

MASTER

Kernspin-rooster relaxatietijd metingen aan de (quasi) eendimensionale ferromagnetische systemen $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)\text{CuCl}_3$ en $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3)\text{CuBr}_3$

Ebersson, R.A.C.M.

Award date:
1985

[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

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Technische Hogeschool Eindhoven
Afdeling der Technische Natuurkunde
Vakgroep Vaste Stof

Kernspin-rooster relaxatietijd metingen
aan de (quasi) ééndimensionale
ferromagnetische systemen $(C_6H_{11}NH_3)CuCl_3$
en $(C_6H_{11}NH_3)CuBr_3$

R.A.C.M. Ebersson

Verslag van een afstudeerwerk, verricht in de
groep Magnetische ordeningsverschijnselen.
Afstudeerhoogleraar: Prof. Dr. Ir. W.J.M. de Jonge
Afstudeerbegeleider: Ir. A.M.C. Tinus

April 1985

SAMENVATTING

Het in dit verslag beschreven onderzoek betreft kernspin-rooster relaxatietijd (T_1) metingen aan twee uit ferromagnetische ketens opgebouwde quasi ééndimensionale systemen:

$(C_6H_{11}NH_3)CuBr_3$ en $(C_6H_{11}NH_3)CuCl_3$, kortweg CHAB en CHAC. Naast de resultaten van soortelijke warmte experimenten, zou dit onderzoek extra aanwijzingen kunnen geven voor het bestaan van solitonen in CHAB.

Voor de T_1 metingen wordt gebruik gemaakt van de pulsed NMR techniek (Nuclear Magnetic Resonance), in het temperatuurgebied van 1.3 tot 6.0 K, met uitwendige magneetvelden tot 70 kG gericht langs de kristallografische a-, b- en c-assen.

Van de metingen bij lage temperaturen en hoge magneetvelden ($\sqrt{B}/T \geq 0.6 \text{ kG}^{1/2}\text{K}^{-1}$) wordt de temperatuur en magneetveld afhankelijkheid goed beschreven met de lineaire magnontheorie (twee-magnon proces), zowel voor CHAB als voor CHAC. Deze berekeningen liggen echter een factor 2 à 3 voor CHAB en 3 à 5 voor CHAC te hoog, afhankelijk van het beschouwde proton.

Voor CHAB, met het magneetveld evenwijdig aan de kristallografische c-as, is geprobeerd de afwijkingen bij hoge temperaturen en lage magneetvelden te verklaren met het drie-magnon proces en/of niet-lineaire solitonen.

Beide leveren inderdaad een dominerende bijdrage in dit temperatuur en magneetveld gebied, waardoor de overeenkomst tussen theorie en experiment beter wordt. De bijdrage van solitonen is echter zoveel kleiner dan de bijdrage van het drie-magnon proces, dat conclusies omtrent het bestaan van solitonen in de ketens van CHAB niet mogelijk zijn.

INHOUDSOPGAVE

		blz.
HOOFDSTUK 1	INLEIDING	1
HOOFDSTUK 2	DE KERNSPIN-ROOSTER RELAXATIETIJD	3
2.1.	Inleiding	3
2.2.	Relaxatie in een ensemble van protonen, gekoppeld aan een reservoir	3
2.3.	Kernspin-rooster relaxatie in een magnetische isolator	6
2.4.	De samenhang tussen de kernspin-rooster relaxatietijd en de dynamische vormfactoren	10
HOOFDSTUK 3	DE SPIN-ECHO METINGEN	12
3.1.	Inleiding	12
3.2.	Pulsed NMR	12
3.3.	De experimentele omstandigheden	16
HOOFDSTUK 4	KRISTALLOGRAFISCHE EN MAGNETISCHE EIGENSCHAPPEN VAN CHAC EN CHAB	19
4.1.	Inleiding	19
4.2.	De kristalstructuur van CHAC en CHAB	19
4.3.	Magnetische eigenschappen van CHAC en CHAB	20
4.4.	Conclusies	23
HOOFDSTUK 5	KERNSPIN-ROOSTER RELAXATIE DOOR MAGNONEN	24
5.1.	Inleiding	24
5.2.	De lineaire magnontheorie	25
5.3.	De kernspin-rooster relaxatietijd	29
5.3.1.	De kernspin-rooster relaxatietijd in CHAC en CHAB	32
5.4.	Het drie-magnon proces	33

HOOFDSTUK 6	KERNSPIN-ROOSTER RELAXATIE DOOR SOLITONEN	36
6.1.	Het sine-Gordon model	36
6.2.	De solitonbijdrage tot de kernspin- rooster relaxatietijd	40
HOOFDSTUK 7	RESULTATEN VAN KERNSPIN-ROOSTER RELAXATIETIJD METINGEN AAN CHAC EN CHAB	42
7.1.	Inleiding	42
7.2.	De T_1 meting	42
7.3.	Interpretatie op basis van de lineaire magnontheorie	50
7.4.	De bijdrage van het drie-magnon proces en van solitonen tot T_1 in CHAB met B//c-as	58
7.5.	Conclusies	67
REFERENTIES		69

HOOFDSTUK 1 INLEIDING

De laatste jaren staan de dynamische en de statische eigenschappen van ééndimensionale magnetische systemen, zowel theoretisch als experimenteel, sterk in de belangstelling. Hiervoor zijn enkele redenen aan te geven. Zo is de fysica van ééndimensionale veel-deeltjes systemen relatief eenvoudig theoretisch te beschrijven. Daarnaast is het de laatste jaren chemisch mogelijk kristallen te maken, welke zeer goede benaderingen zijn van ééndimensionale magnetische systemen. Tevens hebben deze systemen specifieke eigenschappen, die we in systemen met een hogere dimensie niet tegenkomen.

De dynamica van magnetische systemen bij lage temperaturen wordt vaak geïnterpreteerd op basis van magnonen: collectieve excitaties van de magnetische momenten rond hun grondtoestand. Deze aanpak, waarbij alleen lineaire effecten worden beschouwd, is met name in het geval van ééndimensionale systemen nogal onvolledig.

Een beschouwing van niet-lineaire effecten werd mogelijk toen Mikeska in 1978 aantoonde dat de bewegingsvergelijking van bepaalde ééndimensionale magnetische systemen, onder zekere voorwaarden (waaronder de klassieke limiet), getransformeerd kan worden naar de sine-Gordon vergelijking. Deze vergelijking bevat naast de lineaire collectieve magnonen ook niet-lineaire gelocaliseerde spinexcitaties (solitonen) als oplossing. Sindsdien zijn sterke aanwijzingen gevonden voor de aanwezigheid van solitonen in het ferromagnetische $S=1$ systeem CsNiF_3 en in het anti-ferromagnetische $S=5/2$ systeem TMMC met neutronenverstrooiings experimenten, kernspin-rooster relaxatietijd metingen en soortelijke warmte metingen.

Tot op heden zijn er weinig experimentele gegevens over quantumketens ($S=1/2$) bekend. In dit verslag worden uitgebreide kernspin-rooster relaxatietijd metingen aan het ferromagnetische $S=1/2$ systeem $(\text{C}_{6\text{H}_{11}\text{NH}_3})\text{CuBr}_3$ (CHAB) en het hieraan

isomorfe CHAC (met Cl_3 in plaats van Br_3) beschreven. De resultaten hiervan worden in eerste instantie geïnterpreteerd op basis van magnonen. Ten gevolge van de anisotropie in de magnetische interactie tussen de spins in de ketens, lijkt het ene systeem (CHAB, easy-plane anisotropie) wel, en het andere (CHAC, orthorombische anisotropie) niet te voldoen aan de voorwaarden voor sine-Gordon solitonen.

In 1984 publiceerden Kopinga et al. resultaten van soortelijke warmte metingen en beperkte kernspin-rooster relaxatietijd metingen aan CHAB, welke aanwijzingen leken te bevatten voor de aanwezigheid van solitonen. De in dit verslag beschreven metingen aan CHAB worden derhalve ook geïnterpreteerd op basis van het sine-Gordon model. Er wordt onderzocht of de resultaten hiervan, en van een vergelijking van de metingen aan CHAB en aan CHAC een ondersteuning kunnen vormen voor het vermoeden van de aanwezigheid van solitonen in CHAB.

Het verslag is als volgt ingedeeld:

Hoofdstuk 2 geeft de relatie tussen de kernspin-rooster relaxatietijd en de excitaties in de magnetische ketens (het electronspinsysteem). Tevens worden de interacties tussen de kernspins en het electronspinsysteem behandeld.

Hoofdstuk 3 beschrijft de meetmethode en de opstelling. In hoofdstuk 4 worden de kristalstructuur en enkele magnetische eigenschappen van CHAB en CHAC behandeld.

De hoofdstukken 5 en 6 bevatten een uiteenzetting van respectievelijk de magnontheorie en het sine-Gordon model. Daarnaast wordt de relatie tussen de kernspin-rooster relaxatietijd en deze excitaties uitgewerkt.

De uiteindelijke resultaten worden uitgebreid weergegeven in hoofdstuk 7. De resultaten worden geïnterpreteerd op basis van zowel magnonen als solitonen. Het hoofdstuk wordt afgesloten met enkele conclusies omtrent de dynamica van de magnetische ketens in CHAB en in CHAC, voor zover deze met kernspin-rooster relaxatietijd metingen te onderzoeken is.

HOOFDSTUK 2 DE KERNSPIN-ROOSTER RELAXATIETIJD

2.1. Inleiding

In dit hoofdstuk wordt een uitdrukking afgeleid voor de kernspin-rooster relaxatietijd T_1 van een proton kernspin ($I=1/2$), welke door middel van een dipolaire interactie gekoppeld is met een electronspinsysteem bestaande uit onafhankelijke ketens van electronspins.

De indeling van dit hoofdstuk is als volgt:

In eerste instantie behandelen we een kernspinsysteem, gekoppeld aan een reservoir. Vervolgens wordt het electronspinsysteem als reservoir geïntroduceerd. Uiteindelijk wordt de kernspin-rooster relaxatietijd uitgedrukt in de dynamische vormfactoren (DFF's).

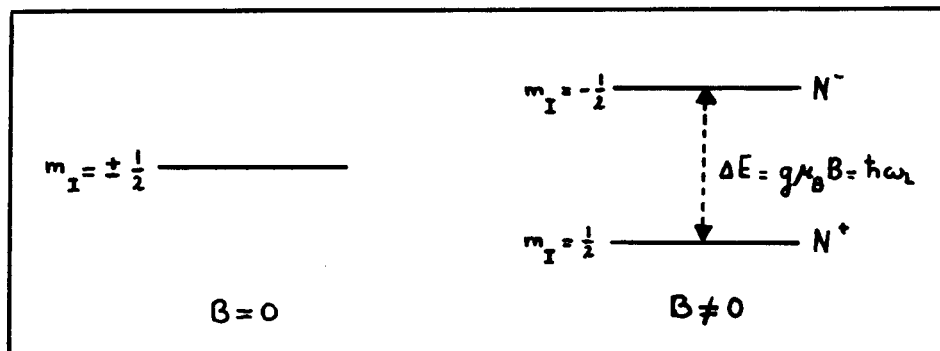
2.2. Relaxatie in een ensemble van protonen, gekoppeld aan een reservoir

We beschouwen een paramagnetisch gas van kernspins (de kleine dipolaire interactie tussen kernspins onderling wordt verwaarloosd) met $I=1/2$ in een magneetveld. Dit systeem kan beschreven worden met de Hamiltoniaan:

$$\mathcal{H}_{ks} = \sum_i g \mu_z \vec{B} \vec{I} \quad (2.2.1)$$

waarin g : de Landé factor
 μ_z : het kernmagneton.

De kernspins kunnen zich in twee verschillende toestanden bevinden, gekarakteriseerd door de quantumgetallen $m_I=+1/2$ en $m_I=-1/2$, welke in nulveld ontaard zijn. In een magneetveld wordt deze ontaarding opgeheven ten gevolge van de interactie van de kernspins met het veld.



Figuur 2.2.1.

De energieniveaus van een kernspinsysteem met $I = \frac{1}{2}$

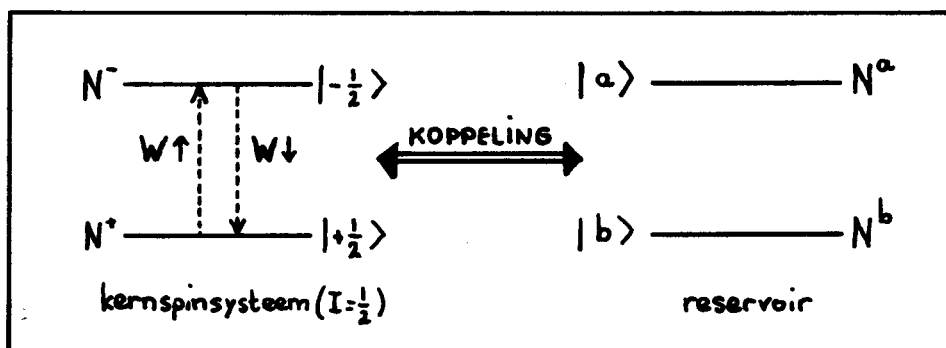
Door de koppeling met een reservoir stelt zich in het kernspinsysteem een thermodynamisch evenwicht in, waarbij het verschil in bezettingsgraad van de twee toestanden gegeven wordt door de bekende Boltzmann-verdeling:

$$\frac{N_0^-}{N_0^+} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.2.2)$$

waarin N_0^- : aantal kernspins in toestand $m_I = -\frac{1}{2}$

N_0^+ : aantal kernspins in toestand $m_I = +\frac{1}{2}$.

Door vanuit nulveld momentaan een magneetveld aan te leggen, verstoren we het thermodynamisch evenwicht. Er stelt zich een nieuw evenwicht in, aangezien het kernspinsysteem energie uit kan wisselen met een reservoir (zie figuur 2.2.2.).



Figuur 2.2.2.

Schematische weergave van het totale systeem

In deze figuur zijn $W\uparrow$ en $W\downarrow$ de overgangswaarschijnlijkheden voor de overgangen in het kernspinsysteem. Het verband tussen deze overgangswaarschijnlijkheden en toestanden in het reservoir is met behulp van het volgende voorbeeld eenvoudig in te zien. We beschouwen de koppeling tussen de twee systemen als een storing en definiëren vier toestanden (zie figuur 2.2.2.). Tengevolge van de storing kunnen overgangen optreden tussen deze toestanden. Op grond van energiebehoud is het duidelijk dat er maar twee overgangen mogelijk zijn, te weten $|-\frac{1}{2}b\rangle \rightarrow |+\frac{1}{2}a\rangle$ en $|+\frac{1}{2}a\rangle \rightarrow |-\frac{1}{2}b\rangle$. Er geldt dan [1]:

$$W\uparrow = N^a W(+\frac{1}{2}a \rightarrow -\frac{1}{2}b) \quad (2.2.3.a)$$

$$W\downarrow = N^b W(-\frac{1}{2}b \rightarrow +\frac{1}{2}a). \quad (2.2.3.b)$$

Hieruit blijkt dat het reservoir en de koppeling bepalend zijn voor het $W\uparrow$ en $W\downarrow$.

Met behulp van $W\uparrow$ en $W\downarrow$ kunnen de bewegingsvergelijkingen voor de bezettingsgraden van de toestanden in het kernspinsysteem opgesteld worden:

$$\frac{dN^+}{dt} = N^- W\downarrow - N^+ W\uparrow \quad (2.2.4.a)$$

$$\frac{dN^-}{dt} = N^+ W\uparrow - N^- W\downarrow. \quad (2.2.4.b)$$

Door definitie van enkele variabelen, namelijk

$$n = N^+ - N^- \quad (2.2.5.a)$$

$$n_0 = N_0^+ - N_0^- \quad (2.2.5.b)$$

$$T_1 = (W\uparrow + W\downarrow)^{-1}. \quad (2.2.5.c)$$

leiden de bewegingsvergelijkingen tot de oplossing [1]

$$n(t) = n_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right) \quad (2.2.6)$$

waarbij is aangenomen dat $n(t=0)=0$.

De kernspin-rooster relaxatietijd T_1 is de karakteristieke tijd waarin het kernspinsysteem naar het nieuwe thermodynamische evenwicht relaxeert. Deze tijd, $T_1 = (W_{\uparrow} + W_{\downarrow})^{-1}$, wordt bepaald door eigenschappen van het reservoir en de koppeling tussen reservoir en kernspinsysteem.

Aangezien de magnetisatie van het kernspinsysteem evenredig is met n , geldt hiervoor eenzelfde vergelijking:

$$M(t) = M_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right) \quad (2.2.7)$$

In het volgende hoofdstuk wordt aangegeven hoe de kernspinmagnetisatie gemeten wordt tijdens het relaxatieproces, zodat T_1 te bepalen is.

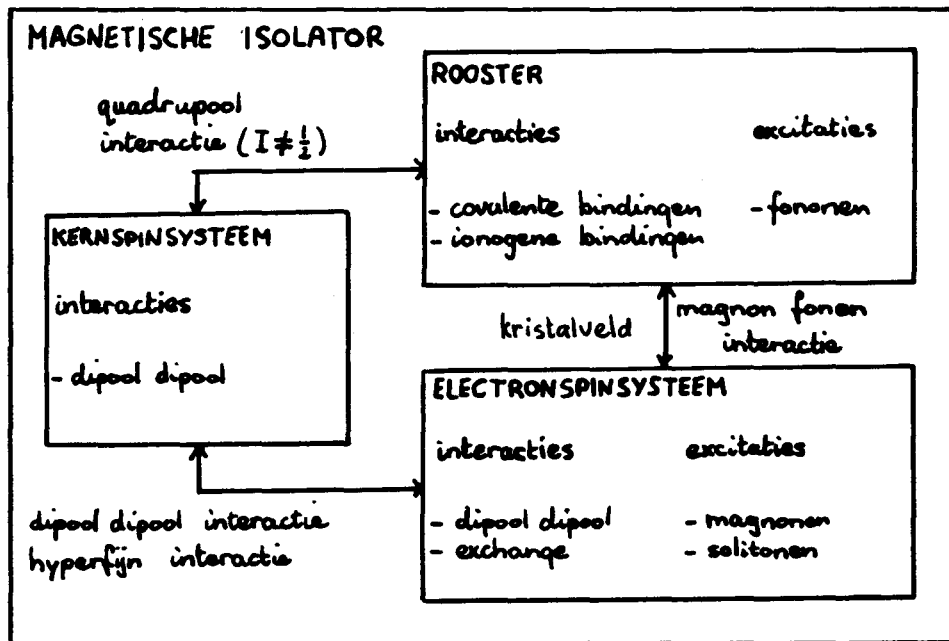
2.3. Kernspin-rooster relaxatie in een magnetische isolator

We introduceren nu de kernspin-rooster relaxatie in een meer gecompliceerd systeem, de magnetische isolator. Aangezien deze bestaat uit kernen, ionen en atomen, gelocaliseerd op goed gedefinieerde posities in het rooster, kunnen we drie subsystemen onderscheiden:

1. het rooster: atomen en ionen die het rooster vormen;
2. het electronspinsysteem: de momenten (spins) van atomen met een niet complete subschil, resulterend in een impulsmoment;
3. het kernspinsysteem: de momenten van kernen met een resulterend impulsmoment I (voor H-kernen $I=1/2$).

De belangrijkste interacties tussen deze drie subsystemen zijn weergegeven in figuur 2.3.1..

Voor een kernspinsysteem met $I=1/2$ vormt het electronspinsysteem het in de vorige paragraaf geïntroduceerde reservoir.



Figuur 2.3.1.

Schema van de verschillende subsystemen en de onderlinge wisselwerking [2]

Het systeem van kernspins en electronspins kan formeel beschreven worden door:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ks} + \mathcal{H}_{es} + \mathcal{H}_{kop} \quad (2.3.1)$$

waarin $\mathcal{H}_{ks} = g\mu_I \sum \vec{B} \vec{I}$ het kernspinsysteem beschrijft

\mathcal{H}_{es} het electronspinsysteem en

\mathcal{H}_{kop} de onderlinge koppeling.

Voor de koppeling tussen het electronspinsysteem en een proton wordt een dipolaire interactie aangenomen, welke beschreven kan worden met de Hamiltoniaan:

$$\mathcal{H}_{dd} = \frac{\mu_0}{4\pi} g\mu_B \gamma_I \hbar \sum_L \left\{ \frac{\vec{I}_L \vec{S}_L}{R_L^3} - 3 \frac{(\vec{I}_L \vec{R}_L)(\vec{S}_L \vec{R}_L)}{R_L^5} \right\} \quad (2.3.2)$$

waarin g : de Landé factor

γ_I : de gyromagnetische verhouding voor kernspins,

voor protonen $\gamma_I/2\pi = 4.2576 \text{ MHz/kG}$

\vec{I}, \vec{S}_L : de kern- en electronspin

\vec{R}_L : de verschilvector tussen de posities van \vec{I} en \vec{S}_L

Wanneer we deze dipool-dipool interacties tussen kernspin en electronspins opvatten als een storing, dan kunnen we de toestanden van het totale systeem formeel karakteriseren door $| \pm \frac{1}{2}, \nu \rangle$, waarin ν staat voor alle quantumgetallen, die de toestanden van het electronspinsysteem karakteriseren. Met 1^e orde tijdsafhankelijke storingsrekening wordt de kans op een overgang gegeven door:

$$W(\pm \frac{1}{2}, \nu \rightarrow \mp \frac{1}{2}, \nu') \quad (2.3.3)$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \pm \frac{1}{2}, \nu | \mathcal{H}_{dd}(t) | \mp \frac{1}{2}, \nu' \rangle \langle \mp \frac{1}{2}, \nu' | \mathcal{H}_{dd}(0) | \pm \frac{1}{2}, \nu \rangle.$$

De overgangswaarschijnlijkheden $W \uparrow$ en $W \downarrow$ volgen uit deze vergelijking door thermische middeling: vermenigvuldigen met de bezettingsgraad van toestand $| \nu \rangle$, $(\frac{1}{z} \exp(-E_\nu/k_B T))$, en sommeren over ν en ν' :

$$W \uparrow = \sum_{\nu} \sum_{\nu'} W(+\frac{1}{2}, \nu \rightarrow -\frac{1}{2}, \nu') \frac{1}{z} \exp\left(-\frac{E_\nu}{k_B T}\right) \quad (2.3.4.a)$$

$$W \downarrow = \sum_{\nu} \sum_{\nu'} W(-\frac{1}{2}, \nu \rightarrow +\frac{1}{2}, \nu') \frac{1}{z} \exp\left(-\frac{E_\nu}{k_B T}\right) \quad (2.3.4.b)$$

waarin z : de toestandssom van het electronspin-systeem, gegeven door $\sum_{\nu} \exp\left(-\frac{E_\nu}{k_B T}\right)$.

Met de vergelijkingen 2.3.4. en de relatie $T_1^{-1} = W \uparrow + W \downarrow$ kan de volgende uitdrukking voor T_1^{-1} afgeleid worden [3]:

$$T_1^{-1} = \sum_{\alpha} \sum_{l} \sum_{l'} Z_{i,l,l'}^{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} dt (e^{i\omega_l t} + e^{-i\omega_l t}) \langle S_{i,l}^{\alpha}(t) S_{i,l'}^{\alpha}(0) \rangle \quad (2.3.5)$$

waarin α : x, y, z

l : aanduiding van de electronspins

$$Z_{i,l,l'}^{\alpha} = (N_0 g \mu_B \hbar / 32 \pi)^2 C_{i,l,l'}^{\alpha}$$

$C_{i,l}^{\alpha}$: constante, afhankelijk van de positie
en quantisatie-as richting, van de kern-
spin \vec{I} en de electronspins

ω_l : de Larmorfrequentie, gegeven door $\gamma_I B$

$\langle\langle S_l^{\alpha}(t) S_l^{\alpha}(0) \rangle\rangle$: de thermische verwachtings-
waarde van de tijdafhankelijke twee-spin
correlatiefunctie

Omdat $Z_{i,l,l}^{\alpha}$ afhangt van de positie van de kernspin, heeft elk proton in principe een andere relaxatietijd.

$\langle\langle S_1^{\alpha}(t) S_1^{\alpha}(0) \rangle\rangle$ wordt bepaald door de dynamica van het electronspinsysteem.

In het vervolg van dit hoofdstuk veronderstellen we dat het electronspinsysteem is opgebouwd uit ketens van electronspins. Bovendien nemen we aan dat twee electronspins, behorende tot twee verschillende ketens, geen onderlinge interactie hebben (dat wil zeggen de interketen interactie $J'=0$). In dat geval geldt $\langle\langle S_1^{\alpha}(t) S_1^{\alpha}(0) \rangle\rangle = 0$ als \vec{S}_1 en \vec{S}_1 , tot verschillende ketens behoren.

De tijdafhankelijke twee-spin correlatiefunctie van twee electronspins, behorende tot dezelfde keten, is vanwege de translatiesymmetrie alleen afhankelijk van de onderlinge afstand m.a, waarbij a de afstand tussen twee naburige electronspins is:

$$\langle\langle S_l^{\alpha}(t) S_l^{\alpha}(0) \rangle\rangle = \langle\langle S_0^{\alpha}(t) S_{0+m}^{\alpha}(0) \rangle\rangle \quad (2.3.6)$$

Door gebruik te maken van vergelijking 2.3.6. kunnen we de uitdrukking voor T_1^{-1} als volgt schrijven:

$$T_{i,i}^{-1} = \sum_{\alpha} \sum_{m=0}^{\infty} GMF_{i,m}^{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} dt (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \langle S_{0,m}^{\alpha}(t) S_{0,m}^{\alpha}(0) \rangle \quad (2.3.7)$$

$$\text{waarin } GMF_{i,m}^{\alpha} = \sum_{\text{ketens } l} \sum (Z_{i,l,l+m}^{\alpha} + Z_{i,l,l-m}^{\alpha})$$

l : aanduiding van alle electronspins in
eën keten.

In de volgende paragraaf relateren we de kernspin-rooster relaxatietijd aan de dynamische vormfactoren (DFF's). De DFF's spelen een essentiële rol in de theoretische beschrijving van de dynamische eigenschappen van magnetische systemen. Naast de kernspin-rooster relaxatietijd zijn bijvoorbeeld de differentiële werkzame doorsnede in neutronen verstrooiings experimenten [4] en de ESR signalen (ESR: Electron Spin Resonantie) [5] direct gerelateerd aan de dynamische vormfactoren.

2.4. De samenhang tussen de kernspin-rooster relaxatietijd en de dynamische vormfactoren

Voor magnetische ketens zijn de DFF's gedefinieerd als [6]:

$$S^{\alpha\alpha}(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_m e^{iqm a} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle S_0^{\alpha}(t) S_{0,m}^{\alpha}(0) \rangle \quad (2.4.1)$$

Twee algemene eigenschappen van de DFF's zijn [7]:

$$S^{\alpha\alpha}(-\vec{q}, \omega) = S^{\alpha\alpha}(\vec{q}, \omega) \quad (2.4.2.a)$$

$$S^{\alpha\alpha}(\vec{q}, -\omega) = \exp\left(\frac{-\hbar\omega}{k_B T}\right) S^{\alpha\alpha}(\vec{q}, +\omega). \quad (2.4.2.b)$$

De relatie 2.4.2.b wordt de 'detailed balance relation' genoemd. Aangezien $\hbar\omega_L/k_B \ll 10^{-5}K$ voor magneetvelden tot

70 kG, en omdat tijdens de experimenten $T \gg 1K$, geldt bij benadering:

$$S^{\alpha\alpha}(\vec{q}, -\omega_L) = S^{\alpha\alpha}(\vec{q}, \omega_L). \quad (2.4.3)$$

Uit vergelijking 2.4.1. is af te leiden dat:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle S_0^\alpha(t) S_{0+m}^\alpha(0) \rangle \\ &= \frac{2\pi}{N} \sum_{\vec{q}} S^{\alpha\alpha}(\vec{q}, \omega) \cos(mqa) \end{aligned} \quad (2.4.4)$$

waarin N : het aantal spins in de keten.

Met behulp van 2.3.7. kunnen we de uitdrukking voor T_1^{-1} nu schrijven als:

$$T_1^{-1}(i) = \sum_{\alpha} \sum_m G M F_i^\alpha(m) \frac{4\pi}{N} \sum_{\vec{q}} S^{\alpha\alpha}(\vec{q}, \omega_L) \cos(mqa) \quad (2.4.5)$$

waarin $\omega_L > 0$

In de hoofdstukken 5 en 6 worden uitdrukkingen gegeven voor de DDF's op basis van respectievelijk magnonen en solitonen.

HOOFDSTUK 3 DE SPIN-ECHO METINGEN

3.1. Inleiding

In het voorgaande hebben we gezien dat we de kernspin-rooster relaxatietijd kunnen bepalen door, na demagnetisatie van het kernspinsysteem, de magnetisatie hiervan als functie van de tijd te meten. Uitgaande van een volledig gedemagnetiseerd kernspinsysteem wordt de magnetisatie als functie van de tijd gegeven door:

$$M(t) = M_0 (1 - \exp(-t/T_1)) \quad (3.1.1.)$$

waarin M_0 : verzadigingsmagnetisatie

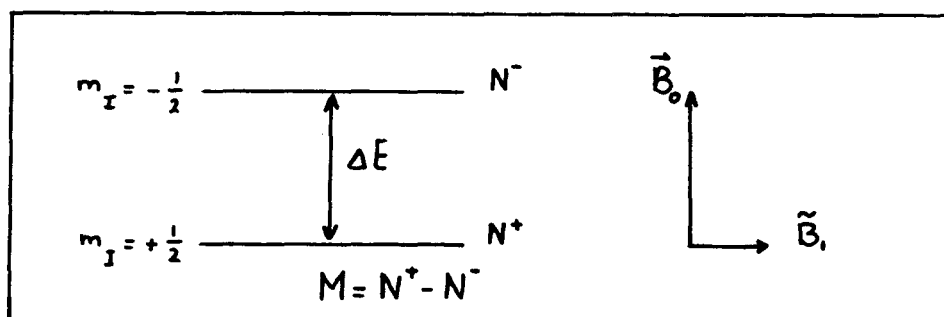
T_1 : kernspin-rooster relaxatietijd

$$M(0) = 0.$$

De toegepaste meetmethode staat bekend als 'pulsed NMR' (NMR: Nuclear Magnetic Resonance). Deze methode en de meetopstelling worden uitgebreid beschreven door Denissen [2]. We beperken ons daarom tot een summiere beschrijving.

3.2. Pulsed NMR

Voor de relatie 3.1.1. tussen $M(t)$ en T_1 wordt er van uitgegaan dat $M(t=0)=0$. In een magneetveld \vec{B}_0 kan het kernspinsysteem, met magnetisatie M_0 , gedemagnetiseerd worden door een hoogfrequent magneetveld \vec{B}_1 aan te leggen loodrecht op M_0 .



Figuur 3.2.1.

Schematische weergave van de toestanden in het kernspinsysteem

Een dergelijk hoogfrequent veld met de Larmorfrequentie ω_L induceert overgangen tussen de toestanden in het kernspinsysteem, zodat na verloop van tijd de bezettingsgraden N^- en N^+ aan elkaar gelijk worden. De frequentie wordt gegeven door:

$$\omega_L = \Delta E / \hbar = \gamma_I (B_{in} + B_{ex}) \quad (3.2.1)$$

waarin ΔE : opsplitsing van de kernspin energieniveaus

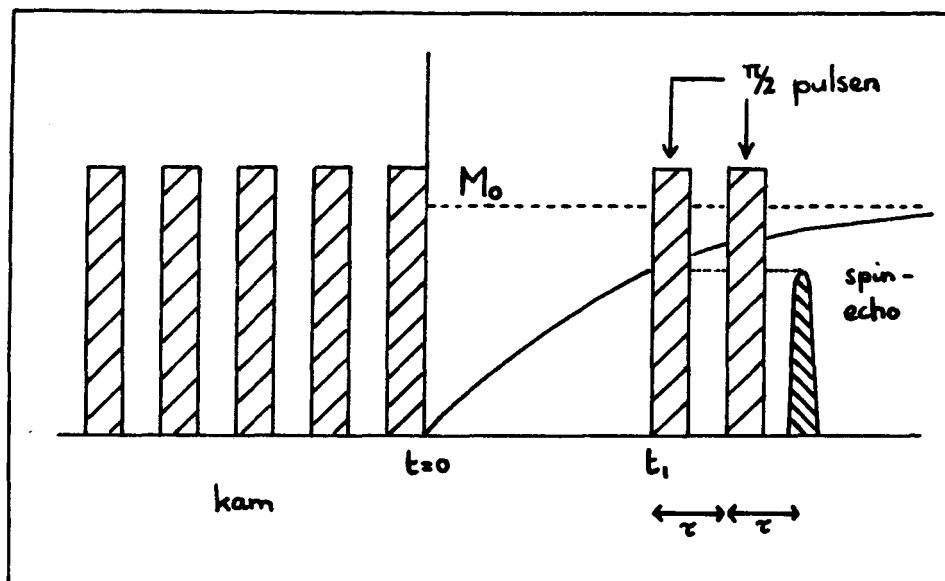
B_{in} : een eventueel inwendig veld

B_{ex} : het aangelegde externe magneetveld

γ_I : de gyromagnetische verhouding, voor

H-kernen: $\gamma_I / 2\pi = 4.2576 \text{ MHz / kG.}$

Om het kernspinsysteem te demagnetiseren wordt gedurende korte tijdsintervallen het veld \tilde{B}_1 aangelegd (zie figuur 3.2.2.).

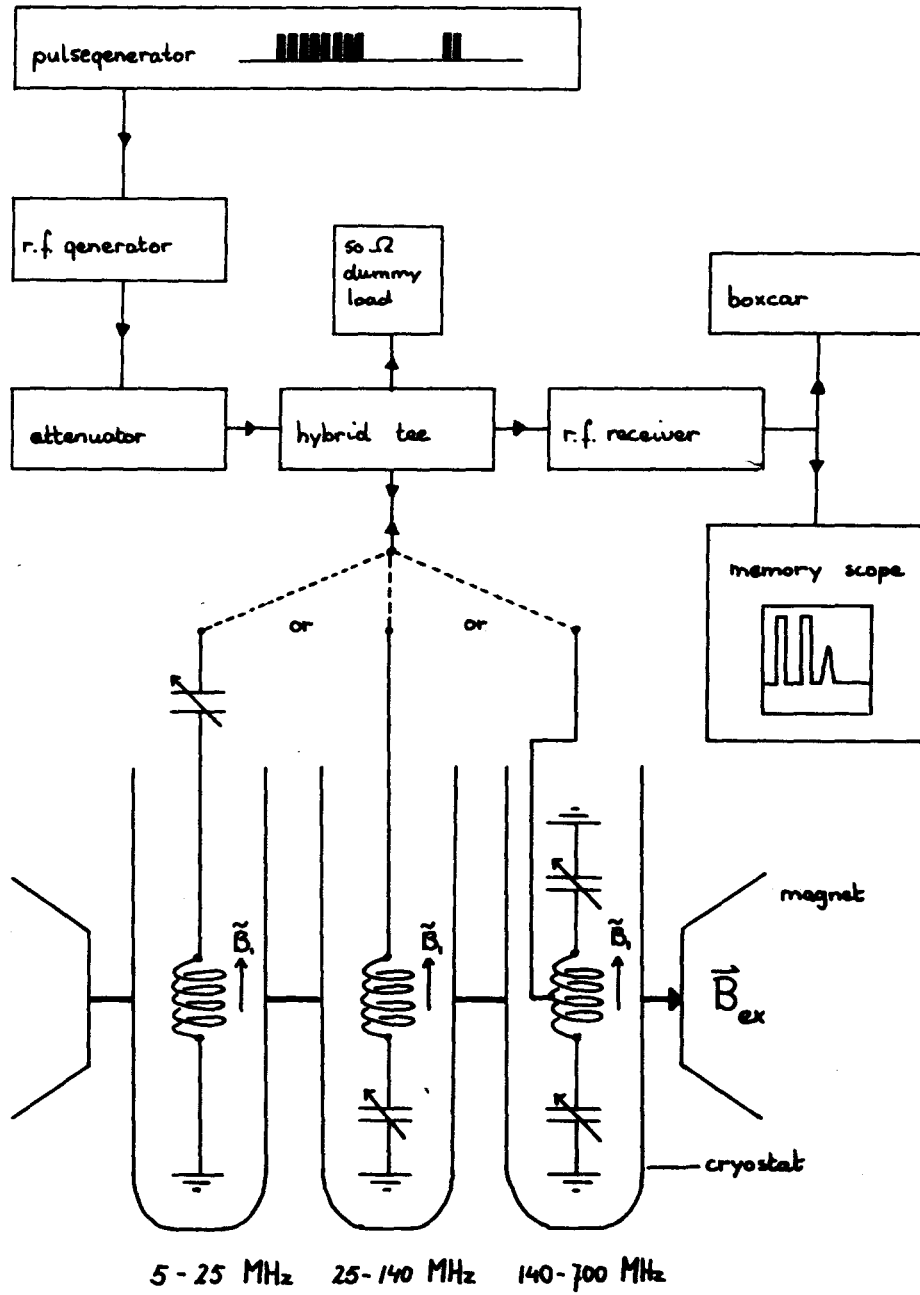


Figuur 3.2.2.
Magnetisatiemeting met pulsed NMR

\tilde{B}_1 wordt opgewekt in een spoeltje, dat deel uitmaakt van een LC-kring, door middel van een hoogfrequente (ω_L) wisselstroom. De spanning waardoor deze stroom veroorzaakt wordt komt van een hoogfrequente generator welke aangestuurd wordt door de pulsgenerator (zie figuur 3.2.3.).

Vanaf $t=0$ zal de magnetisatie zich opbouwen volgens vergelijking 3.1.1.. Op tijdstip t_1 wordt twee maal, met tussenpose τ , gedurende korte tijd nogmaals een hoogfrequent magneteveld \tilde{B}_1 met frequentie ω_L aangelegd; dit zijn de zogenaamde $\frac{\pi}{2}$ pulsen. Na weer een tijd τ veroorzaakt de spinbeweging in het kernspinsysteem (een roterende magnetisatie) een inductiesignaal in de LC-kring. De amplitude van dit signaal, de spin-echo, wordt door de op ω_L afgestemde ontvanger gedetecteerd. De hoogte van de spin-echo kan zowel afgelezen worden van de oscilloscoop als van de boxcar-integrator.

In figuur 3.2.3. zijn de drie gebruikte inserts weergegeven. Door de regelbare condensatoren in de LC-kring, kan de resonantiefrequentie van het circuit afgesteld worden op ω_L .



Figuur 3.2.3.

Schematische weergave van de opstelling, met daarin de drie gebruikte inserts

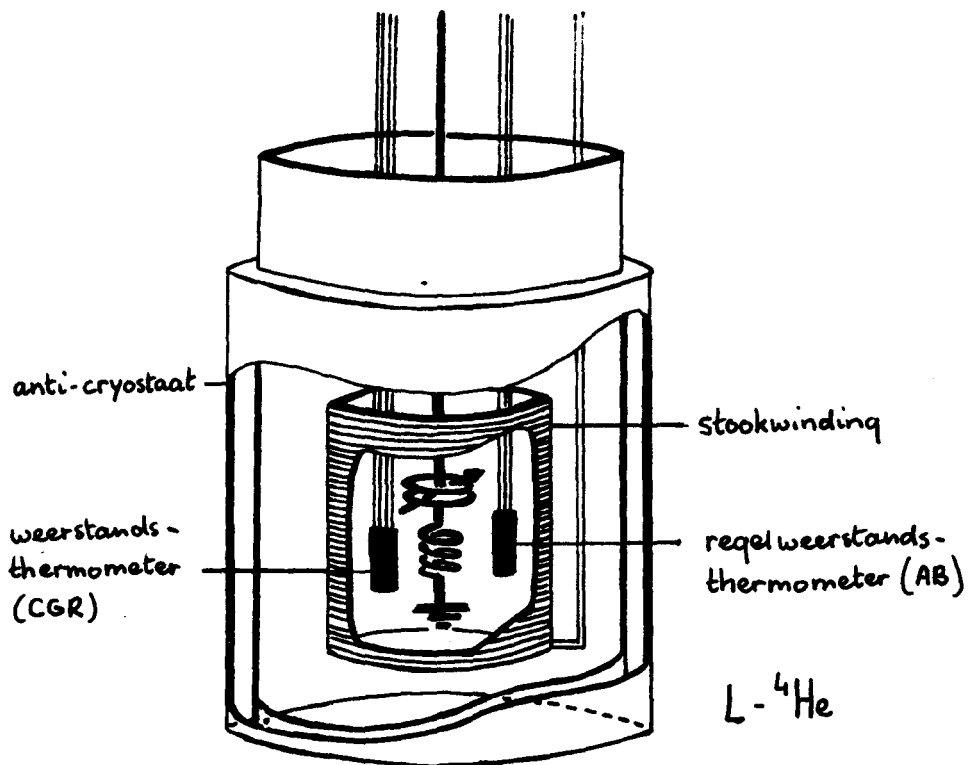
Door spoeltjes met verschillende inductie L te gebruiken, zijn de inserts in praktijk bruikbaar voor de aangegeven frequentie-banden. De insert voor het hoge frequentiegebied (140 - 700 MHz) was nog niet eerder gebruikt. Het gebruik van twee regelbare condensatoren maakte de instelling wat ingewikkelder, maar hield geen principiële veranderingen in.

3.3. De experimentele omstandigheden

Metingen zoals in de vorige paragraaf beschreven, zijn uitgevoerd in magneetvelden tot 70 kG, bij temperaturen tussen 1.3 en 6.0 K. Voor de metingen in magneetvelden B_{ex} tot 11 kG is gebruik gemaakt van een conventionele electromagneet, en voor de metingen in hogere velden van een supergeleidende spoel (superspoel).

In de methode voor de temperatuursregeling wordt onderscheid gemaakt tussen temperaturen beneden en boven 4.2 K, de temperatuur van vloeibaar ^4He bij een dampdruk van 76 cm kwikdruk. Lage temperaturen worden gerealiseerd door dampdruk verlaging van het heliumbad waarin de insert zich bevindt. De temperatuur wordt gemeten met een Carbon-Glass weerstandsthermometer (nauwkeurigheid 0.1 % [2]), die is opgenomen in een vier-draads weerstandsbrug [20]. Er wordt aangenomen dat $T(\text{thermometer}) = T(\text{preparaat})$. Aangezien de weerstand van een Carbon-Glass weerstand (CGR) magneetveld afhankelijk is, wordt het heliumbad in nulveld afgepompt, tot de juiste temperatuur bereikt is. Tijdens de metingen wordt de temperatuur constant gehouden door regeling van de dampdruk.

Voor temperaturen boven 4.2 K is een andere temperatuursregeling vereist. Meestal wordt hiervoor het zogenaamde dubbel-pot systeem gebruikt [2]. De goede stabiliteit van deze regeling is voor NMR metingen niet noodzakelijk, zodat een eenvoudigere methode gebruikt is. De configuratie voor deze regeling is weergegeven in figuur 3.3.1..



Figuur 3.3.1.

Schematische weergave van het temperatuursregeling mechanisme

Er vindt een continue kou-input naar de insertruimte plaats via de enkelwandige bodem van de anti-cryostaat. Tussen de binnen- en buitenzijwand bevindt zich lucht. Aan de insertruimte kan warmte toegevoerd worden met behulp van een stroom door de stookwinding. De grootte van deze stroom, en dus van de warmte-input, wordt geregeld met behulp van een drie-draads weerstandsbrug [20]. Hiermee wordt de weerstand van een sterk temperatuur afhankelijke weerstandsthermometer (Allan Bradley) vergeleken met een ingestelde waarde die correspondeert met de gewenste temperatuur.

Door het heliumbad af te pompen wordt de temperatuursregeling stabiel. Voor $T=6.0$ K bedraagt de temperatuursvariatie met deze regeling minder dan 20 mK [21]. Voor experimenten waarbij dergelijke variaties in de temperatuur toelaatbaar zijn, is de beschreven regeling met een anti-cryostaat zeer geschikt vanwege de eenvoudige toepasbaarheid!

Door de temperatuur op deze wijze te regelen in een magneetveld, wordt een extra fout geïntroduceerd ten gevolge van de magneetveld afhankelijkheid van de CGR, waarmee de temperatuur wordt bepaald. Bij $T=6.0$ K bedraagt de fout in de gemeten temperatuur hierdoor maximaal 3 %, voor de hoogste magneetvelden. Voor deze afwijking kan gecorrigeerd worden [22].

HOOFDSTUK 4 KRISTALLOGRAFISCHE EN MAGNETISCHE EIGENSCHAPPEN
VAN CHAC EN CHAB

4.1. Inleiding

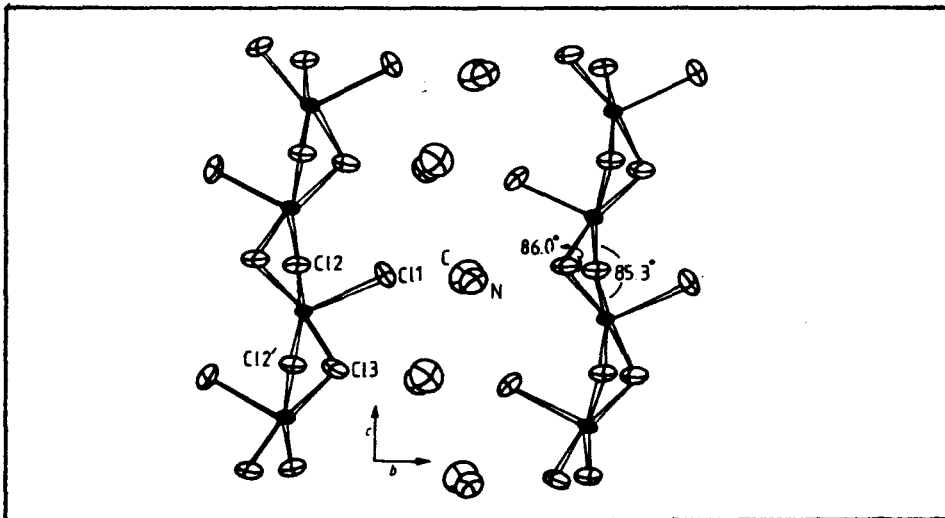
De stoffen $(C_6H_{11}NH_3)CuCl_3$ en $(C_6H_{11}NH_3)CuBr_3$, kortweg CHAC en CHAB, staan bekend als twee van de beste realisaties van een $S=1/2$ ferromagnetisch ketensysteem. Beide stoffen zijn opgebouwd uit ferromagnetische $Cu^{++}(S=1/2)$ ketens, gescheiden door organische materie.

In dit hoofdstuk worden de kristalstructuur en enkele magnetische eigenschappen van CHAC en CHAB behandeld.

4.2. De kristalstructuur van CHAC en CHAB

De kristallografische structuur van CHAC is bepaald door Groenendijk et al. [8]. De structuur is orthorhombisch met als ruimtgroep $P2_12_12_1$ ($z=4$). De bepaalde celparameters zijn $a = 19.441 \text{ \AA}$, $b = 8.549 \text{ \AA}$ en $c = 6.190 \text{ \AA}$.

De ketens worden gevormd door Cu^{++} -ionen ($S=1/2$) die in de c -richting verbonden zijn door een ferromagnetische superexchange wisselwerking, via Cl^- -ionen (zie figuur 4.2.1.).



Figuur 4.2.1.

Schematische representatie van de kristalstructuur van CHAC [8]

De ketens worden in de b-richting verbonden door zwakke waterstofbruggen, via de tussenliggende NH_3^+ -groepen. De zo gevormde lagen, evenwijdig aan het bc-vlak, worden gescheiden door twee lagen cyclohexylringen.

De kristalstructuur van CHAB is isomorf met de kristalstructuur van CHAC (röntgendiffractiemetingen) [9]. De verbinding van de Cu^{++} -ionen in de ketenrichting wordt in CHAB gevormd via Br^- -ionen. De celparameters zijn voor CHAB bepaald op $a = 19.779 \text{ \AA}$, $b = 8.774 \text{ \AA}$ en $c = 6.439 \text{ \AA}$.

4.3. Magnetische eigenschappen van CHAC en CHAB

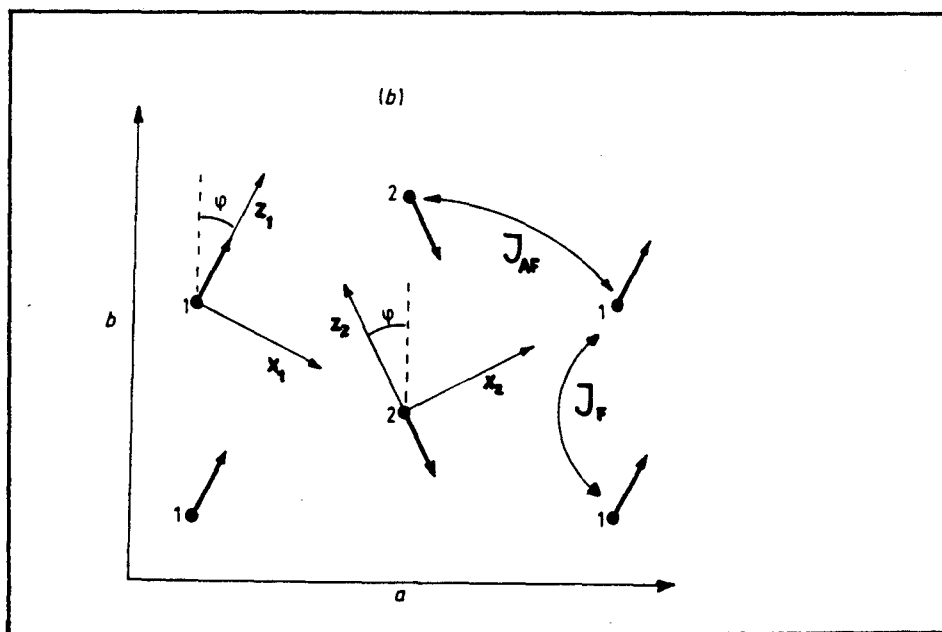
De electronen van een Cu^{++} -ion hebben een resulterend magnetisch moment ($S=1/2$). De magnetische interacties tussen de Cu^{++} -spins in CHAC en CHAB zijn met verschillende experimentele technieken bepaald.

- soortelijke warmte [10]

De magnetische soortelijke warmte bij hoge temperaturen ($>10\text{K}$) wordt voor beide systemen goed beschreven door die van een ééndimensionale Heisenberg ferromagneet, met interactieparameters $J/k_B=45 \pm 5 \text{ K}$ voor CHAC en $J/k_B=55 \pm 5 \text{ K}$ voor CHAB. Bij lagere temperaturen, $T_c \ll T \ll 10 \text{ K}$, treden afwijkingen op, die verklaard kunnen worden door een kleine anisotropie in J/k_B , te weten 2 % Ising anisotropie voor CHAC en 5 % easy-plane anisotropie voor CHAB. Driedimensionale ordening in CHAC en CHAB treedt op bij respectievelijk $T_c=2.21 \text{ K}$ en $T_c=1.50 \text{ K}$.

- magnetisatiemetingen [10]

Voor CHAC en CHAB wordt dezelfde magnetische structuur gevonden. De magnetische structuur die volgt uit magnetisatiemetingen is weergegeven in figuur 4.3.1..



Figuur 4.3.1.

Schematische representatie van de magnetische structuur van CHAC/CHAB in het ab -vlak. Elke korte pijl representeert het magnetisch moment van een keten. Er zijn twee 'type' ketens, 1 en 2, elk met een eigen systeem van locale assen, (x_1, y_1, z_1) en (x_2, y_2, z_2) . De assen y_1 en y_2 vallen samen met de c -as. J_F en J_{AF} representeren de interketen interacties tussen ketens, respectievelijk van hetzelfde type (ferromagnetisch) en van verschillend type (anti-ferromagnetisch).

In CHAC en CHAB bevinden zich twee symmetrie-gerelateerde sets ketens. De z -assen (easy) van deze sets, gelegen in het ab -vlak, maken een hoek van ϕ respectievelijk $-\phi$ met de b -as.

De x-assen (hard) staan hier loodrecht op. De y-assen (intermediate) van beide sets ketens vallen samen langs de kristallografische c-as.

Het verschil tussen de twee zo gevormde subroosters is gerelateerd aan een verschillende chloor- of broom 'omringing' van de Cu^{++} -ionen in de kristalstructuur.

De twee interketen interacties J_F en J_{AF} zijn ongeveer een factor 10^3 kleiner dan de intraketen interacties, en spelen pas een rol beneden de driedimensionale ordeningstemperatuur.

- ferromagnetische resonantie [6]

De hoek ϱ uit figuur 4.3.1. is onder andere te bepalen uit het FMR-rotatiediagram, en bedraagt 17° voor CHAC en 25° voor CHAB.

De resultaten van FMR experimenten aan CHAC en CHAB worden goed verklaard door uit te gaan van de Hamiltoniaan:

$$\mathcal{H} = -2 \sum_i (J^x S_i^x S_{i+1}^x + J^y S_i^y S_{i+1}^y + J^z S_i^z S_{i+1}^z) - g \mu_B \sum_i \vec{B} \cdot \vec{S}_i \quad (4.3.1)$$

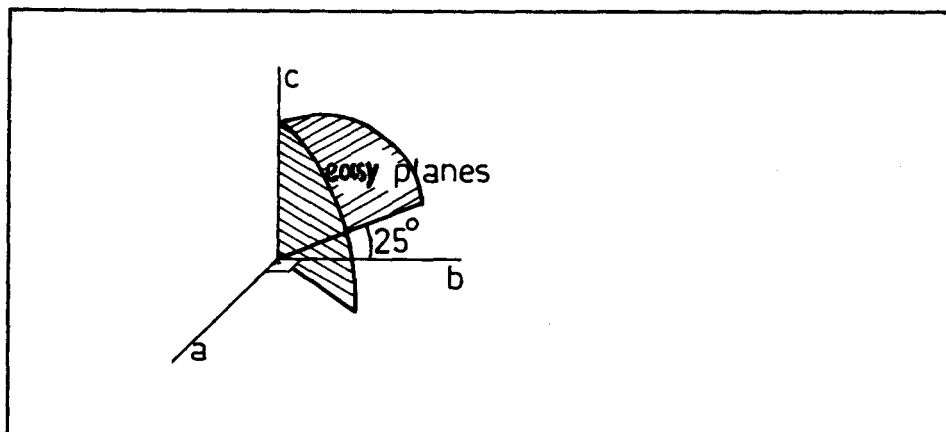
De eerste term beschrijft de anisotrope exchange wisselwerking tussen twee naburige spins in een keten, de tweede term is een Zeeman-energie welke de interactie van de spins met het magneetveld beschrijft. Met de definitie $(J^x + J^y + J^z) = J$ zijn de anisotrope interactieparameters bepaald. Deze staan in tabel 4.3.1..

	CHAC	CHAB
J^z/k_B (K)	45.52	55.92
J^y/k_B (K)	44.99	55.91
J^x/k_B (K)	44.49	53.18

Tabel 4.3.1.

De interactieparameters voor CHAC en CHAB

Door het geringe verschil in J^z en J^y ontstaan in CHAB twee easy-planes. Dit is in overeenstemming met de soortelijke warmte experimenten, waarmee een easy-plane anisotropie voor CHAB gevonden werd.



Figuur 4.3.2.

De easy-planes van de twee subroosters in CHAB, in nulveld

4.4. Conclusies

- * De systemen CHAC en CHAB zijn voor $T > T_c$ zeer goede benaderingen van een ééndimensionale Heisenberg ferromagneet.
- * Beide systemen worden voor $T > T_c$ goed beschreven door de Hamiltoniaan 4.3.1. met de in tabel 4.3.1. gegeven parameters. Dit houdt in: geen interacties tussen spins in verschillende ketens en in de ketens alleen naastebuur interacties.
- * CHAB heeft een nagenoeg perfecte easy-plane anisotropie, CHAC een orthorhombische.
- * Beide systemen bestaan uit twee symmetrie-gerelateerde subroosters. De subroosters zijn ten opzichte van het kristallografische a, b, c-assenstelsel om de c-as geroteerd over een hoek $\pm 17^\circ$ voor CHAC en $\pm 25^\circ$ voor CHAB.

HOOFDSTUK 5 KERNSPIN-ROOSTER RELAXATIE DOOR MAGNONEN

5.1. Inleiding

In dit hoofdstuk wordt op basis van de (lineaire) magnontheorie een uitdrukking afgeleid voor de bijdrage van magnonen tot de kernspin-rooster relaxatietijd van de protonen in CHAC en CHAB. We gaan uit van een ferromagnetische Heisenberg keten, met orthorombische anisotropie, in een uitwendig magneetveld. Het magneetveld is gericht langs de voorkeursrichting, easy-as, van de spins in de keten (in dit geval de z-richting). De Hamiltoniaan kan als volgt geschreven worden:

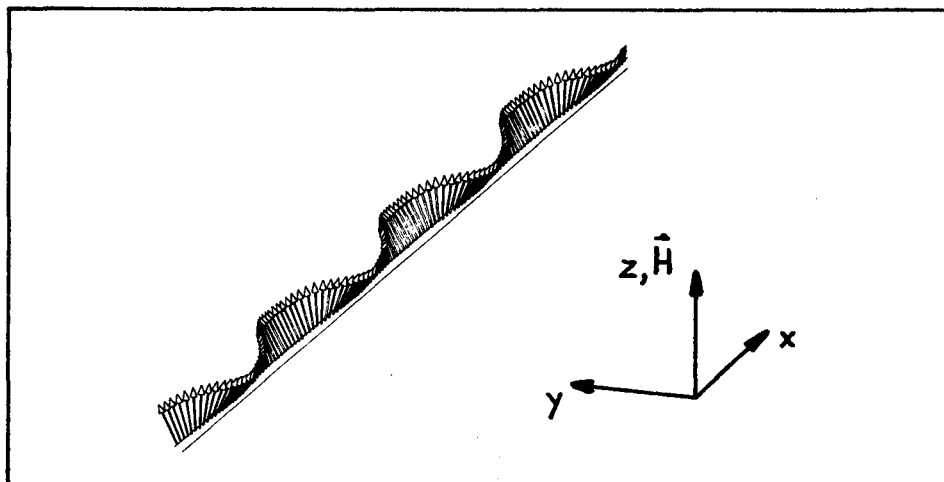
$$\mathcal{H} = -2 \sum_i (J^x S_i^x S_{i+1}^x + J^y S_i^y S_{i+1}^y + J^z S_i^z S_{i+1}^z) \quad (5.1.1.)$$

$$- g\mu_B \sum_i B^z S_i^z$$

waarin : $J^z > J^y > J^x$

alleen naaste-buur interacties.

De Hamiltoniaan beschrijft, zoals we in het vorige hoofdstuk hebben gezien, de ketens in CHAC en CHAB.



Figuur 5.1.1.

Schematische voorstelling van een magnon in een ferromagnetische Heisenberg keten

5.2. De lineaire magnontheorie

In de magnontheorie worden de ladderoperatoren S_i^+ , S_i^- en S_i^z met behulp van het Holstein-Primakoff formalisme, uitgedrukt in de spindeviatie creatie en annihilatie operatoren a_i en a_i^* [11]:

$$S_i^+ = (2S)^{1/2} f(a_i^*, a_i) a_i \quad (5.2.1.a)$$

$$S_i^- = (2S)^{1/2} a_i^* f(a_i^*, a_i) \quad (5.2.1.b)$$

$$S_i^z = S - a_i^* a_i \quad (5.2.1.c)$$

$$\text{waarin } f(a_i^*, a_i) = \left\{ 1 - (a_i^* a_i / 2S) \right\}^{1/2}$$

In de lineaire magnontheorie wordt aangenomen dat $f(a_i^*, a_i) = 1$, zodat de relaties 5.2.1. overgaan in:

$$S_i^+ = (2S)^{1/2} a_i \quad (5.2.2.a)$$

$$S_i^- = (2S)^{1/2} a_i^* \quad (5.2.2.b)$$

$$S_i^z = S - a_i^* a_i. \quad (5.2.2.c)$$

Met behulp van vergelijking 5.2.2. kunnen we $S_i^x (= \frac{1}{2}(S_i^+ + S_i^-))$ en $S_i^y (= \frac{1}{2i}(S_i^+ - S_i^-))$ uitdrukken in a_i^* en a_i ,

$$S_i^x = \frac{1}{2} (2S)^{1/2} (a_i + a_i^*) \quad (5.2.3.a)$$

$$S_i^y = \frac{1}{2i} (2S)^{1/2} (a_i - a_i^*) \quad (5.2.3.b)$$

$$S_i^z = S - a_i^* a_i. \quad (5.2.3.c)$$

Met behulp van deze relaties kan de Hamiltoniaan (5.1.1.) in termen van spindeviatie operatoren geschreven worden:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & -2NJ^2S^2 - g\mu_B B^z NS + 2S \sum_i (a_i^* a_i + a_{i+1}^* a_{i+1}) \\
 & + g\mu_B B^z \sum_i a_i^* a_i - S(J^x - J^y) \sum_i (a_i a_{i+1} + a_i^* a_{i+1}^*) \\
 & - S(J^x + J^y) \sum_i (a_i a_{i+1}^* + a_i^* a_{i+1}) \quad (5.2.4)
 \end{aligned}$$

waarin N : totale aantal spins in de keten.

Door de translatiesymmetrie zijn de eigentoestanden van de Hamiltoniaan Bloch toestanden. De Hamiltoniaan is dan eenvoudiger te schrijven door deze te transformeren naar de reciproke ruimte. Hiervoor gebruiken we de relaties

$$a_i^* = N^{-1/2} \sum_k a_k^* \exp(-i\vec{k}\vec{r}_i) \quad (5.2.5.a)$$

$$a_i = N^{-1/2} \sum_k a_k \exp(+i\vec{k}\vec{r}_i) \quad (5.2.5.b)$$

waarin a_k, a_k^* : spingolf creatie en annihilatie
operatoren

\vec{r}_i : de roosterposities van de spins.

Het feit dat de roostervectoren een volledig stelsel vormen,

$$\sum_{\vec{l}} \exp(i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}_{\vec{l}}) = N \delta(\vec{k}-\vec{k}'), \quad (5.2.6.1)$$

maakt het mogelijk de Hamiltoniaan te schrijven als:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{ma} \quad (5.2.7)$$

$$\mathcal{H}_0 = -2N J^2 S^2 - g\mu_B B^2 NS$$

$$\mathcal{H}_{ma} = \sum_k \left\{ A_k a_k^* a_k + \frac{1}{2} B_k (a_k a_{-k} + a_k^* a_{-k}^*) \right\}$$

$$\text{waarin } A_k = 4SJ^2 + g\mu_B B^2 - 2S(J^x + J^y) \cos(ka)$$

$$B_k = -2S(J^x - J^y) \cos(ka)$$

a : afstand tussen twee naburige spins.

\mathcal{H}_0 is de grondtoestandsenergie en \mathcal{H}_{ma} de energie bijdrage van de magnonen. De laatste is te diagonaliseren, met een Bogoliubov-transformatie [12], tot:

$$\mathcal{H}_{ma} = \sum_k E_k (a_k^* a_k + a_{-k} a_{-k}^*) = \sum_{k>0} E_k (a_k^* a_k + \frac{1}{2}) \quad (5.2.8)$$

waarin $E_k = (A_k^2 - B_k^2)^{1/2}$: de magnon dispersierelatie.

De gebruikte Bogoliubov-transformatie luidt:

$$a_k = -u_k a_k + v_k a_{-k}^* \quad (5.2.9.a)$$

$$a_k^* = -u_k a_k^* + v_k a_{-k} \quad (5.2.9.b)$$

$$a_{-k} = -u_k a_{-k} + v_k a_k^* \quad (5.2.9.c)$$

$$a_{-k}^* = -u_k a_{-k}^* + v_k a_k \quad (5.2.9.d)$$

$$\text{waarin } u_k = \left(\frac{A_k + E_k}{2E_k} \right)^{1/2} \text{ en } v_k = \left(\frac{A_k - E_k}{2E_k} \right)^{1/2}$$

De dichtheid van magnonen met golfgetal k wordt gegeven door de Bose-Einstein statistiek [13]:

$$\langle\langle n_k \rangle\rangle = \langle\langle a_k^* a_k \rangle\rangle = \left\{ \exp(E_k/k_B T) - 1 \right\}^{-1} \quad (5.2.10.)$$

De tijdafhankelijkheid van α_k en α_{-k} wordt gegeven door:

$$\alpha_k(t) = \alpha_k e^{-i\omega_k t} \quad (5.2.11.a)$$

$$\alpha_{-k}^*(t) = \alpha_{-k}^* e^{i\omega_k t} \quad (5.2.11.b)$$

waarin $\hbar\omega_k = E_k$.

Om, op basis van de lineaire magnontheorie, tot de magnonbijdrage aan T_1^{-1} te komen, bepalen we met deze theorie een uitdrukking voor de DFF's. Voor $S^{XX}(\vec{q}, \omega)$ gaan we uit van vergelijking 5.2.3.a:

$$S_i^* = 1/2 (2S)^{1/2} (a_i + a_i^*). \quad (5.2.12)$$

Daaruit volgt:

$$\begin{aligned} \langle S_0^*(t) S_{0+m}^*(0) \rangle &= \frac{S}{2} \langle a_0(t) a_{0+m}(0) + a_0(t) a_{0+m}^*(0) \\ &+ a_0^*(t) a_{0+m}(0) + a_0^*(t) a_{0+m}^*(0) \rangle. \end{aligned} \quad (5.2.13)$$

Met de definitie 2.4.1. van $S^{XX}(\vec{q}, \omega)$, en met de vergelijkingen 5.2.10. en 5.2.11. wordt na enig rekenwerk gevonden [6]:

$$\begin{aligned} S^{XX}(\vec{q}, \omega) &= \frac{S}{2} \left(\frac{A_q - B_q}{A_q + B_q} \right)^{1/2} \left\{ \langle n_q + 1 \rangle \delta(\omega - \omega_q) \right. \\ &\left. + \langle n_q \rangle \delta(\omega + \omega_q) \right\}, \end{aligned} \quad (5.2.14.a)$$

en op analoge wijze

$$\begin{aligned} S^{YY}(\vec{q}, \omega) &= \frac{S}{2} \left(\frac{A_q + B_q}{A_q - B_q} \right)^{1/2} \left\{ \langle n_q + 1 \rangle \delta(\omega - \omega_q) \right. \\ &\left. + \langle n_q \rangle \delta(\omega + \omega_q) \right\} \end{aligned} \quad (5.2.14.b)$$

$$\begin{aligned}
 S^{zz}(\vec{q}, \omega) &= \frac{1}{N} (NS(1-f))^2 \delta(\vec{q}) \delta(\omega) & (5.2.14.c) \\
 &+ \frac{1}{2N} \sum_{k_1, k_2} \left(u_{k_1} v_{k_2} + v_{k_1} u_{k_2} \right)^2 \left\{ \langle\langle n_{k_1} \rangle\rangle \langle\langle n_{k_2} \rangle\rangle \delta(\omega + \omega_{k_1} + \omega_{k_2}) \right. \\
 &+ \left. \langle\langle n_{k_1+1} \rangle\rangle \langle\langle n_{k_2+1} \rangle\rangle \delta(\omega - \omega_{k_1} - \omega_{k_2}) \right\} \delta(k_1 + k_2 - q) \\
 &+ \frac{1}{2N} \sum_{k_1, k_2} \left(u_{k_1} u_{k_2} + v_{k_1} v_{k_2} \right)^2 \left\{ \langle\langle n_{k_2} \rangle\rangle \langle\langle n_{k_1+1} \rangle\rangle \delta(\omega + \omega_{k_2} - \omega_{k_1}) \right. \\
 &+ \left. \langle\langle n_{k_1} \rangle\rangle \langle\langle n_{k_2+1} \rangle\rangle \delta(\omega - \omega_{k_2} + \omega_{k_1}) \right\} \delta(k_1 - k_2 + q)
 \end{aligned}$$

waarin $f = \frac{1}{NS} \sum_k \left(u_k^2 \langle\langle n_k \rangle\rangle + v_k^2 \langle\langle n_{k+1} \rangle\rangle \right)$,
de spinreductie.

5.3. De kernspin-rooster relaxatietijd

Voor de kernspin-rooster relaxatietijd van kernspins, gekoppeld aan een ketensysteem bestaande uit onafhankelijke ketens, beschreven door de Hamiltoniaan 5.1.1., geldt (zie paragraaf 2.4.):

$$T_1^{-1}(i) = \sum_{\alpha} \sum_m G M F_i^{\alpha}(m) \frac{4\pi}{N} \sum_q S^{\alpha\alpha}(\vec{q}, \omega_L) \cos(mqa) \quad (5.3.1.)$$

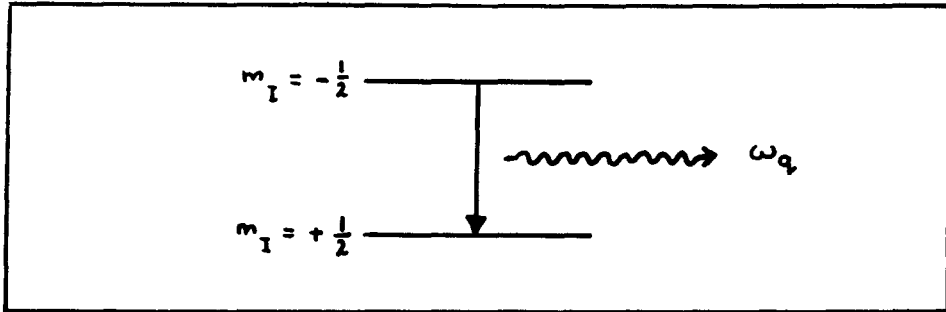
waarin $\omega_L > 0$.

Gebruik makend van de uitdrukking voor de DFF's uit de vorige paragraaf volgt uit de lineaire magnontheorie:

$$\begin{aligned}
 T_1^{-1}(i) = & \sum_m G M F_i^x(m) \frac{2\pi S}{N} \sum_q \left(\frac{A_q - B_q}{A_q + B_q} \right)^{1/2} & (5.3.2.) \\
 & \left\{ \ll n_{q+1} \gg \delta(\omega_L - \omega_q) + \ll n_q \gg \delta(\omega_L + \omega_q) \right\} \cos(mqa) \\
 & + \sum_m G M F_i^y(m) \frac{2\pi S}{N} \sum_q \left(\frac{A_q + B_q}{A_q - B_q} \right)^{1/2} \\
 & \left\{ \ll n_{q+1} \gg \delta(\omega_L - \omega_q) + \ll n_q \gg \delta(\omega_L + \omega_q) \right\} \cos(mqa) \\
 & + \sum_m G M F_i^z(m) \frac{4\pi}{N} \sum_q \left[\frac{1}{N} (NS(1-\gamma))^2 \delta(\bar{q}) \delta(\omega_L) \right. \\
 & + \frac{1}{2N} \sum_{k, k_2} (u_k v_{k_2} + v_k u_{k_2})^2 \left\{ \ll n_{k_1} \gg \ll n_{k_2} \gg \delta(\omega_L + \omega_{k_1} + \omega_{k_2}) \right. \\
 & \left. \left. + \ll n_{k_1+1} \gg \ll n_{k_2+1} \gg \delta(\omega_L - \omega_{k_1} - \omega_{k_2}) \right\} \delta(k_1 + k_2 - q) \right. \\
 & \left. + \frac{1}{2N} \sum_{k, k_2} (u_k u_{k_2} + v_k v_{k_2})^2 \left\{ \ll n_{k_2} \gg \ll n_{k_1+1} \gg \delta(\omega_L + \omega_{k_2} - \omega_{k_1}) \right. \right. \\
 & \left. \left. + \ll n_{k_1} \gg \ll n_{k_2+1} \gg \delta(\omega_L - \omega_{k_2} + \omega_{k_1}) \right\} \delta(k_1 - k_2 + q) \right] \cos(mqa).
 \end{aligned}$$

Aangezien $\omega_L > 0$; $\omega_k, \omega_q \geq 0$ is eenvoudig in te zien dat de met een stippellijn onderstreepte termen geen bijdrage leveren. De termen die een bijdrage leveren aan T_1^{-1} kunnen geassocieerd worden met processen waarbij een overgang in het kernspinsysteem gepaard gaat met de creatie en/of annihilatie van één of meerdere magnonen in het electronspinsysteem.

De bijdragen van $S^{xx}(\vec{q}, \omega)$ en $S^{yy}(\vec{q}, \omega)$ tot T_1^{-1} worden gekarakteriseerd door de deltafunctie $\delta(\omega_L - \omega_q)$. Het proces dat hiermee geassocieerd kan worden is het directe proces, dat schematisch als volgt weergegeven kan worden:

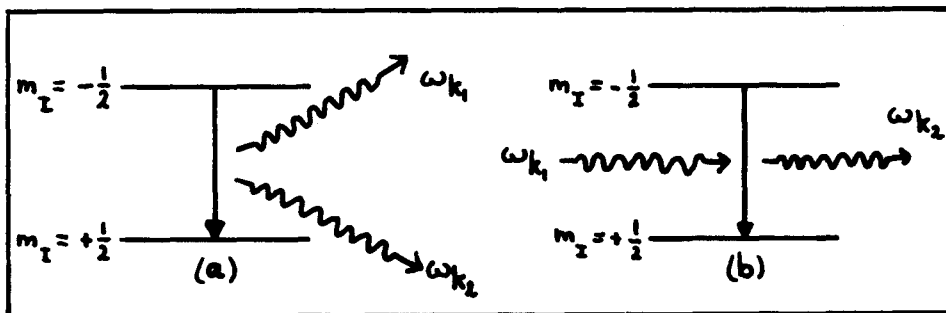


Figuur 5.3.1.

Schematische weergave van het directe proces

Bij dit proces gaat een overgang in het kernspinsysteem gepaard met de creatie van een magnon. Op grond van energiebehoud geldt: $\omega_L = \omega_q$.

De bijdrage van $S^{zz}(\vec{q}, \omega)$, gekarakteriseerd door de deltafuncties $\delta(\omega_L - \omega_{k_1} - \omega_{k_2})$ en $\delta(\omega_L - \omega_{k_2} + \omega_{k_1})$, kan geassocieerd worden met 2-magnon processen, welke schematisch als volgt weergegeven kunnen worden:



Figuur 5.3.2.

Schematische weergave van 2-magnon processen

In proces a wordt door het verval in het kernspinsysteem twee magnonen gecreëerd, proces b correspondeert met de simultane creatie van een magnon en annihilatie van een ander. Op grond van energiebehoud geldt respectievelijk $\hbar\omega_L = \hbar\omega_{k_1} + \hbar\omega_{k_2}$ en $\hbar\omega_L + \hbar\omega_{k_1} = \hbar\omega_{k_2}$.

5.3.1. De kernspin-rooster relaxatietijd in CHAC en CHAB

Uit de magnondispersierelatie E_k van zowel CHAC als CHAB blijkt dat de minimale aanslag energie voor magnonen (E_0) enkele tiende Kelvin bedraagt. De opsplitsing in het kernspinsysteem, $\hbar\omega_L$, voor velden tot 70 kG is hooguit enkele milli-Kelvin. Op grond van energiebehoud is in te zien dat dan het directe proces en het 2-magnon proces, weergegeven in figuur 5.3.2.a niet mogelijk zijn. De termen die hierdoor in de formule 5.3.2. voor T_1^{-1} vervallen zijn onderstreept.

Op basis van de lineaire magnontheorie volgt voor de kernspin-rooster relaxatietijd in CHAC en CHAB:

$$T_1^{-1}(i) = \sum_m G M F_i^2(m) \frac{2\pi}{N^2} \sum_q \sum_{k_1, k_2} (u_{k_1} u_{k_2} + v_{k_1} v_{k_2})^2$$

$$\left\{ \ll n_{k_2} \gg \ll n_{k_1+1} \gg \delta(\omega_L + \omega_{k_2} - \omega_{k_1}) \right. \quad (5.3.3)$$

$$\left. + \ll n_{k_1} \gg \ll n_{k_2+1} \gg \delta(\omega_L - \omega_{k_2} + \omega_{k_1}) \right\}$$

$$\delta(k_1 - k_2 + q) \cos(mqa).$$

Door de sommatie over q uit te voeren en de sommatie over k_1, k_2 te vervangen door een integraal met behulp van de relatie

$$\frac{1}{N} \sum_k \longrightarrow \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d(ka) \quad (5.3.4)$$

wordt dit

$$T_{i,i}^{-1} = \sum_m G M F_i^2(m) \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d(k_1 a) d(k_2 a) (u_{k_1} u_{k_2} + v_{k_1} v_{k_2})^2$$

$$\left\{ \ll n_{k_2} \gg \ll n_{k_1+1} \gg \delta(\omega_L + \omega_{k_2} - \omega_{k_1}) \right. \quad (5.3.5.)$$

$$\left. + \ll n_{k_1} \gg \ll n_{k_2+1} \gg \delta(\omega_L - \omega_{k_2} + \omega_{k_1}) \right\}$$

$$\cos(m(k_2 - k_1)a).$$

Onder de aanname dat $\omega_L \ll \omega_{k_1}, \omega_{k_2}$ kan ω_L in de deltafuncties verwaarloosd worden. Voor een ééndimensionale ferromagneet is de magnonenergie E_k één op één gerelateerd aan $|k|$ van het magnon. Voor de deltafuncties geldt dan:

$$\delta(\omega_{k_1} - \omega_{k_2}) \rightarrow \frac{\hbar}{k_B} \delta(|k_1| - |k_2|). \quad (5.3.6.)$$

Na enig rekenwerk volgt uit formule 5.3.5.:

$$T_{i,i}^{-1} = \sum_m G M F_i^2(m) \frac{4}{\pi} \frac{\hbar}{k_B} \int_0^{\pi} d(ka) \quad (5.3.7.)$$

$$\left(\frac{A_k}{E_k} \right)^2 \ll n_k \gg \ll n_{k+1} \gg \cos^2(mka).$$

5.4. Het drie-magnon proces

De lineaire magnontheorie is gebaseerd op de aanname

$$f(a_i^*, a_i) = (1 - a_i^* a_i / 2S)^{1/2} \rightarrow 1 \quad (5.4.1.)$$

Op grond hiervan zijn de spindeviatie operatoren S_i^x, S_i^y en S_i^z uitgedrukt in magnon creatie en annihilatie operatoren,

en is de Hamiltoniaan gediagonaliseerd. Door $f(a_i^*, a_i)$ één term verder te ontwikkelen,

$$f(a_i^*, a_i) \longrightarrow 1 - a_i^* a_i / 4S \quad (5.4.2)$$

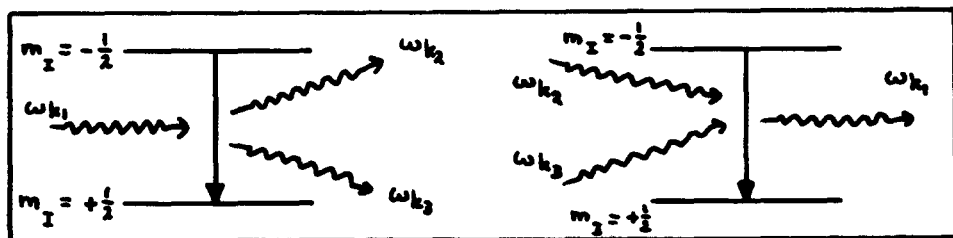
wordt de uitdrukking voor S_i^x :

$$S_i^x = \frac{1}{2} (2S)^{1/2} \left\{ a_i + a_i^* + (a_i^* a_i a_i + a_i^* a_i^* a_i) / 4S \right\} \quad (5.4.3)$$

De berekening van $\langle\langle S_0^x(t) S_{0+m}^x(0) \rangle\rangle$ bevat dan naast de vier twee-operator termen (vergelijking 5.2.3.) ook vier- en zes-operator termen. Hierop wordt dezelfde Fourier- en Bogoliubov transformatie (vergelijking 5.2.9.) toegepast als bij de berekeningen op grond van de lineaire magnontheorie, en wordt dezelfde magnon dispersierelatie (vergelijking 5.2.8.) aangehouden.

Met de zo verkregen uitdrukking voor $\langle\langle S_0^x(t) S_{0+m}^x(0) \rangle\rangle$ wordt $S^{xx}(\vec{q}, \omega)$ opnieuw berekend. De berekening van $S^{yy}(\vec{q}, \omega)$ gaat analoog, terwijl de uitdrukking voor $S^{zz}(\vec{q}, \omega)$ ongewijzigd blijft.

De extra termen in de uitdrukkingen voor $S^{xx}(\vec{q}, \omega)$ en $S^{yy}(\vec{q}, \omega)$ kunnen een bijdrage geven tot T_1^{-1} . Van de processen die met deze bijdragen te associëren zijn, zijn de meeste in CHAC en CHAB niet mogelijk omdat $\omega_L > 0$ en op grond van energiebehoud, gezien de $k=0$ gap in de dispersierelatie van magnonen in deze systemen. De processen die wel een bijdrage leveren worden 3-magnon processen genoemd en zijn schematisch voor te stellen als:



Figuur 5.4.1.

Schematische weergave van 3-magnon processen

In deze processen gaat een overgang in het kernspinsysteem gepaard met de simultane creatie van één (twee) magnon en annihilatie van twee (één) anderen. De bijdrage van deze processen aan de kernspin-rooster relaxatietijd wordt gegeven door [14]:

$$T_1^{-1}(i) = \frac{1}{8S\pi^2} \frac{\hbar}{k_B} \sum_m \int_0^\pi \int_0^{\pi-k_2} d(k_2 a) d(k_3 a) \quad (5.4.4)$$

$$\left\{ \text{GMF}_i^x(m) (I(k_1, k_2, k_3) + J(k_1, k_2, k_3)) \right.$$

$$\left. + \text{GMF}_i^y(m) (I(k_1, k_2, k_3) - J(k_1, k_2, k_3)) \right\}$$

$$(1 + \cos(2mk_2 a) + \cos(2mk_3 a) + \cos(2m(k_2+k_3)a))$$

waarin

$$I(k_1, k_2, k_3) = \frac{1}{E_{k_1} E_{k_2} E_{k_3}} \delta(k_1 - k_2 - k_3) \left[\ll n_{k_1} \gg \ll n_{k_2+1} \gg \ll n_{k_3+1} \gg \right.$$

$$\left. + \ll n_{k_1+1} \gg \ll n_{k_2} \gg \ll n_{k_3} \gg \right] \left[4 B_{k_1} (B_{k_2} A_{k_3} + A_{k_2} B_{k_3}) \right.$$

$$\left. + 4 A_{k_1} (B_{k_2} B_{k_3} + A_{k_2} A_{k_3}) + 2 A_{k_1} (A_{k_2} A_{k_3} - E_{k_2} E_{k_3}) \right.$$

$$\left. + 2 E_{k_1} (E_{k_2} A_{k_3} + A_{k_2} E_{k_3}) \right]$$

$$J(k_1, k_2, k_3) = \frac{-1}{E_{k_1} E_{k_2} E_{k_3}} \delta(k_1 - k_2 - k_3) \left[\ll n_{k_1+1} \gg \ll n_{k_2} \gg \ll n_{k_3} \gg \right.$$

$$\left. + \ll n_{k_1} \gg \ll n_{k_2+1} \gg \ll n_{k_3+1} \gg \right] \left[4 (A_{k_1} A_{k_2} - E_{k_1} E_{k_2}) B_{k_3} \right.$$

$$\left. + 4 (A_{k_1} A_{k_2} + E_{k_1} E_{k_2}) B_{k_3} + 4 (A_{k_2} A_{k_3} - E_{k_2} E_{k_3}) B_{k_1} \right.$$

$$\left. + 6 B_{k_1} B_{k_2} B_{k_3} \right] .$$

HOOFDSTUK 6 KERNSPIN-ROOSTER RELAXATIE DOOR SOLITONEN

6.1. Het sine-Gordon model

In hoofdstuk 4 hebben we gezien dat CHAB, met verwaarlozing van de kleine anisotropie in het voorkeursvlak, beschouwd kan worden als een ferromagnetisch Heisenberg ketensysteem met easy-plane anisotropie. Met een magneetveld in het voorkeursvlak is de Hamiltoniaan te schrijven als:

$$\mathcal{H} = -2J \sum_i \left\{ \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \frac{J^z - J}{J} S_i^z S_{i+1}^z \right\} \quad (6.1.1)$$

$$- g\mu_B \sum_i B^x S_i^x$$

waarin $J/k_B = 55.91 \text{ K}$; $J^z/k_B = 53.18 \text{ K}$
xy-vlak : het voorkeursvlak
z-as : de harde as.

Mikeska heeft in 1978 aangetoond [15] dat de bewegingsvergelijking van een easy-plane ferromagnetisch Heisenberg ketensysteem met een symmetrie-brekend magneetveld in het voorkeursvlak, onder de voorwaarden:

- geldigheid van de continuümlimiet. Het verschil in richting van opeenvolgende spins in een keten moet klein zijn;
- het systeem moet bestaan uit klassieke spins;
- de beweging van de klassieke spins beperkt zich tot één vlak (voorkeursvlak; $\ll (S^z)^2 \gg \ll 1$),

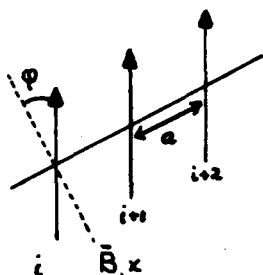
getransformeerd kan worden naar de sine-Gordon vergelijking:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = m^2 \sin \varphi \quad (6.1.2)$$

waarin c : karakteristieke solitonsnelheid

m : massa parameter.

Uitgaande van Hamiltoniaan 6.1.1. zijn daarbij de volgende parameters gedefiniëerd:



$$c = \frac{2aS}{\hbar} \left\{ \frac{-2(J^z - J)}{J} \right\}^{1/2} \quad (6.1.3.a)$$

$$m = \frac{1}{a} \left\{ \frac{g\mu_B B}{2JS} \right\}^{1/2} \quad (6.1.3.b)$$

Figuur 6.1.1.

Definitie van de hoek φ

(φ in het xy vlak)

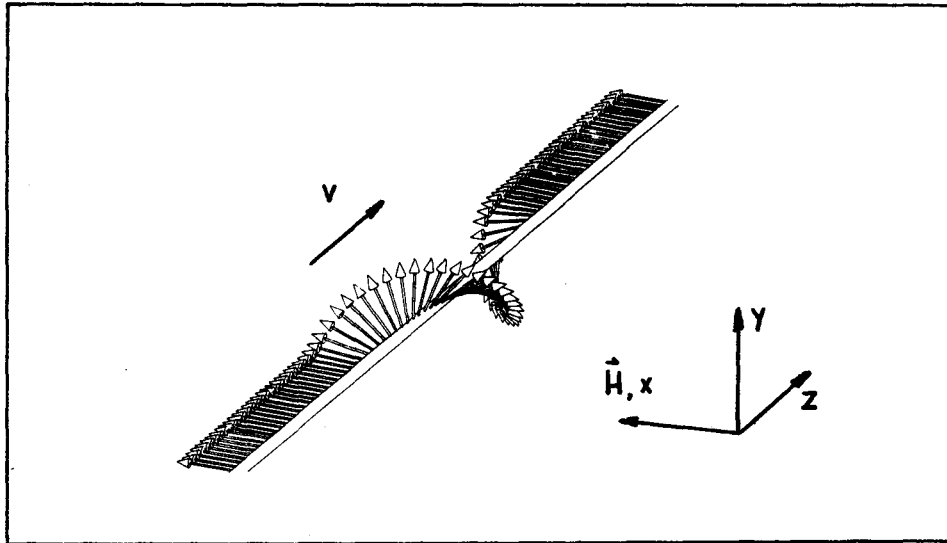
De afstand tussen naburige spins wordt gegeven door a , en φ_i is de hoek tussen de richting van spin i en het magnetveld (de x-richting).

De sine-Gordon vergelijking bevat drie oplossingen:

- solitonen;
- breathers;
- magnonen.

Solitonen en breathers vormen de niet-lineaire en magnonen de lineaire oplossingen van de sine-Gordon vergelijking.

Een soliton is een gelocaliseerde excitatie met eindige lengte ($\sim 1/m$), die zich met snelheid v door een keten voortplant.



Figuur 6.2.2.

Schematische weergave van een soliton in een ferromagnetische keten

In formulevorm luidt de soliton oplossing van de sine-Gordon vergelijking:

$$\varphi(z, t) = 4 \arctan \left\{ \exp \pm (\gamma m (z - z_0 - vt)) \right\} \quad (6.1.4)$$

waarin $\gamma = \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-1/2}$, de relativistische coëfficiënt

z_0 : solitonpositie op $t=0$.

Een zich met snelheid v door de keten voortbewegend soliton heeft energie [6]:

$$E_s(v) = 16 \gamma m \gamma S^2 a = \gamma E_s^0 \quad (6.1.5)$$

waarin E_s^0 : solitonrustenergie

Bij lage temperaturen ($k_B T \ll E_s^0$) gedragen de solitonen zich als een gas van onafhankelijke quasi-deeltjes, met dichtheid [6]:

$$n_s = m \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} (\beta E_s^0)^{1/2} \exp(-\beta E_s^0) \quad (6.1.6)$$

waarin $\beta = (k_B T)^{-1}$

Op basis van deze theorie heeft onder ander Mikeska [16] een uitdrukking afgeleid voor de verschillende componenten van de dynamische vormfactoren:

$$S^{xx}(\vec{q}, \omega) = \frac{2}{\pi} (16S)^2 \eta F(q, \omega) \left\{ \frac{Q}{\sinh Q} \right\}^2 \quad (6.1.7.a)$$

$$S^{yy}(\vec{q}, \omega) = \frac{2}{\pi} (16S)^2 \eta F(q, \omega) \left\{ \frac{Q}{\cosh Q} \right\}^2 \quad (6.1.7.b)$$

$$S^{zz}(\vec{q}, \omega) = 2\pi \left(\frac{\pi \hbar \omega}{\gamma - \gamma^2} \right)^2 \eta F(q, \omega) \left\{ \frac{1}{Q \cosh Q} \right\}^2 \quad (6.1.7.c)$$

waarin $\eta = \beta \exp(-\beta E_s^0)$

$$F(q, \omega) = \frac{E_s^0}{16 m c q a} \exp\left(\frac{-\beta E_s^0}{2} \frac{\omega^2}{c^2 q^2}\right)$$

$$Q = \frac{\pi q}{2m}$$

De term η hangt samen met het aantal thermisch geactiveerde solitonen, de exponent in $F(q, \omega)$ met de snelheidsverdeling van de solitonen. De laatste termen in vergelijking 6.1.7., $f(Q)$, representeren de vorm van de solitonen.

Over de bijdrage van de breathers aan de dynamische vormfactoren is weinig bekend. De magnonbijdrage wordt bepaald met de theorie zoals beschreven in het vorige hoofdstuk.

6.2. De solitonbijdrage tot de kernspin-rooster relaxatietijd

Met de in hoofdstuk 2 verkregen formule 2.4.7. voor T_1^{-1} en de DFF's voor solitonen, gegeven in de vorige paragraaf (vergelijking 6.1.7.), volgt voor de solitonbijdrage tot T_1^{-1} in CHAB:

$$T_1^{-1}(i) = \frac{\exp(-E_s^0/k_B T)}{k_B T} \sum_m \left[\begin{aligned} & GMF_i^x(m) \frac{4}{\pi} (16S)^2 \int_{q'}^{\pi} d(qa) F(q, \omega_L) \left\{ \frac{Q}{\sinh Q} \right\}^2 \cos(mqa) \\ & + GMF_i^y(m) \frac{4}{\pi} (16S)^2 \int_{q'}^{\pi} d(qa) F(q, \omega_L) \left\{ \frac{Q}{\cosh Q} \right\}^2 \cos(mqa) \\ & + GMF_i^z(m) 4\pi \left(\frac{\pi \hbar \omega_L}{J - J^z} \right) \int_{q'}^{\pi} d(qa) F(q, \omega_L) \left\{ \frac{1}{Q \cosh Q} \right\}^2 \cos(mqa) \end{aligned} \right] \quad (6.2.1.)$$

waarin $q' = \frac{\omega_L a}{c}$.

De ondergrens van de integralen volgt uit het feit dat $\omega < qc$ voor solitonen [17].

Uit de berekeningen blijkt dat de magneetveld- en de temperatuur afhankelijkheid van formule 6.2.1. binnen 10 % bepaald wordt door de term voor het sommatieteken. Bij benadering geldt dan:

$$T T_1^{-1} \sim \exp\left(\frac{-E_s^0}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{-\alpha \sqrt{B^2}}{T}\right) \quad (6.2.2.)$$

waarin $\alpha \sqrt{B^2} = \frac{E_s^0}{k_B}$ met $\alpha = 10.95$ voor CHAB.

Deze evenredigheid is op andere wijze ook afgeleid door Goto [18] en is gebruikt bij eerdere interpretaties van kernspinrooster relaxatietijd metingen aan CHAB [3, 19].

HOOFDSTUK 7 RESULTATEN VAN KERNSPIN-ROOSTER RELAXATIETIJD
METINGEN AAN CHAC EN CHAB

7.1. Inleiding

In dit hoofdstuk worden de kernspin-rooster relaxatietijd metingen aan CHAC en CHAB gepresenteerd. De resultaten worden geïnterpreteerd op basis van de lineaire magnontheorie. Voor CHAB met het magneetveld evenwijdig aan de kristallografische c-as wordt tevens gekeken naar de bijdrage van het drie-magnon proces en van solitonen. Het hoofdstuk wordt afgesloten met enkele conclusies.

7.2. De T_1 meting

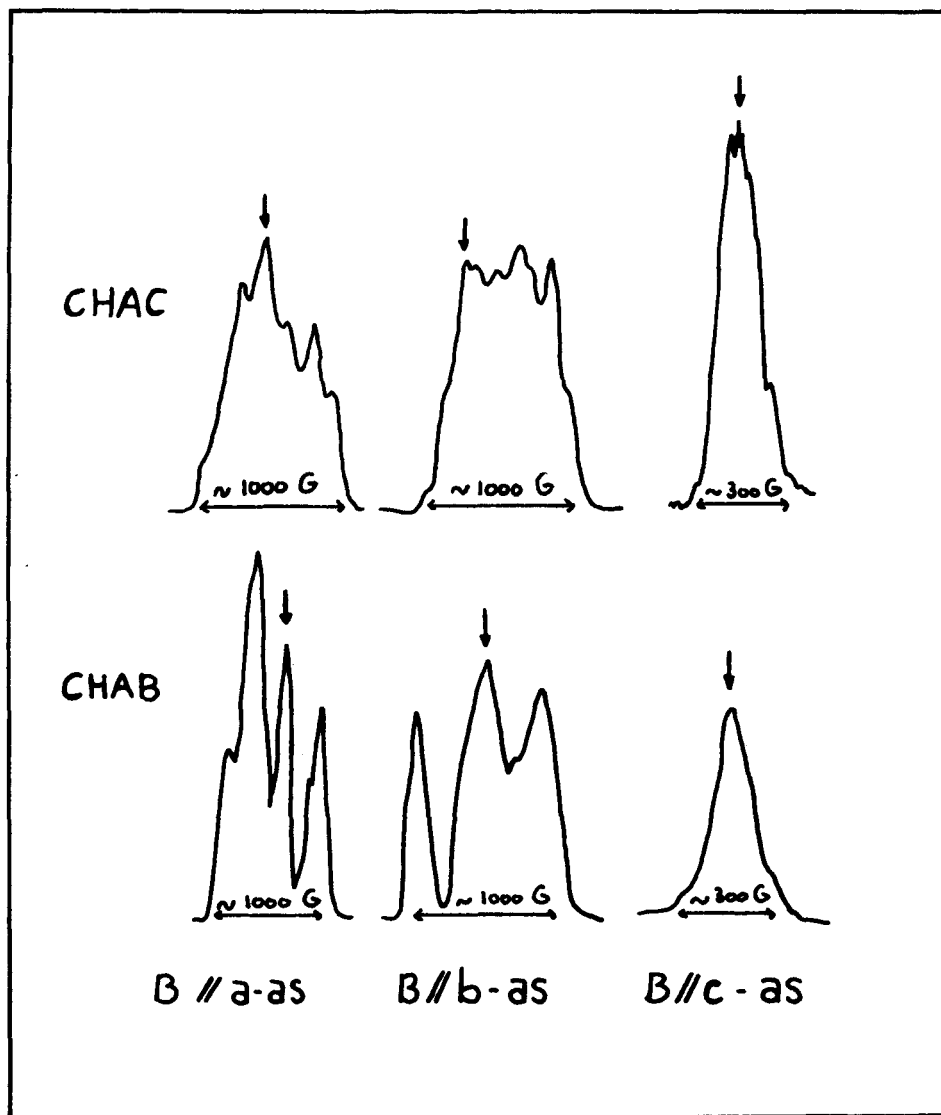
In hoofdstuk 3 zijn al enkele algemene aspecten van de T_1 metingen aan de orde gekomen, zoals de temperatuursregeling en de gebruikte magneten. In deze paragraaf wordt ingegaan op de T_1 meting in CHAC en CHAB.

Elke meting wordt vooraf gegaan door het opmeten van een NMR spectrum. Dat wil zeggen bij een vaste frequentie, ω_L , wordt met behulp van de boxcar-integrator de hoogte van de spin-echo gemeten als functie van het magneetveld. Karakteristieke spectra voor een magneetveld evenwijdig aan de kristallografische a-, b- en c-as van CHAC en CHAB zijn weergegeven in figuur 7.2.1..

Een verklaring voor het optreden van pieken in de spectra is te geven aan de hand van de resonantie voorwaarde (vergelijking 3.2.1.):

$$\omega_L = \gamma_I \left| \vec{B}_{in} + \vec{B}_{ex} \right|, \quad (7.2.1)$$

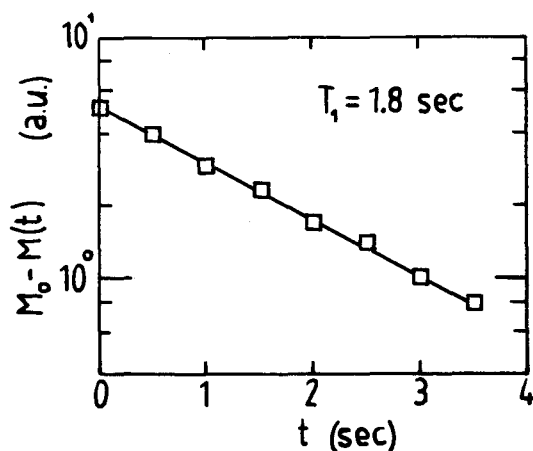
welke de relatie geeft tussen de frequentie ω_L en het aangelegde magneteveld B_{ex} waarbij een spin-echo ontstaat. Het inwendige magneteveld B_{in} wordt veroorzaakt door dipoolvelden van de electronspins.



Figuur 7.2.1.

Karakteristieke spectra van CHAC en CHAB. De pijl geeft de piek aan waaraan de metingen zijn gedaan.

Door het verschil in electronspin 'omringing' van de protonen, is B_{in} niet voor alle protonen gelijk. Dit betekent dat voor de verschillende protonen bij een ander extern veld B_{ex} aan de resonantie voorwaarde voldaan is. De eenheidscel van CHAC en van CHAB bevat 56 protonen, welke met B evenwijdig aan de kristallografische a-, b- of c-as te verdelen zijn in 14 groepen van 4 symmetrie gerelateerde protonposities, in het vervolg 14 protonen genoemd. Hoewel we dus in principe 14 pieken in een spectrum kunnen verwachten, is het aantal geobserveerde pieken kleiner. Dit is een gevolg van bijvoorbeeld het samenvallen van pieken, de snelheid van de magneetveldsweep, de bandbreedte van de hoogfrequent generator (dus van ω_L). Aan de hand van het opgenomen spectrum wordt vervolgens het externe magneetveld ingesteld op een waarde waarbij de hoogte van de spin-echo maximaal is. Deze spin-echo wordt veroorzaakt door de magnetisatie van een combinatie protonen. Door nu tijdens relaxatie de hoogte van de spin-echo als functie van de tijd te meten, wordt dus gekeken naar de som van enkele exponentieel verlopende magnetisaties (zie hoofdstuk 2). In figuur 7.2.2. is een dergelijke meting weergegeven, waarbij de logaritme van $M_0 - M(t)$ is uitgezet tegen t .



Figuur 7.2.2.

Voorbeeld van een T_1 meting

Hoewel een som van exponenten zelf geen exponent is, vinden we dat de gemeten tijdsafhankelijkheid van de magnetisatie redelijk beschreven kan worden door één exponent. Uit de helling van de lijn is een effectieve T_1 te bepalen, waarbij we uitgaan van vergelijking 2.2.7.:

$$M(t) = M_0 (1 - \exp(-t/T_1)). \quad (7.2.2)$$

Aangezien we in het NMR spectrum meerdere pieken observeren, zijn er verschillende magneetveldwaarden waarvoor de spin-echo hoogte maximaal is. Meting van T_1 bij deze verschillende velden resulteert in verschillende effectieve T_1 -waarden. Het is dus noodzaak om tijdens de experimenten de relaxatietijd van dezelfde combinatie protonen te meten.

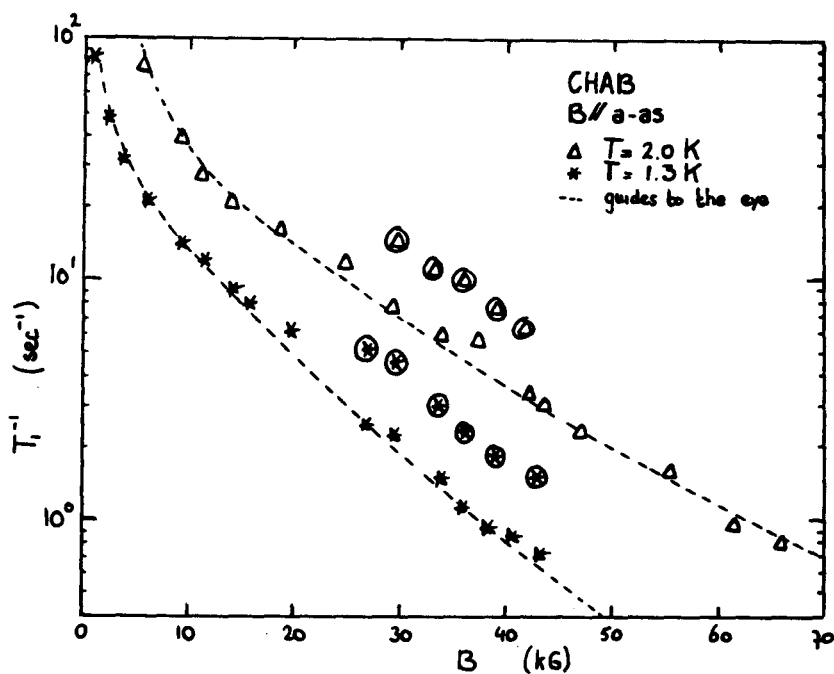
De vorm van de spectra blijkt redelijk onafhankelijk van de temperatuur en het magneetveld te zijn. Tijdens een meetserie kan het magneetveld dus telkens ingesteld worden op de waarde waarbij de maximale spin-echo hoogte (piek in het spectrum) waarschijnlijk veroorzaakt wordt door de magnetisatie van dezelfde combinatie protonen.

Ter vergelijking zijn T_1^{-1} metingen gedaan met B_{ex} afgesteld op verschillende pieken, waarvan de resultaten zijn weergegeven in figuur 7.2.3..

Er blijkt alleen een verschil in absolute grootte van T_1^{-1} , het temperatuur- en veldverloop voor de effectieve relaxatietijd van de twee combinaties protonen hangt echter niet af van de keuze voor de piek. In de volgende paragraaf komen we hier nog op terug met betrekking tot de theoretische berekeningen.

De richtingen van de kristallografische a-, b- en c-as in de gebruikte preparaten zijn van tevoren bepaald met röntgendiffractie metingen. Daarnaast is bij verschillende magneetveld richtingen, in het vlak van twee kristallografische hoofdassen, T_1^{-1} gemeten voor een rotatiediagram.

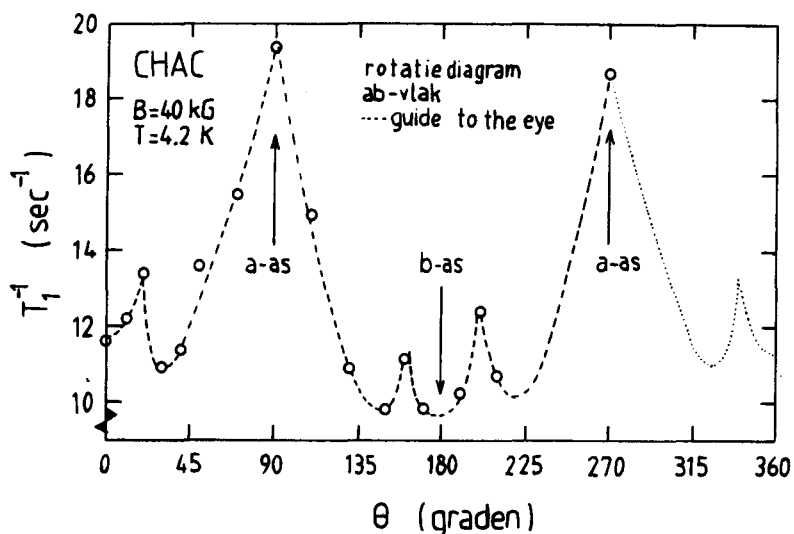
Een probleem hierbij is de verandering van het NMR spectrum door de draaiing van het magneetveld. Ter illustratie is een diagram weergegeven van CHAC met $B=40$ kG in het ab-vlak (figuur 7.2.4.).



Figuur 7.2.3.

Resultaten van T_1^{-1} metingen bij twee verschillende temperaturen. De omcirkelde symbolen betreffen de metingen met het magneetveld afgesteld op een andere piek.

In het diagram van figuur 7.2.4. observeren we naast de piek bij de kristallografische a-as, ook pieken aan weerszijde van de b-as ($\theta = \theta_b \pm \varphi$, met $\varphi \approx 20^\circ$). Deze hoek φ is nagenoeg gelijk aan de 'canting' hoek van de twee subroosters in CHAC (17° , zie paragraaf 4.3.). De twee pieken zijn waarschijnlijk dan ook een gevolg van de 'canting' van de magnetische hoofdasen.



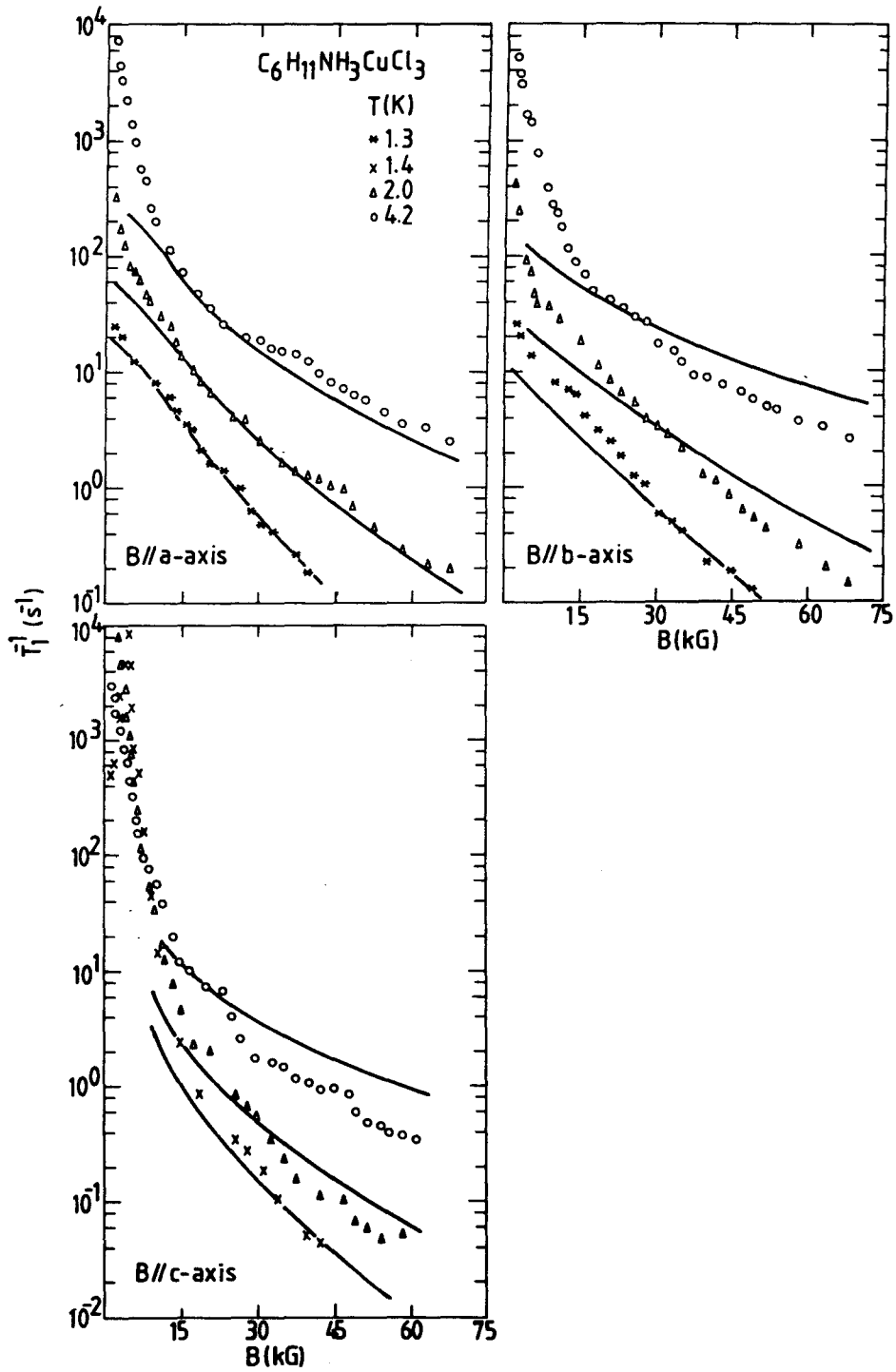
Figuur 7.2.4.

Illustratie van een rotatiediagram

De resultaten van kernspin-rooster relaxatietijd metingen aan CHAC en CHAB, in het temperatuur gebied van 1.3 tot 6.0 K, met magneetvelden tot 70 kG gericht langs de kristallografische a-, b- en c-as, zijn weergegeven in repectievelijk figuur 7.2.5. en 7.2.6..

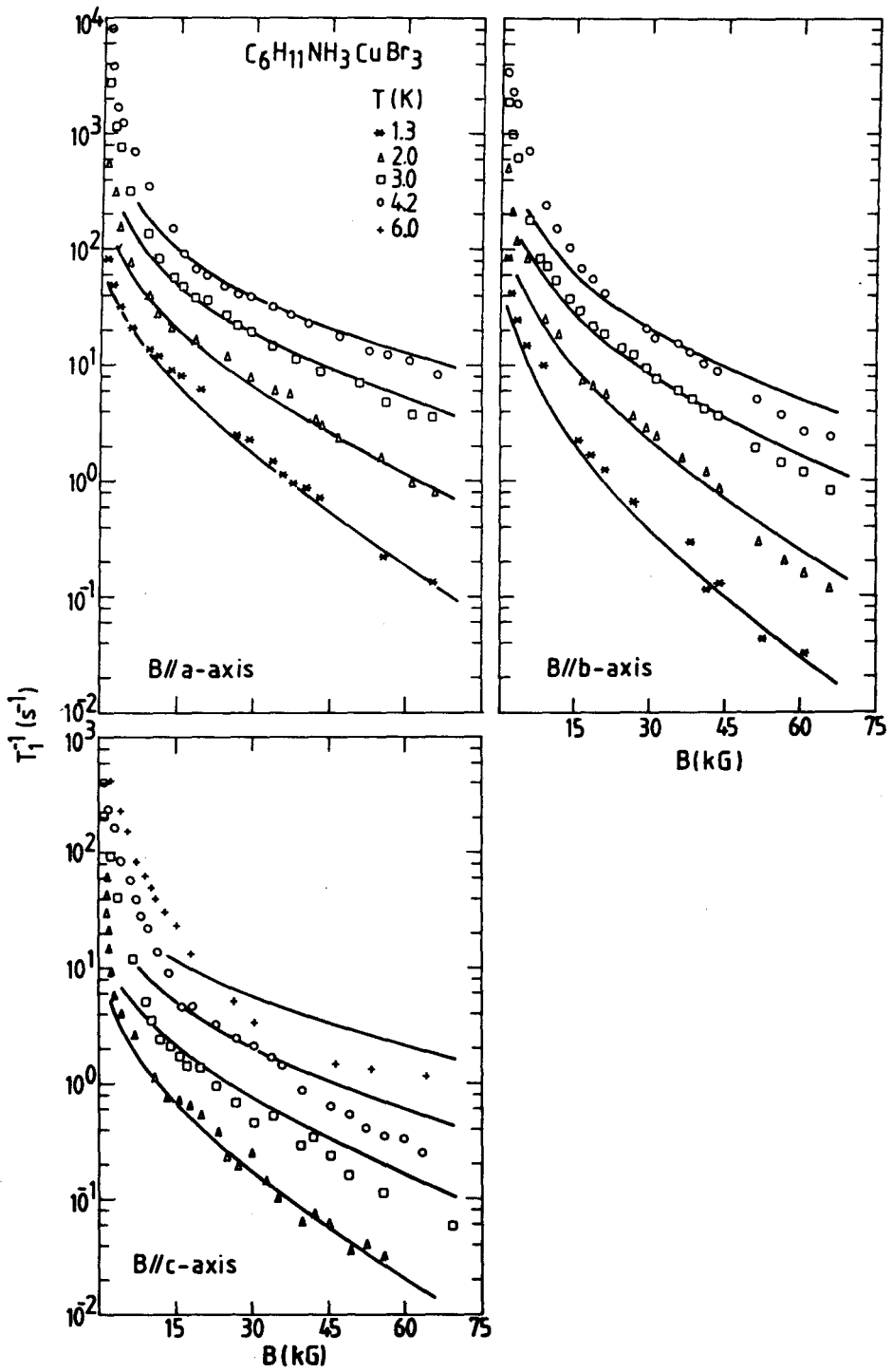
In figuur 7.2.1. van de NMR spectra van CHAC en CHAB is met een pijl aangegeven op welke piek het magneetveld telkens is gesteld.

We zien in het algemeen de inverse relaxatietijd toenemen voor hoge temperaturen en lage magneetvelden. Aangezien T_1^{-1} evenredig is met de dichtheden van excitaties is dit in overeenstemming met de eerder gegeven uitdrukkingen van de magnon-dichtheid (vergelijking 5.2.10.) en voor de solitondichtheid (6.1.6.).



Figuur 7.2.5.

Resultaten van de T_1^{-1} metingen aan CHAC. De getrokken lijnen zijn berekeningen op grond van de lineaire magnontheorie, welke in paragraaf 7.3. aan de orde komen.



Figuur 7.2.6.

Resultaten van T_1^{-1} metingen aan CHAB. De getrokken lijnen zijn berekeningen op grond van de lineaire magnontheorie, welke in paragraaf 7.3. aan de orde komen.

De onnauwkeurigheid in de metingen van T_1^{-1} bedraagt ongeveer 20%. Voor metingen bij zeer lage temperaturen en hoge magnetevelden is dit meer (30%) aangezien bij lange relaxatietijden instabiliteiten een rol gaan spelen, door verlopende instellingen. Eenzelfde onnauwkeurigheid geldt voor de metingen bij $T=6.0$ K, waarbij doorslag van de condensator ten gevolge van de andere temperatuursregeling problemen gaf.

7.3. Interpretatie op basis van de lineaire magnontheorie

In de lineaire magnontheorie levert alleen het twee-magnon proces een bijdrage tot de kernspin-rooster relaxatie in CHAC en CHAB. De uitdrukking voor T_1^{-1} is te schrijven als:

$$T_1^{-1} = \sum_{m=0}^{\infty} g_i^2(m) d^2(m) \quad (7.2.1)$$

waarin $g_i^2(m) = G M F_i^2(m) \frac{4}{\pi} \frac{\hbar}{k_B}$

$$d^2(m) = \int_0^{\pi} d(ka) \left(\frac{A_k}{E_k} \right)^2 \ll n_k \gg \ll n_{k+1} \gg \cos^2(mka).$$

De inverse kernspin-rooster relaxatietijd is te schrijven als een sommatie. Elke term in deze sommatie is het product van een geometrische factor, $g(m)$, en een term welke bepaald wordt door de dynamica van de ketens in CHAC en CHAB, in het vervolg aangeduid met $d(m)$.

De uitdrukking voor de geometrische factor, vergelijking 2.3.7., is met de omschrijving van vergelijking 2.3.5. in formulevorm te schrijven als [3]:

$$GMF_i(m) = \text{const.} \sum_l R_{l,i}^{-3} R_{lm,i}^{-3} \cdot f(\theta, \vec{R}_{l,i}, \vec{R}_{lm,i}) \quad (7.3.2)$$

waarin $R_{l,i}$: afstand tussen protonpositie i en
electronspinpositie l

$\vec{R}_{l,i}$: relatieve verschilvector tussen deze
posities

θ : hoek tussen de kwantisatie-as van
de kernspins en van de electronspins.

Voor de berekening van deze factoren zijn we uitgegaan van het volgende.

De posities van de kernspins en de electronspins in CHAC zijn door Groenendijk et al. [8] bepaald bij kamertemperatuur. Van CHAB zijn deze posities niet bekend, maar aangenomen wordt dat de relatieve posities in de eenheidscel van CHAB gelijk zijn aan die van CHAC.

Verder wordt er van uit gegaan dat de kwantisatie-as van de kernspins parallel loopt aan het aangelegde externe magneetveld.

Voor de kwantisatie- en de easy-as van de electronspins wordt één as genomen. De richting van deze as wordt bepaald door, uitgaande van de Hamiltoniaan, numeriek te bepalen bij welke spinrichting de totale energie minimaal is, bij $T=0$ K. De totale energie is de som van de veldenergie en de exchange-energie.

In hoofdstuk 4 is aangegeven dat het electronspinsysteem van CHAC en CHAB is opgebouwd uit twee subroosters, zodat er twee soorten ketens te onderscheiden zijn. De geometrische factoren bij deze twee soorten ketens zijn in principe ongelijk, ten gevolge van verschillende kwantisatie-assen. Dit geldt niet voor situaties met het magneetveld gericht langs de kristallografische a-, b- of c-as, gezien de symmetrische ligging van de twee subroosters ten opzichte van deze assen.

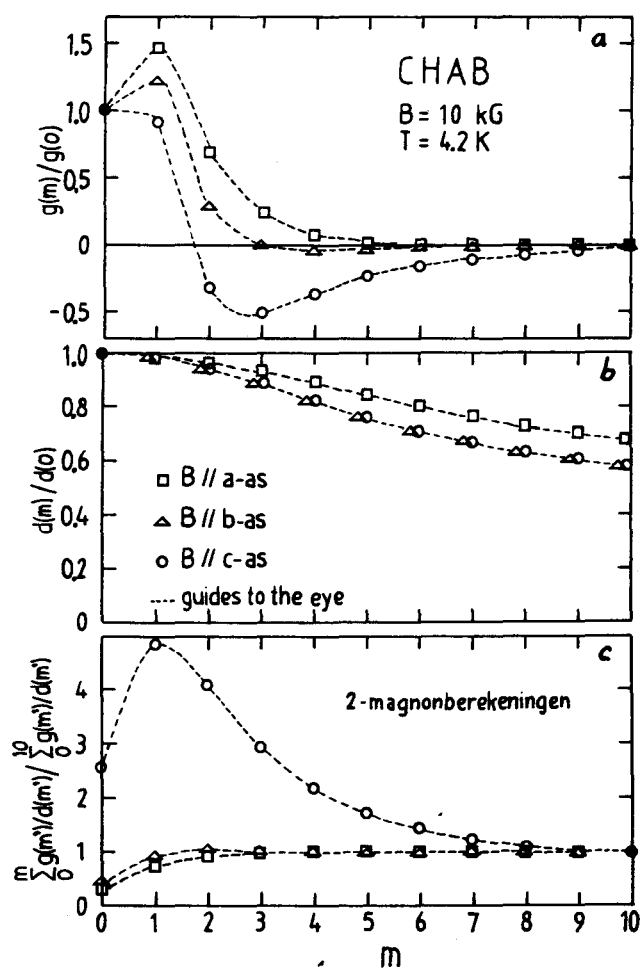
De 'dynamische' term in de uitdrukking voor de kernspinrooster relaxatietijd, $d(m)$, wordt bepaald door de dynamica van de electronspinketens en is dus voor alle 14 protonen gelijk. Voor magneetvelden met $B//a$ -, b- of c-as is $d(m)$ ook gelijk voor ketens behorende tot verschillende subroosters.

De uitdrukking zoals gegeven in vergelijking 7.3.1. is afgeleid uitgaande van Hamiltoniaan 5.1.1., waarin het magneetveld gericht is langs de voorkeursrichting van de electronspins in de keten. Om T_1^{-1} te berekenen voor magneetvelden gericht langs de drie kristallografische hoofdassen wordt de Hamiltoniaan, op basis van het x, y, z assenstelsel, getransformeerd naar een x', y', z' assenstelsel, met z' als de nieuwe voorkeursrichting. Deze richting wordt voor elke veldwaarde bepaald door middel van numerieke energie minimalisatie bij T=0 K. Met de interactieparameters $J^{x'}$, $J^{y'}$ en $J^{z'}$ en met $B^{z'}$ worden A_k' , B_k' en E_k' bepaald (vergelijking 5.2.7.), waarmee vergelijking 7.3.1. hanteerbaar blijft:

$$T_1^{-1}(i) = \sum_{m=0}^{\infty} g_i^{z'}(m) d^{z'}(m) \quad (7.3.2)$$

Het is eenvoudig in te zien dat deze reeks snel convergeert op grond van uitdrukking 7.3.2. voor $GMF_i^{z'}(m)$. De term $R_{1,i}^{-3} R_{1+m,i}^{-3}$ gaat voor toenemende m snel naar nul. Om te bepalen voor welke m-waarde de reeks convergeert zijn de volgende bewerkingen uitgevoerd.

In figuur 7.3.1.a, b zijn berekeningen van de twee termen, $g^z(m)$ en $d^z(m)$, op basis van de lineaire magnontheorie als functie van m uitgezet, voor CHAB met het magneetveld evenwijdig aan de kristallografische a-, b- en c-as. De berekeningen zijn genormeerd op de waarde voor $m=0$, de autocorrelatie bijdrage.



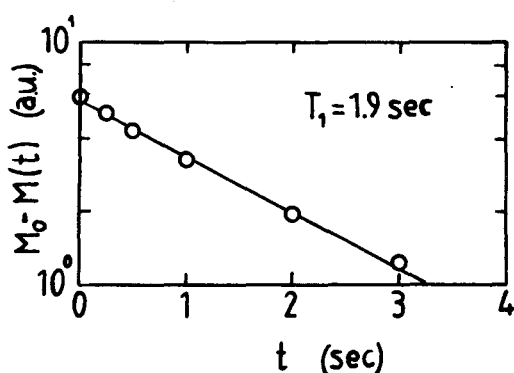
Figuur 7.3.1.

Berekeningen van de termen van vergelijking 7.3.3. voor CHAB, op basis van de lineaire magnontheorie.

In figuur 7.3.1.c staat de berekening van vergelijking 7.3.3., gesommeerd tot en met term m , genormeerd op de sommatie tot en met term $m=10$. Uit deze laatste figuur blijkt dat de reeks met $B//a,b$ -as convergeert voor $m=4$ en met $B//c$ -as voor $m=10$. Voor CHAC gelden dezelfde resultaten.

We hebben nu aangegeven hoe we bij elke combinatie van temperatuur, magneetveld en magneetveldrichting waarbij gemeten is, de kernspin-rooster relaxatietijd kunnen berekenen op basis van de lineaire magnontheorie.

De geometrische factor, en daarmee de kernspin-rooster relaxatietijd, is verschillend voor de 14 protonen. In de vorige paragraaf zagen we dat met behulp van een NMR spectrum slechts groepjes protonen te onderscheiden zijn. Hierdoor wordt telkens de effectieve T_1 van een groepje protonen gemeten. Uit de berekeningen volgt dat een factor 3 verschil in T_1 van de verschillende protonen mogelijk is.



Figuur 7.3.2.

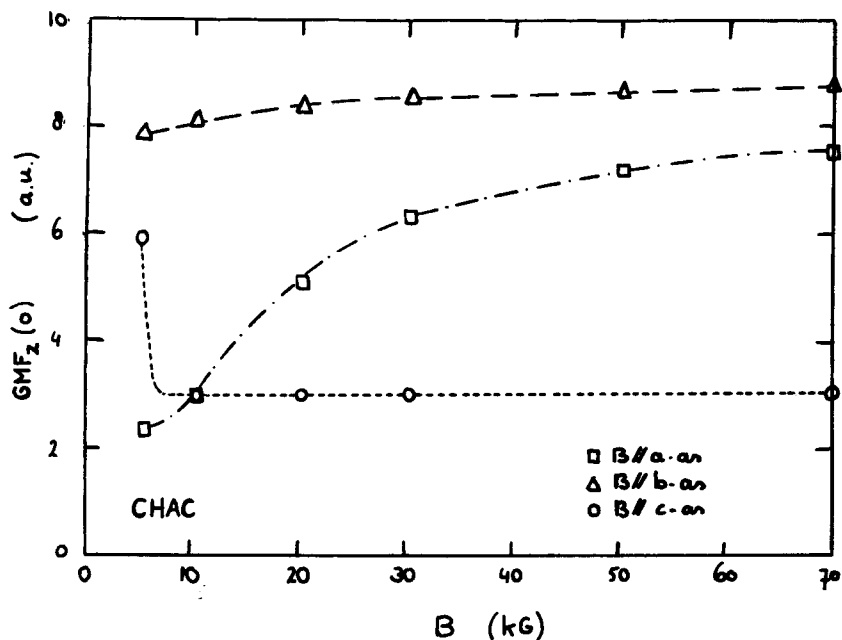
Gesimuleerde T_1 meting aan een combinatie van twee protonen, met $T_1=1$ en 3 sec. en gelijke evenwichtsmagnetisatie.

In figuur 7.3.2. is een gesimuleerde meting van T_1 weergegeven voor twee protonen met respectievelijk $T_1=1$ sec. en $T_1=3$ sec., waarbij is aangenomen dat M_0 voor beide protonen gelijk is.

Met de manier waarop hier de relaxatietijd bepaald wordt, is geen onderscheid te maken tussen de twee tijden. De 'meting' resulteert in een effectieve T_1 van 1.9 sec.. In de vorige paragraaf zagen we al dat de metingen van $M(t)$ telkens beschreven konden worden met één exponent, ondanks het feit dat deze magnetisatie is opgebouwd uit magnetisaties met verschillende exponenten.

De temperatuur afhankelijkheid van T_1^{-1} wordt volledig bepaald door de dynamica, $d(m)$, aangezien de geometrische factor onafhankelijk van de temperatuur is. Voor de magneetveld afhankelijkheid van T_1^{-1} maken we onderscheid tussen $d(m)$ en de geometrische factor. De magneetveld afhankelijkheid van de GMF is te verklaren aan de hand van vergelijking 7.3.2.. De hoek θ tussen de kwantisatie-assen van kernspins en electronspins, is veldafhankelijk totdat de electronspins zich langs het veld richten. Dit is eerder in deze paragraaf al aan de orde gekomen.

In figuur 7.3.3. is de geometrische factor van één proton uitgezet als functie van het magneetveld, gericht langs de drie kristallografische hoofdassen.



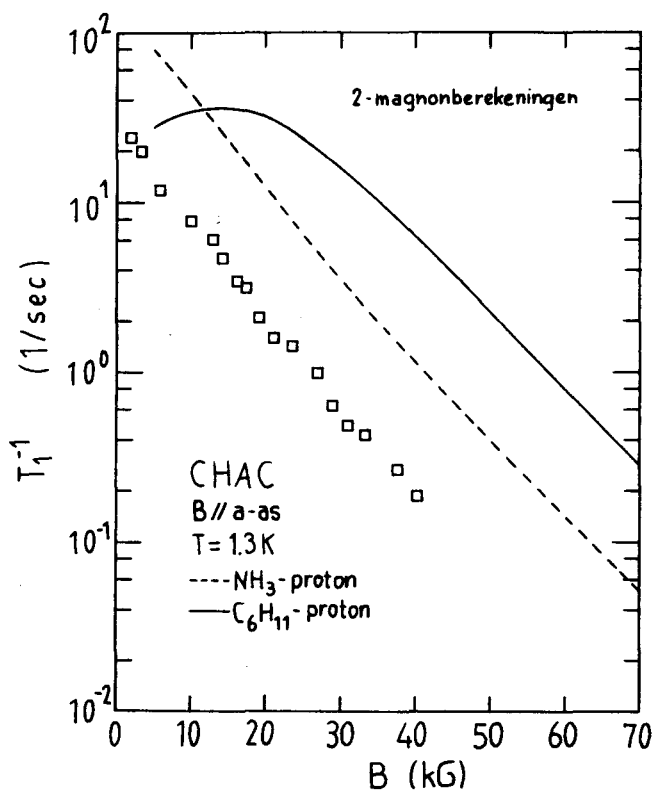
Figuur 7.3.3.

Berekeningen van $GMF^z(0)$ voor CHAC, met $B//a,b,c$ -as. Berekeningen voor CHAB geven eenzelfde beeld.

Voor B//b,c-as zijn de geometrische factoren nagenoeg magneetveld onafhankelijk, terwijl ze voor B//a-as bij lage velden sterk magneetveld afhankelijk zijn.

De temperatuur afhankelijkheid van de dynamische term $d(m)$ en de veld afhankelijkheid van $d(m)$ en $GMF(m)$ zijn gelijk voor de twee subroosters in het geval B//a-, b- of c-as.

In figuur 7.3.4. zijn T_1^{-1} berekeningen uitgezet voor twee protonen, als functie van het magneetveld, met B//a-as in CHAC.



Figuur 7.3.4.

T_1^{-1} berekening voor twee protonen in CHAC, met B//a-as. Er is gekozen voor twee protonen waarvan de veldafhankelijkheid van T_1^{-1} sterk verschilt.

Ten gevolge van een afwijkende magneetveld afhankelijkheid van de geometrische factoren van de twee protonen, zien we bij lage magneetvelden een verschillend kwalitatief verloop van T_1^{-1} als functie van B . Voor hoge magneetvelden wordt de veldafhankelijkheid van T_1^{-1} alleen nog bepaald door de dynamica van de ketens en is dus voor beide protonen gelijk. Dit is in overeenstemming met eerder gepresenteerde metingen van T_1^{-1} aan twee verschillende groepen protonen (figuur 7.2.3.). In de berekeningen van T_1^{-1} met $B//b,c$ -as komt het kwalitatieve verloop als functie van het magneetveld, voor de verschillende protonen, nagenoeg overeen.

In de al eerder gepresenteerde figuren 7.2.5. en 7.2.6. zijn, naast de experimentele resultaten, de berekeningen uitgezet van T_1^{-1} , op basis van het twee-magnon proces.

Voor de berekeningen met $B//a$ -as is een proton genomen waarvan de kwalitatieve resultaten het beste overeenkomen met de experimentele resultaten.

Aangezien de berekeningen te hoog liggen, zijn deze geschaald op de metingen bij lage temperaturen en hoge magneetvelden. In dit gebied wordt het beste aan de basisaanname van de lineaire magnontheorie, lage magnondichtheden, voldaan. Voor CHAC betreft het, afhankelijk van de keuze van het proton, een schaling met een factor 3 tot 5, voor CHAB met een factor 2 tot 3. Deze factoren zijn gelijk voor de resultaten met $B//a$ -, b - of c -as. Een goede verklaring voor deze schalingsfactor is nog niet voor handen

Aan de goede overeenstemming voor de experimenten met het magneetveld evenwijdig aan de kristallografische a -as, zowel voor CHAC als voor CHAB, mag op al eerder genoemde gronden (figuur 7.3.4.) vooralsnog geen grote waarde gehecht worden.

In het algemeen zien we dat voorspellingen op basis van de lineaire magnontheorie, voor hoge temperaturen en lage magneetvelden af gaan wijken van de metingen. Dit zou een gevolg

kunnen zijn van hogere orde magnon processen welke niet beschreven worden door de lineaire magnontheorie en/of van de bijdrage van niet-lineaire excitaties zoals solitonen.

Voor een beschouwing van deze bijdragen beperken we ons tot CHAB, met het magneetveld gericht langs de kristallografische c-as. In hoofdstuk 6 zagen we dat de dynamica van de ketens in CHAB, vanwege de easy-plane anisotropie en met B in het voorkeursvlak, bij benadering te beschrijven is met de sine-Gordon vergelijking. Deze vergelijking heeft onder andere de niet lineaire solitonen als oplossing. In hoofdstuk 4 is aangegeven dat de c-as voor beide subroosters van CHAB in het voorkeursvlak ligt.

7.4. De bijdrage van het drie-magnon proces en van solitonen tot T_1 in CHAB met B//c-as

De algemene uitdrukking 2.4.5. voor T_1^{-1} is te schrijven als:

$$T_1^{-1} = \sum_m \left(q_i^{x'}(m) d^{x'}(m) + q_i^{y'}(m) d^{y'}(m) + q_i^{z'}(m) d^{z'}(m) \right) \quad (7.4.1)$$

$$\text{waarin } d^{\alpha'}(m) = \int_0^{\pi} d(qa) S^{\alpha\alpha'}(q, \omega_L) \cos(mqa)$$

$d = x', y', z'$: het assenstelsel met z'

als voorkeursrichting.

Er van uitgaande dat magnonen en solitonen onderling geen interactie hebben, kunnen de bijdragen tot $d(m)$ van twee- en drie-magnon proces en solitonen gescheiden worden:

$$d^{x'}(m) = d_{3\text{magn}}^{x'}(m) + d_{\text{sol}}^{x'}(m) \quad (7.4.2.a)$$

$$d^{y'}(m) = d_{3\text{magn}}^{y'}(m) + d_{\text{sol}}^{y'}(m) \quad (7.4.2.b)$$

$$d^{z'}(m) = d_{2\text{magn}}^{z'}(m) + d_{\text{sol}}^{z'}(m) \quad (7.4.2.c)$$

Termen die in CHAB geen bijdrage tot T_1^{-1} leveren zijn weggelaten.

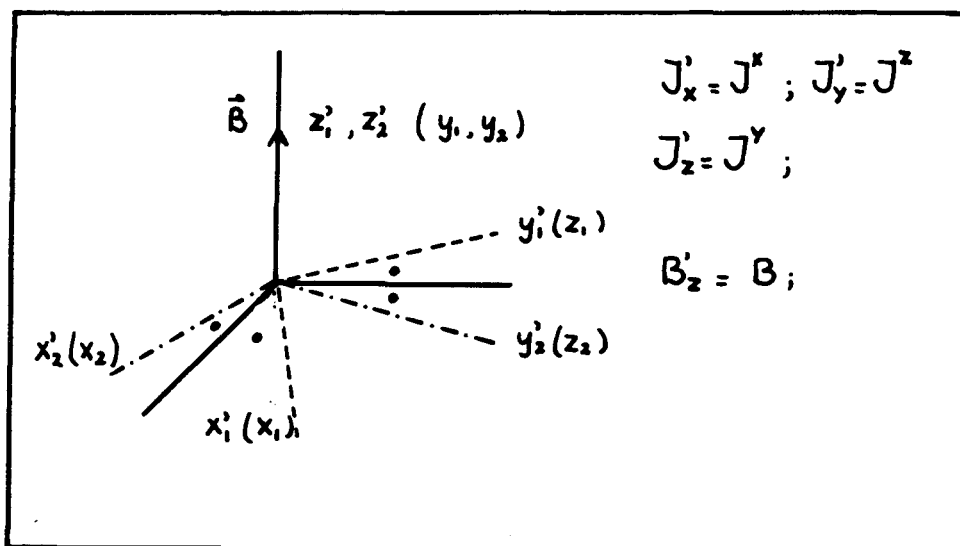
Voor CHAB met B//c-as valt de voorkeursrichting van de electronspins, met $B \gg 1$ kG, samen met de c-as. Dit is een gevolg van het geringe verschil tussen J^y en J^z .

Tijdens de experimenten was het magneetveld altijd groter dan 1 kG. Voor CHAB met B//c-as kunnen we dus uitgaan van de situatie zoals weergegeven in figuur 7.4.1.. De geometrische factoren zijn dan magneetveld onafhankelijk, zoals we overigens al zagen in de vorige paragraaf (figuur 7.3.3.).

Naast de eerder gegeven bijdrage van het twee-magnon proces, worden nu de bijdrage van het drie-magnon proces en solitonen behandeld.

Voor de berekening van $d_{3\text{magn}}^{\alpha}(m)$ gebruiken we de uitdrukkingen 5.4.4. voor de DFF's. De parameters A'_k en B'_k worden hierbij volgens vergelijking 5.2.7. berekend met de interactieparameters zoals gedefiniëerd in figuur 7.4.1..

In hoofdstuk 6 is al aangegeven dat voor de berekening van $d_{\text{sol}}^{\alpha}(m)$ de kleine anisotropie in het voorkeursvlak van CHAB verwaarloosd wordt. Tevens wordt uitgegaan van een magneetveld in het voorkeursvlak. Hieraan wordt, met B//c-as, voor beide subroosters voldaan (zie figuur 7.4.1.).



Figuur 7.4.1.

De magnetische voorkeursassen (x' , y' , z') van de twee subroosters (1 en 2) voor $B > 1$ kG. Tussen haakjes staan de asrichtingen in nulveld.

In figuur 7.4.2. zijn resultaten weergegeven waarin naast twee-magnon proces berekeningen, ook de som van de bijdrage van twee- en drie-magnon processen zijn uitgezet. Deze som is geschaald op de metingen bij lage temperatuur en hoge magneetvelden. We zien dat bij lage magneetvelden het drie-magnon proces een dominerende bijdrage levert.

Voor de berekening van de soliton bijdrage tot T_1^{-1} in CHAB met $B//c$ -as, gaan we uit van vergelijking 7.4.1. en 7.4.2..

In hoofdstuk 6 (vergelijking 6.2.1.) zijn de volgende uitdrukkingen gegeven:

$$d_{sol}^{x'}(m) = \eta \frac{4\pi}{\pi} \left(\frac{\pi \hbar \omega_L}{J - J_{x'}} \right) \int_{q'}^{\pi} d(qa) \quad (7.4.3.a)$$

$$F(q, \omega_L) \left\{ 1 / \left(Q \cosh Q \right) \right\}^2 \cos(mqa)$$

$$d_{sol}^{y'}(m) = \eta \frac{4}{\pi} (16S)^2 \int_{q'}^{\pi} d(qa) \quad (7.4.3.b)$$

$$F(q, \omega_L) \left(Q / \cosh Q \right)^2 \cos(mqa)$$

$$d_{sol}^{z'}(m) = \eta \frac{4}{\pi} (16S)^2 \int_{q'}^{\pi} d(qa) \quad (7.4.3.c)$$

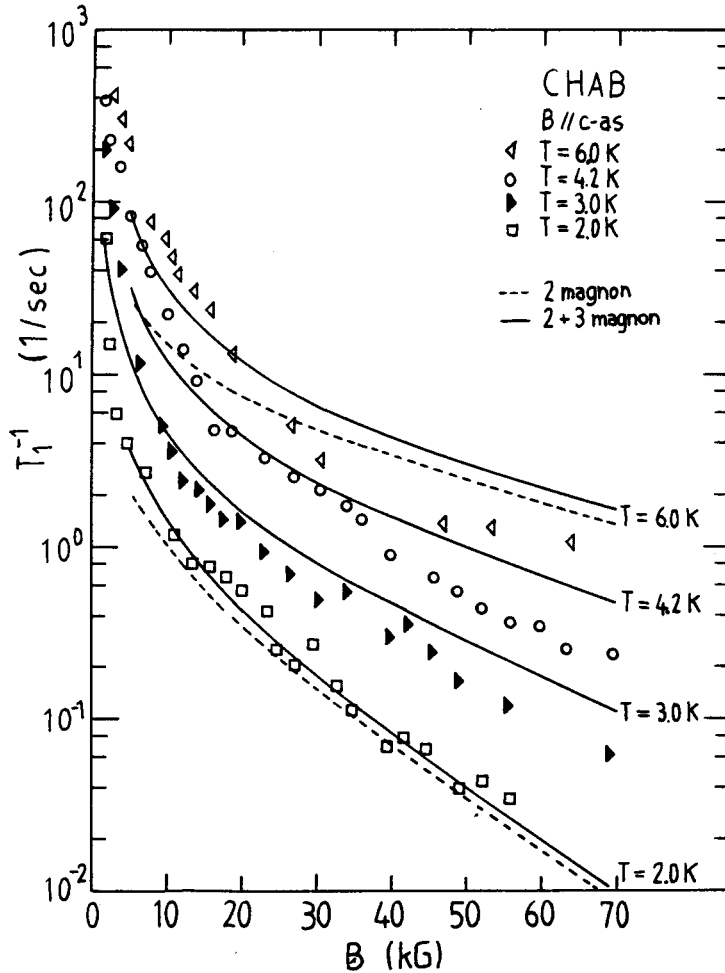
$$F(q, \omega_L) \left(Q / \sinh Q \right)^2 \cos(mqa)$$

waarin $\eta = \frac{\exp(-E_s^0/k_B T)}{k_B T}$

$$q' = \frac{\omega_L a}{c} \cdot$$

In figuur 7.4.3.a, b zijn de afzonderlijk berekende termen $g^{\alpha}(m)$ en $d_{sol}^{\alpha}(m)$, voor B//c-as uitgezet als functie van m, genormeerd op de waarden voor m=0.

In figuur 7.4.3.c is naast de sommatie tot en met m van de x', y' en z' componenten van vergelijking 7.4.1., ook de som hiervan uitgezet. Al deze berekeningen zijn genormeerd op de totale som tot en met m=10.



Figuur 7.4.2.

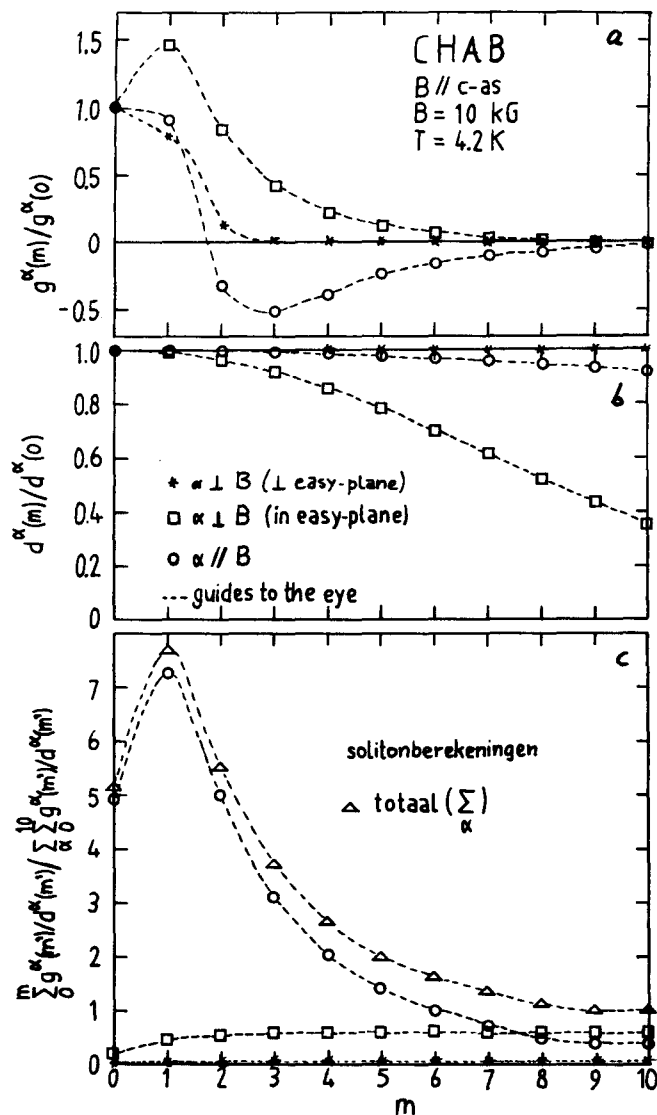
Berekeningen voor de bijdrage aan T_1^{-1} van de twee- en drie-magnon processen. De berekeningen zijn geschaald op de metingen bij lage temperatuur en hoge magneetvelden.

We zien dat de bijdrage van de component loodrecht op het voorkeursvlak (x') vrijwel geen bijdrage levert. De componenten in het voorkeursvlak, evenwijdig aan en loodrecht op het magneetveld, convergeren respectievelijk voor $m=10$ en $m=4$.

In hoofdstuk 6 is al aangegeven dat voor de soliton bijdrage bij benadering geldt (vergelijking 6.2.2.):

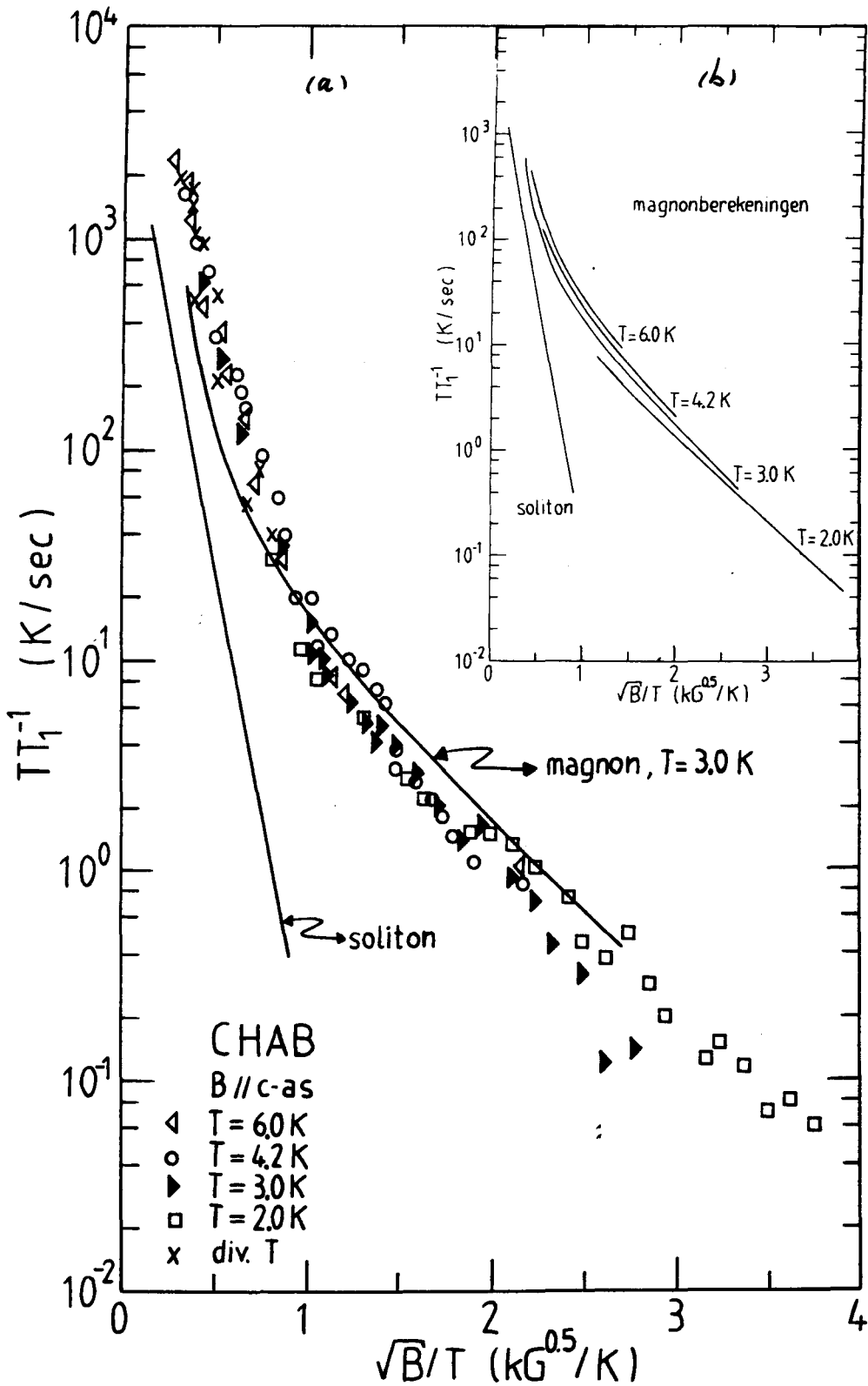
$$T T_1^{-1} \sim \exp(-\alpha \sqrt{B}/T). \quad (7.4.4)$$

In figuur 7.4.4.a zijn daarom de metingen aan CHAB met B//c-as uitgezet als de logaritme van πT_1^{-1} versus \sqrt{B}/T . De berekeningen van de soliton bijdrage voor de verschillende temperaturen vallen inderdaad samen op één lijn ('schalen') met helling -10.95. De berekeningen zijn gedaan voor hetzelfde proton als berekeningen van de bijdrage van het twee- en drie-magnon proces, welke eerder in dit hoofdstuk aan de orde gekomen zijn.



Figuur 7.4.3.

Berekeningen van de termen van vergelijking 7.4.1., op basis van solitonen.



Figuur 7.4.4.

Berekening van T_1^{-1} op grond van de soliton bijdrage. Tevens is de bijdrage van twee- en drie-magnon proces voor $T=3.0\text{K}$ uitgezet. In de inzet (b) is dit gedaan voor de verschillende temperaturen.

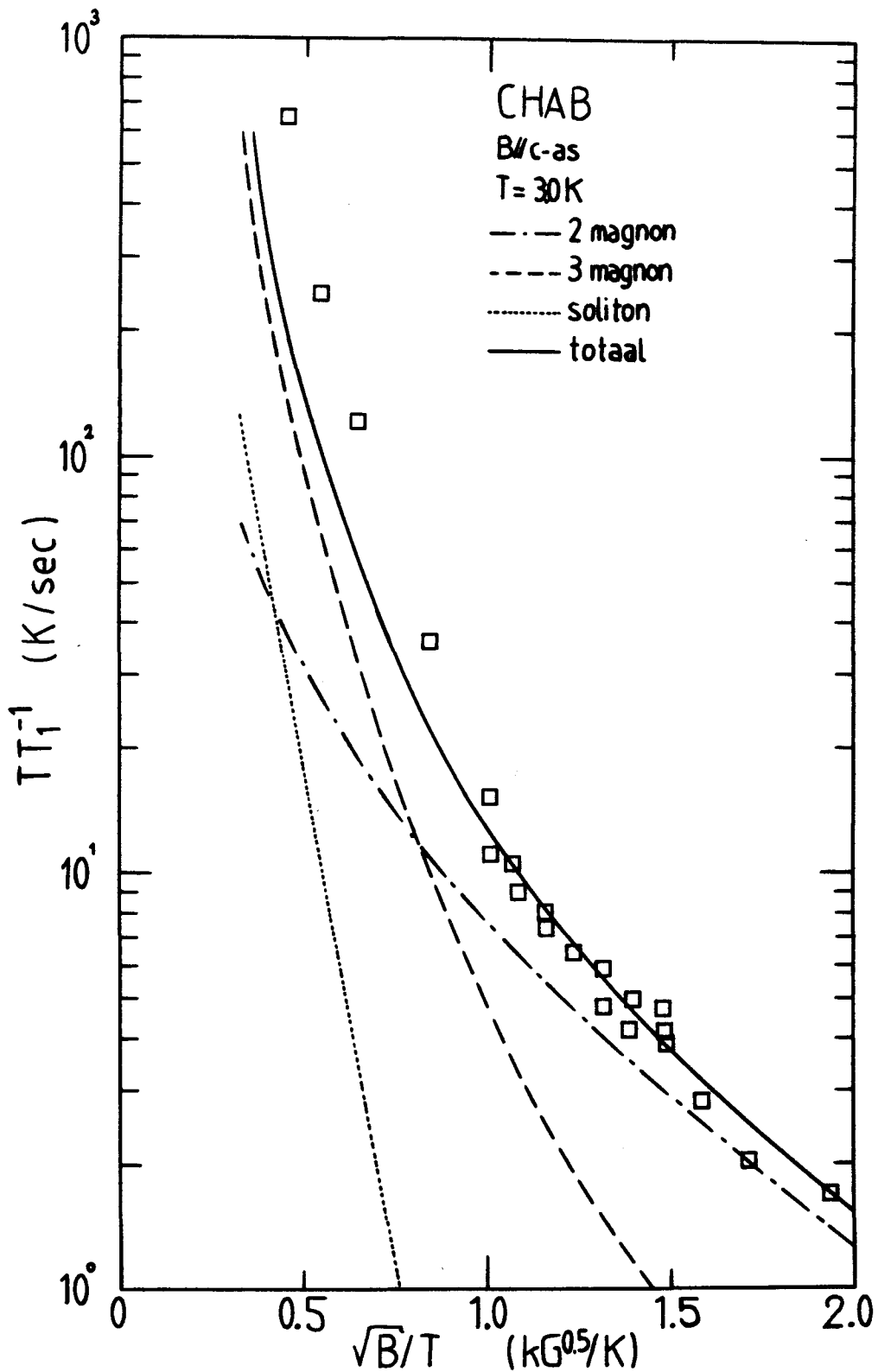
Het schalen van de metingen voor $\sqrt{B}/T < 0.6 \text{ kg}^{1/2}\text{T}^{-1}$ zou een aanwijzing kunnen zijn voor de aanwezigheid van solitonen. De metingen schalen echter ook in een gebied waar de lineaire magnontheorie een goede beschrijving geeft en de soliton bijdrage te verwaarlozen is.

In figuur 7.4.4.b zijn naast de soliton bijdrage ook de bijdrage van twee- en drie-magnon proces uitgezet, voor de verschillende temperaturen. De laatst genoemde berekeningen schalen niet voor de verschillende temperaturen. Op basis van deze berekeningen is het schalen van de metingen, gegeven de onnauwkeurigheid, niet verwonderlijk. Op grond van de helling zijn de verschillende bijdragen ook niet duidelijk te onderscheiden.

In figuur 7.4.5. zien we de metingen van CHAB met B//c-as en $T=3.0 \text{ K}$. Tevens zijn de berekeningen van de bijdrage van twee- en drie-magnon proces en van solitonen afzonderlijk weergegeven, naast de T_1^{-1} berekening op grond van vergelijking 7.4.1..

De schalingsfactor voor alle berekeningen is bepaald door schaling van deze laatste berekening op de metingen in het hoge magneetveld gebied.

Uit figuur 7.4.5. blijkt dat bij lage velden solitonen een niet te verwaarlozen bijdrage leveren, maar dat deze klein is ten opzichte van de bijdrage van het drie-magnon proces.



Figuur 7.4.5.

T_1^{-1} berekeningen op basis van twee- en drie-magnon proces en solitonen, voor CHAB met B//c-as en T=3.0 K. De getrokken lijn is de som van de drie berekeningen. Deze som is geschaald op de metingen voor hoge \sqrt{B}/T .

7.5. Conclusies

De temperatuur en magneetveld afhankelijkheid van de kernspinooster relaxatietijd in CHAB en CHAC wordt, voor lage temperaturen en hoge magneetvelden, goed beschreven door berekeningen op basis van de lineaire magnontheorie. De absolute grootte van de berekeningen ligt echter te hoog, respectievelijk een factor 2 tot 3 en 3 tot 5, afhankelijk van de proton keuze.

De afwijkingen bij hoge T en lage B kunnen verklaard worden met het drie-magnon proces en solitonen, voor CHAB met B//c-as. De bijdrage van solitonen is echter klein ten opzichte van de bijdrage van het drie-magnon proces. Een conclusie omtrent de aanwezigheid van niet-lineaire solitonen in de ketens van CHAB, het doel van dit onderzoek, is daarom niet mogelijk. Ook het feit dat de metingen, bij verschillende temperaturen, schalen in een $\log(TT_1^{-1})$ versus \sqrt{B}/T plaatje is niet bruikbaar, aangezien de berekeningen van de twee- en drie-magnon proces bijdrage bij benadering ook een dergelijk gedrag voorstellen.

Bij de interpretatie van de resultaten zoals gegeven in dit hoofdstuk moeten een paar kanttekeningen gemaakt worden. Voor de berekening van de bijdrage van het twee- en drie-magnon proces gaan we uit van een kleine magnondichtheid. Voor hoge temperaturen en lage magneetvelden wordt deze dichtheid groter (vergelijking 5.2.10.), zodat daar de berekeningen minder betrouwbaar worden.

De uitdrukking voor de solitondichtheid (vergelijking 6.1.6.) gaat uit van onafhankelijke quasi-deeltjes. Voor hogere solitondichtheid gaan onderlinge interacties optreden zodat uitdrukking 6.1.6. aangepast moet worden. Het geldigheidsgebied van de gegeven uitdrukking voor de solitondichtheid is ongeveer $k_B T/E_s^0 \ll 0.17$ [23], wat neer komt op $\sqrt{B}/T \gg 0.54$ voor CHAB. Voor de uitdrukking 7.4.2. nemen we aan dat de bijdragen van twee- en drie-magnon proces en solitonen tot T_1^{-1} opgeteld mogen worden. Dit is toegestaan als de excitaties geen onder-

linge interacties hebben. In het gebied van hoge temperaturen en lage magneetvelden, waar de dichtheden groter worden, is dit waarschijnlijk niet het geval.

Een vergelijking van de kwalitatieve resultaten als functie van B en T voor CHAB en CHAC, twee systemen met duidelijk verschillende anisotropie, duidt niet op een essentieel verschil in de dynamica van de respectievelijke electronspinketens.

Het ziet er derhalve naar uit dat kernspin-rooster relaxatietijd metingen niet geschikt zijn om de verwachting van het bestaan van solitonen in CHAB te ondersteunen.

Om naast de resultaten van de soortelijke warmte experimenten extra aanwijzingen te krijgen voor de aanwezigheid van solitonen in CHAB, worden in de nabije toekomst neutronenverstrooiings experimenten aan CHAB gedaan. Dergelijke experimenten gaven eerder sterke indicaties voor de aanwezigheid van solitonen in CsNiF_3 en in TMMC.

Voor een meer éénduidige interpretatie van T_1 metingen bestaat de mogelijkheid experimenten te doen met half-gedeutereerd CHAB. Hierin zijn de H's ($I=\frac{1}{2}$) van de C_6H_{11} groepen vervangen door D's ($I=0$). Er wordt dan altijd gemeten aan een NH_3 proton, waardoor de onzekerheid in de geometrische factor kleiner wordt.

REFERENTIES

- [1] Schlichter, Principles of Magnetic Resonance,
(Harper & Row, New York, 1963).
- [2] C.J.M. Denissen, afstudeerverslag THE, maart 1982.
- [3] L. Bol, stageverslag THE, oktober 1983.
- [4] G.L. Squires, Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering (Oxford University Press, 1971).
- [5] R. Kubo and K. Tomita, J. Phys. Soc. Jpn. 9 (1954) 888.
- [6] A.C. Phaff, Ph. D. proefschrift, Eindhoven (1984).
- [7] A.M.C. Tinus, Ph. D. proefschrift, Eindhoven, nog te verschijnen.
- [8] H.A. Groenendijk, H.W.J. Blöte, A.J. van Duyneveldt, R.M. Gaura, C.P. Landee and R.D. Willet, Physica 106 B (1981) 47.
- [9] G.C. de Vries, privé communicatie.
- [10] K. Kopinga, A.M.C. Tinus and W.J.M. de Jonge, Phys. Rev. B25 (1982) 4685.
- [11] T. Holstein and H. Primakoff, Phys. Rev. 58 (1940) 1098.
- [12] N. Bogoliubov, J. Phys. USSR 11 (1947) 23.
- [13] Beeman and Pincus, Phys. Rev. 166 (1968) 359.
- [14] J.C. van gool, stageverslag THE, maart 1984.
- [15] H.J. Mikeska, J. Phys. C: Solid State Phys. 11 (1978) L29.
- [16] H.J. Mikeska, J. Magn. Magn. Mat. 13 (1979) 35.
- [17] M. Steiner, J. Appl. Phys. Vol. 50 11 (1979) 7395.
- [18] Goto, Phys. Rev. B 28 (1983) 6347.
- [19] P.H.A. Mutsearts, stageverslag THE, september 1983.
- [20] K. Kopinga en J. Millenaar, Intern rapport THE/VVS/MO/78-10.
- [21] E.J.W. van Vliembergen, stageverslag THE, juni 1983.
- [22] T. Breuls, stageverslag THE, mei 1980.
- [23] A.M.C. Tinus, privé communicatie.