i | -(2i'+1) \rangle - \langle 2i | 2i'-1 \rangle + \langle 2i | -(2i'-1) \rangle)] \right. \\ \left. - g_{zz} [\alpha_{ui-1,k} \alpha_{ui-3,j} \langle 2i | 2i'-1 \rangle - \alpha_{ui-1,k} \alpha_{ui-2,j} \langle 2i | -(2i'-1) \rangle] \right. \\ \left. + \frac{1}{2} g_{zx} [\alpha_{ui,k} (\alpha_{ui-3,j} - \alpha_{ui-2,j}) (\langle -2i | 2i' \rangle - \langle -2i | -2i' \rangle + \langle -2i | 2i'-2 \rangle + \langle -2i | -(2i'-2) \rangle) + \right. \\ \left. \alpha_{ui,k} (\alpha_{ui-1,j} + \alpha_{ui,j}) (\langle -2i | 2i'+1 \rangle - \langle -2i | -(2i'+1) \rangle - \langle -2i | 2i'-1 \rangle + \langle -2i | -(2i'-1) \rangle)] \right. \\ \left. - g_{zz} [\alpha_{ui,k} \alpha_{ui-3,j} \langle -2i | 2i'-1 \rangle - \alpha_{ui,k} \alpha_{ui-2,j} \langle -2i | -(2i'-1) \rangle] \right\}. \end{aligned}$$

Inproducten waarvan teken van bra en ket verschillen verdwijnen

Inproducten van het type $\langle \text{oneven} | \text{even} \rangle$ en $\langle \text{even} | \text{oneven} \rangle$ verdwijnen;

$$\left. \begin{array}{l} \langle i | i' \rangle = \delta_{i,i'} \end{array} \right\}$$

Resteert:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{i'=1}^{N/2} \left\{ \frac{1}{2} g_{zx} [\alpha_{ui-3,k} (\alpha_{ui-1,j} + \alpha_{ui,j}) (\langle 2i-1 | 2i'+1 \rangle - \langle 2i-1 | 2i'-1 \rangle) - g_{zz} \alpha_{ui-3,k} \alpha_{ui-3,j} \langle 2i-1 | 2i'-1 \rangle \right. \\ \left. + \frac{1}{2} g_{zx} [\alpha_{ui-2,k} (\alpha_{ui-1,j} + \alpha_{ui,j}) (\langle -(2i-1) | -2i'+1 \rangle + \langle -(2i-1) | -(2i'-1) \rangle)] + g_{zz} \alpha_{ui-2,k} \alpha_{ui-2,j} \langle -(2i-1) | -(2i'-1) \rangle \right. \\ \left. + \frac{1}{2} g_{zx} [\alpha_{ui-1,k} (\alpha_{ui-3,j} - \alpha_{ui-2,j}) (\langle 2i | 2i' \rangle + \langle 2i | 2i'-2 \rangle)] \right. \\ \left. + \frac{1}{2} g_{zx} [\alpha_{ui,k} (\alpha_{ui-3,j} - \alpha_{ui-2,j}) (\langle -2i | -2i' \rangle + \langle -2i | -(2i'-2) \rangle)] \right\} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{i'=1}^{N/2} \left\{ \frac{1}{2} g_{zx} [\alpha_{ui-3,k} (\alpha_{ui-1,j} + \alpha_{ui,j}) (\delta_{i,i'+1} - \delta_{i,i'}) + \alpha_{ui-2,k} (\alpha_{ui-1,j} + \alpha_{ui,j}) (-\delta_{i,i'+1} + \delta_{i,i'}) + \right. \\ \left. \alpha_{ui-1,k} (\alpha_{ui-3,j} - \alpha_{ui-2,j}) (\delta_{i,i'} + \delta_{i,i'+1}) + \alpha_{ui,k} (\alpha_{ui-3,j} - \alpha_{ui-2,j}) (-\delta_{i,i'} + \delta_{i,i'+1}) \right. \\ \left. - g_{zz} [\alpha_{ui-3,k} \alpha_{ui-3,j} \delta_{i,i'} - \alpha_{ui-2,k} \alpha_{ui-2,j} \delta_{i,i'}] \right\} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N/2} \left\{ \frac{1}{2} g_{zx} [\alpha_{ui+1,k} (\alpha_{ui-1,j} + \alpha_{ui,j}) - \alpha_{ui-3,k} (\alpha_{ui-1,j} + \alpha_{ui,j}) - \alpha_{ui+2,k} (\alpha_{ui-1,j} + \alpha_{ui,j}) + \alpha_{ui-2,k} (\alpha_{ui-1,j} + \alpha_{ui,j}) \right. \\ \left. - \alpha_{ui-1,k} (\alpha_{ui-3,j} - \alpha_{ui-2,j}) + \alpha_{ui-5,k} (\alpha_{ui-3,j} - \alpha_{ui-2,j}) - \alpha_{ui,k} (\alpha_{ui-3,j} - \alpha_{ui-2,j}) + \alpha_{ui+4,k} (\alpha_{ui-3,j} - \alpha_{ui-2,j}) \right. \\ \left. - g_{zz} [\alpha_{ui-3,k} \alpha_{ui-3,j} - \alpha_{ui-2,k} \alpha_{ui-2,j}] \right\} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N/2} \left\{ \frac{1}{2} g_{zx} [\alpha_{ui+1,k} - \alpha_{ui-3,k} - \alpha_{ui+2,k} + \alpha_{ui-2,k}] (\alpha_{ui-1,j} + \alpha_{ui,j}) - (\alpha_{ui+1,k} - \alpha_{ui-5,k} + \alpha_{ui,k} - \alpha_{ui+4,k}) (\alpha_{ui-3,j} - \alpha_{ui-2,j}) \right. \\ \left. - g_{zz} [\alpha_{ui-3,k} \alpha_{ui-3,j} - \alpha_{ui-2,k} \alpha_{ui-2,j}] \right\} = \end{aligned}$$

$$M(k,j) = \sum_{i=1}^{N/2} \left\{ \frac{1}{2} g_{zx} [(\alpha_{ui-2,k} - \alpha_{ui-3,k} + c_i (\alpha_{ui+1,k} - \alpha_{ui+2,k})) (\alpha_{ui-1,j} + \alpha_{ui,j}) + (-\alpha_{ui+1,k} - \alpha_{ui,k} + d_i (\alpha_{ui-5,k} + \alpha_{ui+4,k})) (\alpha_{ui-3,j} - \alpha_{ui-2,j}) \right. \\ \left. - g_{zz} [\alpha_{ui-3,k} \alpha_{ui-3,j} - \alpha_{ui-2,k} \alpha_{ui-2,j}] \right\}; \quad c_i = 1 - \delta_{N/2,i} \quad d_i = 1 - \delta_{1,i}$$

Op deze plaats zou ik alle medewerkers van de groep van harte willen bedanken voor de plezierige samenwerking gedurende de tijd dat ik in de groep gewerkt heb.

Voor de tot stand koming van dit werkstuk dank ik met name Anton Phaff voor de tips die vaak erg nuttig bleken; Coen Swiiste voor het kritisch doorlezen van de manuscripten en last but not least Wim de Jonge himself die door zijn bezielende inspiratie misschien wel de belangrijkste zet tot het ingenieursschap gegeven heeft. Frans Boersma, Klaas Kopinga en Jos Schouten hadden altijd tijd als er moeilijkheden op numeriek gebied waren. Verder bedankt ik alle andere leden van de groep, is het niet voor dit werk, dan wel voor de gezelligheid die deze groep kenmerkt.

René.