

Instytut Fizyki Jądrowej
im. Henryka Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków

<http://www.ifj.edu.pl/publ/hab/>

Kraków, listopad 2015

Zastosowanie techniki μ SR w badaniach
własności magnetycznych wybranych
magnetyków molekularnych

Piotr M. Zieliński

Rozprawa habilitacyjna

Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować wszystkim osobom, które przyczyniły się do powstania tej pracy.

Serdeczne podziękowania pragnę złożyć prof. dr hab. Tadeuszowi Wasiutyńskiemu za wieloletnią opiekę naukową, liczne i cenne wskazówki, które zaowocowały na różnych etapach powstawania niniejszej pracy. Dziękuję dr hab Robertowi Pelce za dyskusje dotyczące analizy wyników uzyskanych metodą μ SR dla szeregu magnetyków molekularnych.

Pragnę także podziękować dr Mariuszowi Czapli oraz mgr Piotrowi Koniecznemu za wspólnie przeprowadzone eksperymenty mionowe oraz gorące dyskusje dotyczące metody μ SR.

Podziękowania kieruję do prof. dr hab. Barbary Siekluckiej i jej zespołu, a w szczególności do dr Roberta Podgajnego i dr Dawida Pinkowicza za syntezę materiałów pomiarowych.

Szczególnie gorąco pragnę podziękować moim bliskim za cierpliwość i wyrozumiałość podczas pisania niniejszej dysertacji.



Preface

The subject of this paper is an application of the muon spin research (μ SR) in study of critical properties of molecule-based magnetic materials, particularly the novel cyano-bridged molecular networks.

Among several elementary particles commonly used in condensed matter science, the positive muon is fast establishing itself alongside the electron, the positron and the neutron. Although it would be an exaggeration to describe the muon as a universal microscopic probe, but only a few restrictions exist as to the suitability of the examined material. Research involving muons provides a wealth of structural and dynamical information on the atomic scale on metallic systems, on magnetic materials, on semiconductors and on insulators, including organic and molecular materials.

μ SR spectroscopy makes use of implanted muons to probe properties of matter at the microscopic level. According to one of the earliest definition of μ SR - appeared on the cover of the first issue of the μ SR Newsletter in 1974 -: “ μ SR stands for Muon Spin Relaxation, Rotation, Resonance, Research or what have you”. Generally speaking, the abbreviation covers any study of the interactions of the muon’s magnetic moment with its surrounding following implantation in matter of choice. μ SR is a relatively new nuclear method, that can be classified in between NMR and diffraction techniques. . However, a key difference is the fact that in μ SR one does not rely on internal nuclear spins, making use of the muon’s spin instead. Moreover, no radio-frequency technique alignment of the probing spin is required. Another clear distinction between the μ SR technique and those involving neutrons or X-rays is that scattering is not involved. Neutron diffraction techniques, for example, use the change in energy and/or momentum of a scattered neutron to deduce the sample properties. In contrast to the neutron diffraction techniques, the implanted muons are not diffracted but remain in a sample until the time of their natural decay. A careful analysis of the decay positrons provides information about the interaction between the implanted muon and environment it is probing.

The $[\text{M}(\text{CN})_8]^{n-}$ complexes, are universal building blocks for a molecule-based magnets, leading to various spatial structures, depending on the surrounding ligands and the choice of the metal ions. With these complexes many novel, functional magnetic compounds of different network dimensio-

nality and unique physical properties have been recently developed. Research on functionality of organic and metalorganic systems receives still growing attention, since in case of molecular material it is possible to design its properties through careful preparation of the chemical synthesis path. Molecular magnets predominantly belong to the class of compounds involving well localized magnetic moments. Unprecedented properties of novel molecule-based magnetic materials are due to interplay of unique molecular network architectures and magnetic anisotropy induced by different coordination patterns. Such features together with the fact that the nature and symmetry of magnetic interactions is encrypted in the critical behaviour makes them a perfect testing ground of the existing theoretical spin models. The μ SR experimental method allows to study magnetic properties of such materials in zero applied field. Therefore it is perfectly suited to study magnetic fluctuations and spin dynamics in the vicinity of phase transition, supplying complete set of static and dynamic critical exponents.

Present dissertation concerns study of critical behaviour for six molecular magnets based on $[M(\text{CN})_8]^{n-}$ building blocks ($M = \text{W}^{\text{V}}, \text{Mo}^{\text{V}}, \text{Nb}^{\text{IV}}$) and d-electron spin centres such as $\text{Cu}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}$.

First part of this monograph provides a brief description of muon as a elementary particle and its interaction in condensed matter. The second part contains general introduction to the μ SR experimental technique itself as well as its application in study of critical properties of magnetic materials. The second part was also meant to serve as a basic handbook, for students and possible new users, wishing to utilize this experimental method in their research. Therefore author tried to make it possibly comprehensive. The third part of this monography is devoted to analysis of μ SR data obtained for six compounds exhibiting different dimensionalities of crystal and magnetic structures. The fourth and last part of this paper summarizes main conclusions presented in this habilitation thesis.

This dissertation intends to be an example of application of the μ SR technique in study of critical phenomena in molecule-based magnetic materials.

The author's intention was, that this work could be a handy guide for those, (students, researchers) wishing to use μ SR method for the first time.

Spis treści

| | |
|--|-----------|
| Lista ważnych symboli i skrótów | ix |
| I Miony | 1 |
| 1 Miony jako cząstki elementarne | 5 |
| 1.1 Wybrane własności mionu | 5 |
| 1.2 Podstawowe oddziaływania mionu z materią | 7 |
| 1.3 Generacja i rozpad spolaryzowanych mionów | 8 |
| 1.3.1 Polaryzacja mionów w rozpadzie $\pi \mu$ | 8 |
| 1.3.2 Asymetria pozytonów emitowanych w rozpadach mionów | 8 |
| 2 Źródła mionów | 13 |
| 2.1 Produkcja wiązek mionów o spolaryzowanych spinach | 14 |
| 2.2 Typy wiązek mionów generowanych w źródłach akceleratoro- wych | 15 |
| 2.2.1 Struktura czasowa wiązki mionów | 15 |
| 2.2.2 Widmo energii produkowanych mionów | 17 |
| 2.3 Dostępność akceleratorowych źródeł mionów | 21 |
| 3 Miony w materii skondensowanej | 27 |
| 3.1 Rozpraszanie energii μ^+ w materii skondensowanej | 27 |
| 3.2 Zachowanie mionów w ciele stałym | 30 |
| II μSR - rotacja, relaksacja, rezonans spinu mionu | 31 |
| 4 μSR - wprowadzenie | 35 |
| 4.1 Geometria eksperymentu | 40 |
| 4.2 Podstawowe funkcje polaryzacji mionów w metodzie μ SR . . . | 42 |
| 4.2.1 Funkcje polaryzacji w poprzecznym polu magnetycz- nym (TF) | 44 |
| 4.2.2 Funkcje polaryzacji w podłużnym polu magnetycznym (LF) | 46 |

| | | |
|--|--|------------|
| 5 | Metoda μSR w badaniach materiałów magnetycznych | 51 |
| 5.1 | Zależność sygnału polaryzacji spinu mionów od pola \vec{B}_{ext} w magnetykach o strukturze polikrystalicznej. | 52 |
| 5.2 | Pole magnetyczne w miejscu lokalizacji mionu | 56 |
| 5.2.1 | Oddziaływanie mionu z pojedynczym elektronem | 56 |
| 5.2.2 | Oddziaływanie spinu mionu w ciele stałym | 57 |
| 5.2.3 | Przesunięcie częstości w para- i dia-magnetykach. | 62 |
| 5.2.4 | Lokalne pole magnetyczne w materiałach magnetycznych. | 64 |
| 6 | Przejścia fazowe i zjawiska krytyczne w magnetykach | 67 |
| 6.1 | Modele układów magnetycznych | 68 |
| 6.2 | Definicja wykładników krytycznych | 70 |
| 6.3 | Zastosowanie techniki μ SR w badaniach zjawisk krytycznych | 71 |
| III Badanie mikroskopowych własności magnetycznych wybranych magnetyków metodą μSR | | 77 |
| 7 | Charakterystyka badanych oktacyjanków metali d-elektronowych | 81 |
| 7.1 | Struktury badanych magnetyków molekularnych | 82 |
| 7.1.1 | Struktura związku Cu ₄ W ₄ | 83 |
| 7.1.2 | Struktura związku Cu ₇ W ₄ | 84 |
| 7.1.3 | Struktura związku Mn ₂ Nb | 85 |
| 7.1.4 | Struktura związku Cu ₃ Mo ₃ | 87 |
| 7.1.5 | Struktura związku Cu ₃ W ₂ | 87 |
| 7.1.6 | Struktura związku Fe ₂ Nb | 88 |
| 8 | Analiza danych doświadczalnych | 89 |
| 8.1 | Cu ₄ W ₄ | 89 |
| 8.2 | Cu ₇ W ₄ | 95 |
| 8.3 | Mn ₂ Nb | 98 |
| 8.4 | Cu ₃ Mo ₃ | 101 |
| 8.5 | Cu ₃ W ₂ | 104 |
| 8.6 | Fe ₂ Nb | 108 |
| 9 | Podsumowanie wyników | 113 |
| A | Inne odmiany metody μSR | 115 |
| A.1 | ALC- μ SR | 115 |
| Spis rysunków | | 117 |
| Spis tabel | | 121 |

Lista ważnych symboli i skrótów

| | |
|---------------|--|
| $A(t)$ | Czasowa funkcja asymetrii mionów. |
| K_μ | Przesunięcia Knighta częstości precesji mionu. |
| K'_{dip} | Przesunięcie częstości precesji mionu, związane z polem dipolowym pochodzącym od momentów magnetycznych znajdujących się wewnątrz sfery Lorentza. |
| K_{exp} | Doświadczalnie przesunięcie częstości precesji mionów; Spowodowanym przyłożeniem pola \vec{B}_{ext} . |
| K_{hyp} | Przesunięcie częstości precesji mionu, związane z polem dipolowym nadsubtelnym. |
| Mu | Mionium - egzotyczny atom zbudowany z antymionu μ^+ i elektronu e^- . |
| $N(t)$ | Liczba rejestrowanych pozytonów. |
| $P_z(t)$ | Podłużna funkcja polaryzacji. |
| $P_x(t)$ | Poprzeczna funkcja polaryzacji. |
| R_0 | Zasięg mionu w materii skondensowanej. |
| Δ_G | Odchylenie standardowe składowej Gaussowskiego rozkładu pola; Zależnie od kontekstu może się odnosić geometrii poprzecznego (TF), podłużnego (LF) lub zerowego (ZF) pola; Jego kwadrat Δ_G^2 jest wariancją rozkładu. |
| Δ_L | Szerokość połówkowa składowej Lorentzowskiego rozkładu pola. |
| γ_{Mu} | Stosunek żyromagnetyczny mionium. |
| γ_μ | Stosunek żyromagnetyczny mionu. |

| | |
|-----------------------|---|
| λ_x | Szybkość eksponencjalnego zaniku $P_x(t)$. Odpowiada wielkości $1/T_2$ w nomenklaturze NMR. |
| λ_z | Szybkość eksponencjalnego zaniku $P_z(t)$. Odpowiada wielkości $1/T_1$ w nomenklaturze NMR. |
| $\mathcal{H}_{Z,\mu}$ | Operator Hamiltona efektywnego oddziaływania Zeemana. |
| $\mathcal{H}_{\mu-e}$ | Operator Hamiltona dla układu złożonego z antymionu μ^+ i elektronu e . |
| μ | Mion, nietrwała cząstka elementarna występująca w dwóch stanach ładunkowych, μ^+ , μ^- . |
| μ SR | Spektrometria rotacji, relaksacji, rezonansu mionów. |
| μ_0 | Przenikalność magnetyczna próżni. |
| μ_B | Magneton Bohra. |
| μ_μ | Moment magnetyczny mionu. |
| μ_e | Moment magnetyczny elektronu. |
| μ_p | Moment magnetyczny protonu. |
| ν_c | Częstość korelacji magnetycznych. |
| ω_μ | Częstość precesji kątovej mionu. Zależnie od kontekstu $\omega_\mu = \gamma_\mu B_{loc}$, $\omega_\mu = \gamma_\mu B_0$, $\omega_\mu = \gamma_\mu B_{ext}$. |
| τ_μ | Średni czas życia swobodnego mionu. |
| \vec{A} | Potencjał wektorowy. |
| \vec{B}_0 | Wektor wewnętrznego, spontanicznego pola magnetycznego w miejscu lokalizacji mionu. |
| \vec{B}_{Fermi} | Wektor pola magnetycznego, związanego z oddziaływaniem kontaktowym Fermiego pomiędzy momentem magnetycznym mionu i gęstością namagnesowania elektronów przewodnictwa, w miejscu lokalizacji mionu; Operator w kontekście kwantowo-mechanicznym. |
| \vec{B}_{Lor} | Wektor pola Lorentza; Pochodzi od momentów magnetycznych zlokalizowanych na powierzchni sfery Lorentza. |
| \vec{B}_{RKKY} | Wektor pola magnetycznego związanego z oddziaływaniem RKKY momentów magnetycznych mionu i zlokalizowanych, niesparowanych elektronów, przenoszonego poprzez elektrony przewodnictwa. |

| | |
|------------------|---|
| \vec{B}_{dem} | Wektor pola demagnetyzacji; Jest to pole dipolowe pochodzące od momentów magnetycznych próbki. |
| \vec{B}_{dip} | Wektor dipolowego pola magnetycznego w, miejscu implantacji mionu; Pochodzi od oddziaływania dipolowego momentu magnetycznego mionu i zlokalizowanych momentów magnetycznych całej próbki; operator w kontekście kwantowo-mechanicznym. |
| \vec{B}'_{dip} | Wektor dipolowego pola magnetycznego w miejscu lokalizacji mionu; Związany z momentami magnetycznymi znajdującymi się wewnątrz sfery Lorentza. |
| \vec{B}_{ext} | Wektor zewnętrznego pola magnetycznego. |
| \vec{B}_{loc} | Wektor lokalnego pola magnetycznego w miejscu implantacji mionu; operator w kontekście kwantowo-mechanicznym. |
| \vec{S}_μ | Wektor spinu mionu; operator w kontekście kwantowo-mechanicznym; wektor początkowej polaryzacji spinów wiązki mionów, o wartości proporcjonalnej do $\vec{S}_\mu(t=0)$. |
| $\vec{\mu}_\mu$ | Wektor momentu magnetycznego mionu. |
| a_0 | Początkowa (maksymalna) asymetria mionów w eksperymencie μ SR. |
| a_{as} | Parametr asymetrii rozpadu mionu. |
| f_μ | Częstość precesji mionu w polu magnetycznym. |
| g_e | Współczynnik rozszczepienia spektroskopowego elektronu. |
| m_μ | Masa spoczynkowa mionu. |
| m_e | Masa spoczynkowa elektronu. |
| m_p | Masa spoczynkowa protonu. |
| CMMS | The Centre for Molecular and Materials Science of TRI-University Meson Facility. |
| ISIS | ISIS pulsed neutron and muon source of the Rutherford Appleton Laboratory. |
| LF | Odniesienie do geometrii eksperymentu, eksperyment w geometrii podłużnego zewnętrznego pola magnetycznego. |
| MLF | Materials and Life Science Experimental Facility of the Japan Proton Accelerator research Complex. |

| | |
|----------|---|
| $S\mu S$ | Swiss Muon Source of the Paul Scherrer Institute. |
| TF | Odniesienie do geometrii eksperymentu, eksperyment w geometrii poprzecznego zewnętrznego pola magnetycznego. |
| ZF | Odniesienie do geometrii eksperymentu, eksperyment w geometrii podłużnej w zerowym zewnętrznym polu magnetycznym. |

Część I

Miony

Na początku lat 30-tych XX wieku znane były trzy podstawowe cząstki materii: elektron, proton i kwant γ . Przyjmowano, że atomy zbudowane są z protonów i elektronów, dookoła których krążyły elektrony poruszające się po określonych orbitach. W 1932 r. James Chadwick sformułował i następnie potwierdził eksperymentalnie hipotezę istnienia neutronu, korygując tym samym dotychczasowy model budowy jądra atomowego. Pod koniec drugiej dekady XX w. Skobelcyn zainicjował badania nad promieniowaniem kosmicznym przy użyciu komory Wilsona [92]. Badania na tym polu kontynuował Kunze który w 1933 r. opublikował pierwszą fotografię śladu mionu, cząstki której wówczas nie potrafił jeszcze zidentyfikować [58]. Cztery lata później, Neddermeyer i Anderson [73] opublikowali wyniki serii analogicznych doświadczeń wykonanych w 1936 r., potwierdzając istnienie tej nowej cząstki. Oszacowali oni, że wartość masy owej cząstki to około 240 mas elektronu [74]. Początkowo nadano jej nazwę *mesotron*, podkreślając w ten sposób, pośrednią w stosunku do elektronu i protonu, wartość jej masy. Prace Neddermeyera i Andersona stanowiły w owych czasach silny argument na poparcie teorii mezonów π pośredniczących w oddziaływaniach jądrowych, zaproponowanej przez Hideki Yukawę w 1935 roku [100]. Ze względu na duże podobieństwo mas tych dwóch cząstek, *mesotron* uznawano błędnie za cząstkę Yukawy.

W 1947 roku Lattes, Occhialini i Powell rejestrując na kliszy fotograficznej rozpad $\pi \rightarrow \mu$ [35] dokonali odkrycia pionu, cząstki która ostatecznie okazała się być mezonem π Yukawy. Dzięki tym odkryciom tożsamość mionu została w końcu ustalona, a on sam został zaliczony do rodziny leptonów. Pierwszy klasyczny opis sekwencji rozpadów

$$\pi \rightarrow \mu \rightarrow e$$

opublikowała w 1949 roku grupa pod kierownictwem Powella [20]. W późniejszych pracach Lee [62, 63] przewidział, że miony powstałe w rozpadach pionów będą spolaryzowane podłużnie, a pęd elektronu powstającego w rozpadzie mionu będzie skorelowany z kierunkiem spinu mionu. Zdefiniował także energetyczny i kątowy rozkład cząstek generowanych w rozpadach mionów o całkowicie spolaryzowanych spinach.

W toku przytoczonych wyżej badań położone zostały podwaliny techniki określanej obecnie akronimem μSR .

Rozdział 1

Miony jako cząstki elementarne

Badania naukowe prowadzone przy użyciu mionów opierają się o wykorzystanie podstawowych własności tych cząstek elementarnych oraz ich mikroskopowych oddziaływań z cząstkami otaczającej materii, np: elektronami, jądrami atomowymi, atomami i molekułami.

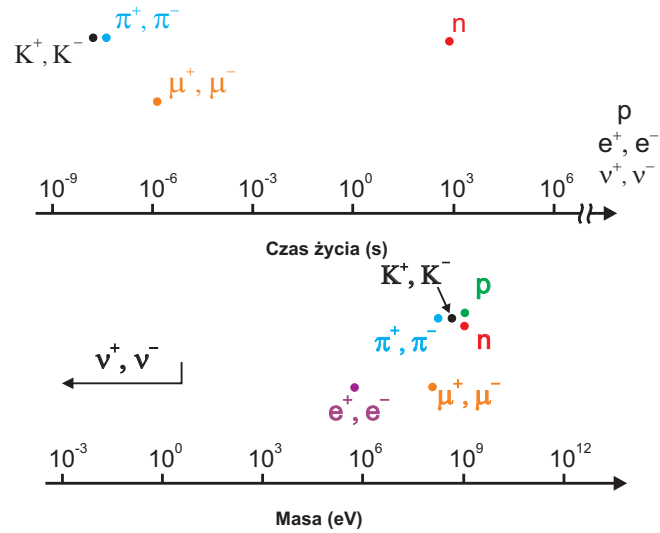
Rozdział 1 niniejszej pracy zawiera podstawowe informacje dotyczące własności mionów, ich oddziaływań z materią oraz procesu ich rozpadu.

1.1 Wybrane własności mionu

Miony są nietrwałymi cząstkami elementarnymi które występują w dwóch stanach ładunkowych μ^+ , μ^- (o ładunku równym co do wartości bezwzględnej ładunkowi elektronu), posiadają spin $S_\mu = 1/2$, średni czas życia około $2,2 \mu s$. Pośród wszystkich nietrwałych cząstek elementarnych mion posiada czas życia krótszy tylko od czasu życia neutronu. Masa mionu jest większa od mas neutrino i elektronu i mniejsza od masy protonu (Rys. 1.1, Tab. 1.1). Moment magnetyczny mionu jest większy od momentu protonu ($\mu_\mu \approx 3.18\mu_p$) lecz stanowi zaledwie ułamek momentu magnetycznego elektronu ($\mu_\mu \approx 0.00484\mu_e$). Stąd też niekiedy miony traktowane są jako "lekkie" protony lub "ciężkie" elektrony [37]. W odróżnieniu od posiadających określone rozmiary cząstek (np. neutronów, protonów, mezonów π , K), miony uważane są za cząstki punktowe i ich struktura wewnętrzna nie jest znana. Eksperymenty mające na celu zbadanie struktury leptonów wykazały, że obdarzone ładunkiem leptony zachowują się jak cząstki punktowe przy rozmiarze rzędu 10^{-18} m [65].

Wedle klasyfikacji Modelu Standardowego, miony μ^- obok elektronów e^- , taonów τ^- , neutrino ν_μ, ν_e, ν_τ oraz odpowiednich antycząstek są leptonami, niepodlegającymi oddziaływaniom silnym [45]. Miony, neutrino mionowe oraz dwa kwarki należą do drugiej generacji fermionów [25].

¹Właściwie powinno się używać nazwy *mion* w odniesieniu do cząstki μ^- , a cząstkę μ^+ nazywać *antymionem*.



Rysunek 1.1: Porównanie czasów życia (a) i mas wybranych cząstek elementarnych (b)

| Wielkość | Symbol | μ |
|------------------------------------|--------------|---------------------------------------|
| Masa spoczynkowa | $m_\mu c^2$ | 105.6583715(35) MeV |
| | m_μ | $1.883531475 \times 10^{-28}$ kg |
| Masa | m_μ | $0.1126095272(28) m_p$ |
| | m_μ | $206.7682843(52) m_e$ |
| Ładunek | Q | $\pm 1.60219 \times 10^{-19}$ |
| Spin | S_μ | $1/2 (\hbar)$ |
| Moment magnetyczny | μ_μ | $4.84197044(12) \times 10^{-3} \mu_B$ |
| Stosunek żyromagnetyczny | γ_μ | $135,5 \times 2\pi$ MHz/T |
| Średni czas życia swobodnego mionu | τ_μ | $2.1969811(22) \times 10^{-6}$ s |

Tablica 1.1: Podstawowe własności mionu [9],[75]

1.2 Podstawowe oddziaływania mionu z materią

Miony μ^+ i μ^- podlegają oddziaływaniom elektromagnetycznym i słabym, które w modelu standardowym zostały zunifikowane i są obecnie rozumiane jako dwa aspekty oddziaływań elektroślabyh. Oba stany ładunkowe mionu oddziałują z innymi cząstkami naładowanymi za pośrednictwem oddziaływania elektrostatycznego w przypadku którego energia potencjalna może zostać wyrażona w postaci $-e^2 Z/r$, gdzie Z jest ładunkiem cząstki oddziałującej z mionem (ładunek mionu ma wartość ± 1).

Zachowanie mionu μ^- przypomina zachowanie elektronu. Po umieszczeniu w materii zostaje on szybko przyciągnięty przez jądro atomu, w czasie $\simeq 10^{-14}$ s tworząc z nim stan związany $\mu^- p$ (tzw. atom mionowy) Ze względu na dużo większą od elektronu masę, μ^- lokuje się około 207 razy bliżej jądra atomu niż elektron (promień atomu Bohra $a_0 = n^2 \hbar^2 / Ze^2 m$) i w wyniku oddziaływań słabych z jądrem ulega stosunkowo szybko rozpadowi.

Mion μ^+ jest odpychany przez jądra atomów i zazwyczaj lokuje się w pozycjach międzywęzłowych sieci, gdzie w sprzyjających okolicznościach może wychwycić elektron i utworzyć tzw. *mionium* $Mu \equiv \mu^+ e^-$, które pod wieloma względami przypomina atom wodoru (zredukowane masy H i Mu różnią się o mniej niż 0.4%).

Momenty magnetyczne μ^+ i μ^- oddziałują z polami magnetycznymi pochodzącymi od samych atomów jak i tymi pochodzącymi z zewnątrz. Związane z takim oddziaływaniem rozszczepienie energii stanów związanych cząstek oraz częstość precesji spinu mionu dookoła kierunku pola magnetycznego (\vec{B}_{ext}) wyrazić można w postaci

$$\Delta E_{hfs}(Mu, 1s) = \vec{\mu}_\mu \times \vec{\mu}_e \langle 1/r^3 \rangle \quad (1.1)$$

$$f_\mu = \frac{\gamma_\mu B_{ext}}{2\pi}, \quad (1.2)$$

gdzie $\vec{\mu}_\mu$ i $\vec{\mu}_e$ odnoszą się odpowiednio do momentu magnetycznego mionu i elektronu.

Oddziaływania słabe którym podlegają będące fermionami miony, leżą u podstaw zarówno rozpadu samych mionów jak i zastępowania elektronu przez μ^- w atomach mionowych.

1.3 Generacja i rozpad spolaryzowanych mionów

Miony o energiach rzędu GeV - TeV stanowią dominującą składową promieniowania kosmicznego docierającego do ziemi. W każdej minucie do powierzchni 1 cm^2 dociera 1 mion o średniej energii kilku GeV [31]². Wysokie wartości energii, całkowity brak korelacji czasów przylotu poszczególnych cząstek oraz przede wszystkim brak wymaganej polaryzacji sprawia, że miony tworzące wtórne promieniowanie kosmiczne nie są wykorzystywane w badaniach laboratoryjnych.

1.3.1 Polaryzacja mionów w rozpadzie $\pi \mu$

Podstawowym źródłem mionów są rozpady mezonów, przede wszystkim naładowanych pionów³, w następujących procesach

$$\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu_\mu \quad (1.3)$$

$$\pi^- \rightarrow \mu^- + \bar{\nu}_\mu. \quad (1.4)$$

Ponieważ pion posiada zerowy spin, a skrzętność (h) neutrin mionowych jest zdefiniowana⁴ tak, że $h_{\bar{\nu}_\mu} = 1$ i $h_{\nu_\mu} = -1$, stąd powstający mion jest całkowicie spolaryzowany w układzie środka masy (Rys. 1.2 a).

Fakt ten leży u podstaw powszechnego wykorzystania reakcji rozpadu pionów do produkcji spolaryzowanych mionów wykorzystywanych w badaniach metodą μSR .

1.3.2 Asymetria pozytonów emitowanych w rozpadach mionów

Rozpad mionów μ^+ i μ^- następuje w konsekwencji oddziaływań słabych i jest zasadniczo procesem trójciałowym

$$\mu^+ \rightarrow e^+ + \nu_e + \bar{\nu}_\mu \quad (1.5)$$

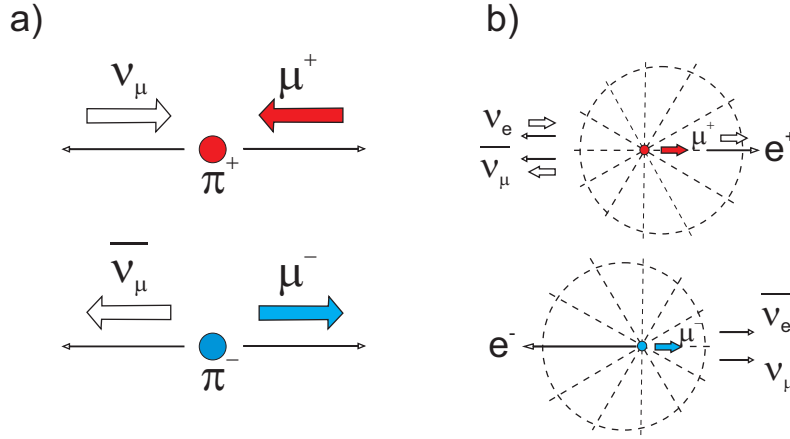
$$\mu^- \rightarrow e^- + \bar{\nu}_e + \nu_\mu. \quad (1.6)$$

Ponieważ w powyższych, czysto leptonowych procesach zachowana jest liczba leptonowa, dlatego jednym z produktów rozpadu mionu μ^- musi być

²Tak liczna obecność mionów wśród docierających do powierzchni ziemi cząstek promieniowania kosmicznego jest między innymi konsekwencją zjawiska dylatacji czasu przewidzianego w szczególnej teorii względności [8].

³Istnieją również inne rodzaje rozpadów, np.: $K^+ \rightarrow \mu^+ + \nu_\mu$ ale generowane w nich miony posiadają zbyt wysokie energie i są nieprzydatne do badań materii skondensowanej

⁴Przyjmując zgodnie z klasycznym modelem standardowym, że neutrino jest cząstką bezmasową. Należy wspomnieć, że wyniki szeregu ostatnio prowadzonych eksperymentów wskazują, że neutrina posiadają różną od zera masę [34, 30]



Rysunek 1.2: a) Polaryzacja spinu mionu po rozpadzie pionu; b) Rozkład przestrzenny pozytonów generowanych w rozpadzie spolaryzowanego mionu

neutrino mionowe, a drugim antyneutrino elektronowe (albo odpowiednie cząstki i antycząstki w przypadku rozpadu μ^+). Ponieważ rozpad mionu podlega zasadzie zachowania ładunku dlatego jednym z produktów rozpadu jest cząstka naładowana o ładunku równym ładunkowi rozpadającego się mionu (elektron e^- dla rozpadu μ^- i pozyton e^+ w rozpadzie μ^+). Niekiedy generowane są dodatkowe cząstki o zerowym wypadkowym ładunku i spinie (np. para fotonów).

Średni czas życia μ^+ ma wartość 2.1969811(22) i z dokładnością do 10^{-4} jest taki sam dla obu stanów ładunkowych mionu.

Cechą rozpadu mionów o zasadniczym znaczeniu jest fakt istnienia silnej korelacji pomiędzy kierunkiem spinu mionu i kierunkiem emisji powstającego w rozpadzie elektronu lub pozytonu. W konsekwencji łamania symetrii parzystości \mathcal{P} w oddziaływaniach słabych, powstające w wyniku rozpadu cząstki naładowane e^+ lub e^- mają asymetryczny względem polaryzacji spinu mionu rozkład przestrzenny (Rys. 1.2b). Rozkład kątowy odniesiony do wektora spinu mionu \vec{S}_μ i pędu cząstki naładowanej \vec{p}_e można wyrazić w postaci

$$W(\theta) = 1 \pm a_{as} \cos \theta \quad (1.7)$$

$$\cos \theta \left(\vec{S}_\mu \times \vec{p}_e \right),$$

gdzie znak $+$ odnosi się do rozpadu μ^- , a znak $-$ do rozpadu μ^+ .

Parametr asymetrii a_{as} zależy od energii pozytonu pochodzącego z rozpadu μ^+ i elektronu powstającego w rozpadzie μ^- . Rozkład energii cząstek e^- i e^+ oraz parametr asymetrii mają postać

$$N_e(E_e) \propto [1 \mp a_{as}(E_e) \cos \theta] \quad (1.8)$$

$$a_{as}(E_e) = (E_e^{max} - 2E_e) / (3E_e^{max} - 2E_e),$$

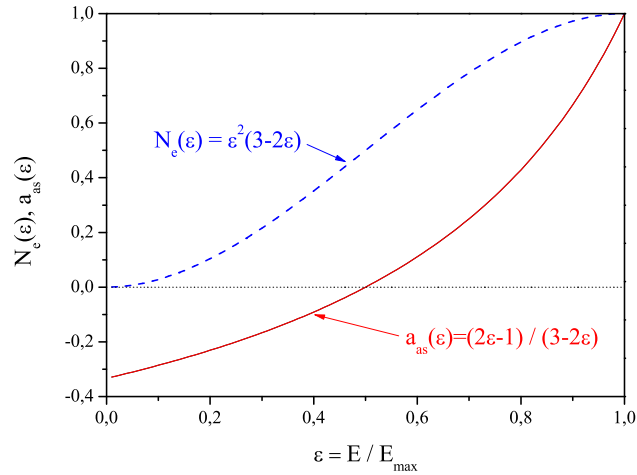
gdzie znak $+$ odnosi się do rozpadu μ^- , zaś znak $-$ do rozpadu μ^+ , oraz $E_e^{max} = m_\mu c^2/2 = 53$ MeV. Gdy $E_e = E_e^{max}$ asymetria osiąga maksymalną wartość wynoszącą -1 .

W przypadku, gdy generowany w rozpadzie elektron lub pozyton ma maksymalną możliwą energię, dwa powstające w rozpadzie neutrino są emitowane antyrównolegle do cząstki naładowanej tak, że ich spiny się wzajemnie znoszą⁵.

Zgodnie ze standardową teorią oddziaływań słabych [49, 68] neutrino jako cząstki o zerowej masie mają zawsze ściśle określoną skrętność, podczas gdy skrętność obdarzonych masą elektronów i pozytonów może się zmieniać. Dopiero przy bardzo wysokich energiach skrętność e^- i e^+ staje się jednoznacznie określona. Ma to właśnie miejsce w przypadku skrajnie relatywistycznych elektronów i pozytonów o energiach $E_e \gg m_e$, emitowanych w rozpadach mionów równolegle do kierunku wektora spinu mionu.

Zazwyczaj w większości eksperymentów wykonywanych metodą μ SR, energia emitowanych e^- i e^+ nie jest jednakowa. Wówczas asymetria (dla wartości średniej energii emitowanych cząstek naładowanych) przyjmuje wartość $a_{as} = -1/3$, skąd $W(\theta) = 1 + 1/3 \cos \theta$ dla rozpadu μ^+ i $W(\theta) = 1 - 1/3 \cos \theta$ dla rozpadu μ^- . Dla tzw. mionów powierzchniowych o energiach $\simeq 4$ MeV, powstających z rozpadu nieruchomych π^+ , \vec{S}_μ jest antyrównoległy do \vec{p}_μ (Rys. 1.2 a).

Zależność asymetrii rozpadu $a_{as} = a_{as}(\epsilon)$ oraz widmo energii $N_e(\epsilon)$ emitowanych e^- i e^+ przedstawia rysunek 1.3.



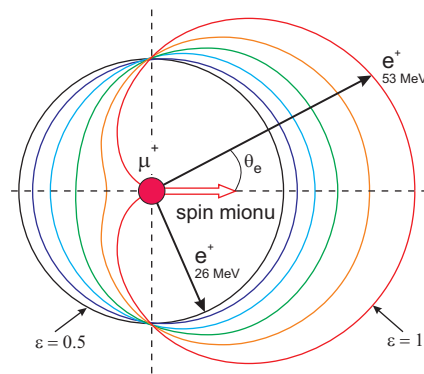
Rysunek 1.3: Asymetria rozpadu (linia ciągła) i widmo energii emitowanych w rozpadzie mionów cząstek naładowanych (linia przerywana).

Warto zwrócić uwagę, że parametr asymetrii rozpadu a_{as} może przy-

⁵Neutrino i antyneutrino odpowiedniego stanu zapachowego, np. ν_e i $\bar{\nu}_e$ mają przeciwną skrętność.

mować zarówno dodatnie i ujemne wartości, podczas gdy jego wartość średnia jest większa od zera. Obserwowana w eksperymentach wielkość średnia asymetrii rozpadu pozytonów przyjmuje wartości od 0.2 do 0.3 [37], rzadko osiągając wartość $\bar{a}_{as} = 1/3$.

Rysunek 1.4 przedstawia rozkład kątowy pozytonów (e^+). Łatwo zauważyć, że maksymalna wartość anizotropii ($a_{as}(\epsilon) = 1$) jest osiągana dla emisji pozytonów o najwyższej energii ($E_{e^+} = E_{max}$), podczas gdy minimalna wartość anizotropii ($a_{as}(\epsilon) = -1/3$) jest obserwowana dla pozytonów o najniższej energii. Pozytony o średniej energii $\bar{\epsilon} = 1/2$ są emitowane izotropowo ($a_{as}(\epsilon) = 0$).



Rysunek 1.4: Rozkład kątowy pozytonów w rozpadzie μ^+ .

Rozdział 2

Źródła mionów

Miony pochodzą z rozpadów wysokoenergetycznych cząstek promieniowania kosmicznego lub są produkowane w wyniku zderzeń protonów o wysokiej energii, uzyskiwanych za pomocą akceleratorów cząstek, z atomami odpowiednio dobranej tarczy.

Jak już uprzednio wspomiano w rozdziale 1.3 miony wtórnego promieniowania kosmicznego nie mogą być wykorzystywane do prowadzenia badań laboratoryjnych, szczególnie metodą μ SR. Obszarem ich potencjalnego zastosowania są badania struktury obiektów wielkoskalowych lub nawet geofizycznych, np. prowadzone w latach 70-tych XX wieku poszukiwania ukrytych komnat piramid egipskich [4], czy też zaproponowana w 1995 r. metoda przewidywania erupcji wulkanicznych [72]. Miony promieniowania kosmicznego posiadają wysoką energię, bardzo długą drogę hamowania w materii oraz niską intensywność.

Badania eksperymentalne prowadzone techniką μ SR, są realizowane przy użyciu odpowiednio intensywnych wiązek mionów o spolaryzowanych spinach. W tym rozdziale opisany zostanie sposób produkcji takich wiązek, w oparciu o akceleratory cząstek. Przedstawione zostaną kategorie generowanych mionów oraz charakterystyka istniejących źródeł.

Warto zauważyć podstawową różnicę w badaniach prowadzonych z wykorzystaniem mionów promieniowania kosmicznego i tych produkowanych z użyciem akceleratorów. W przypadku tych pierwszych technika eksperymentalna polega na transmisji i rozpraszaniu mionów podczas gdy miony o niskiej energii są zatrzymywane wewnątrz badanej próbki i pozostają tam do momentu rozpadu.

Wiązki mionów produkowane w oparciu o źródła akceleratorowe charakteryzują się wysoką intensywnością, stosunkowo niską energią i krótką drogą hamowania w materii. Tego typu miony mogą być implantowane w próbkach o grubości od ułamka do kilkunastu milimetrów, na potrzeby badań prowadzonych metodą μ SR w dziedzinie fizyki materii skondensowanej, chemii i biomedycyny metodami analizy elementarnej lub wykorzystywane w

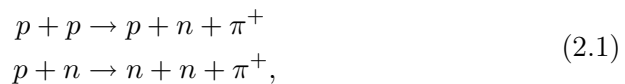
badaniach syntezy jądrowej.

Dla tematyki będącej przedmiotem niniejszej pracy istotne są wyłącznie akceleratorowe źródła mionów i o nich właśnie będzie mowa w kolejnych częściach Rozdziału 2.

2.1 Produkcja wiązek mionów o spolaryzowanych spinach

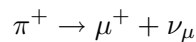
Jak już wspomniano, warunkiem niezbędnym do prowadzenia badań techniką μ SR jest dostępność wiązek spolaryzowanych mionów o dużym natężeniu. W takim przypadku początkowy kierunek wektora spinu mionów implantowanych w badanej substancji jest jednakowy i możliwe jest śledzenie jego ewolucji.

Obecnie wiązki mionów o odpowiednich parametrach są wytwarzane z wykorzystaniem akceleratorów cząstek średniej energii. Proces produkcji mionów opera się na reakcji rozpadu pionów. Piony generowane są w wyniku zderzeń wiązki wysokoenergetycznych protonów przyspieszanych w akceleratorze, z protonami i neutronami jąder atomowych odpowiednio dobranej lekkiej tarczy. Wykorzystywane w tym celu wiązki protonów mają natężenie $\geq 100 \mu\text{A}$, energię $\geq 500 \text{ MeV}$, a materiałem tarczy jest zwykle beryl lub pirolityczny węgiel (w celu zwiększenia efektywności produkcji pionów i zmniejszenia wielokrotnego rozpraszania protonów na tarczy). W czasie takich zderzeń zachodzą m.in.⁶ następujące reakcje jądrowe prowadzące do powstania pionów π^+



gdzie p oznacza proton, n - neutron, a π - pion. Zwykle grubość tarczy wynosi około 1 cm i zaledwie kilka procent protonów uczestniczy w oddziaływaniu z jądrami materiału z którego jest ona wykonana.

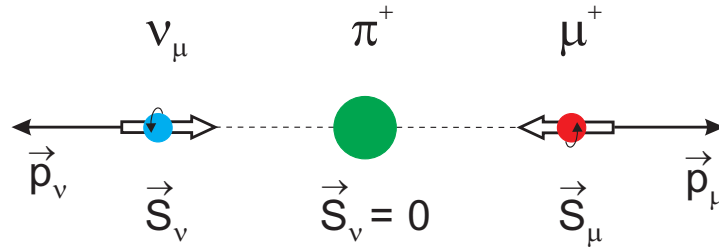
Pion π^+ jest cząstką nietrwałą i średnio po czasie $\tau_\pi = 26.03 \text{ ns}$ ulega samoistnemu rozpadowi, w którym uczestniczą wyłącznie leptony. Rozpad ten ma najczęściej postać⁷



⁶Inne reakcje, np. $p + p \rightarrow p + p + \pi^0$ lub $p + n \rightarrow p + p + \pi^-$ nie będą tutaj rozważane jako, że nie prowadzą do powstania π^+ .

⁷Istnieją też inne ścieżki rozpadu, np. $\pi^+ \rightarrow e^+ + \nu_e$, $\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu_\mu + \gamma$. Przyczynę rozpadu pionów głównie na miony, zamiast na elektrony można wyjaśnić następująco. Powstające w rozpadzie neutrino ma określoną (stałą) skrętność, stąd również drugi powstający lepton będzie miał określoną skrętność. Ponieważ prawdopodobieństwo tego procesu jest proporcjonalne do $(1 - v/c)$, zatem dużo cięższy od elektronu mion będzie preferowany jako produkt rozpadu.

Proces ten w układzie odniesienia związanym ze spoczywającym pionem przedstawia rysunek 2.1.



Rysunek 2.1: Produkcja mionu w rozpadzie pionu π^+

W układzie odniesienia związanym ze spoczywającym pionem $\vec{p}_\pi = 0$, stąd wektory pędu, powstających w tym dwuciałowym rozpadzie, neutrina \vec{p}_ν i mionu \vec{p}_μ przyjmują ten sam kierunek lecz przeciwne zwroty. Dzięki temu pęd i energia powstających mionów mają stałe wartości, wynoszące odpowiednio $p_\mu = 29.79 \text{ MeV}/c$ oraz $E_\mu = 4.19 \text{ MeV}$. Ponieważ spin pionu $\vec{S}_\pi = 0$ stąd w zgodzie z zasadą zachowania momentu pędu, wektory momentu pędu μ^+ i ν_μ mają ten sam kierunek i wartość, ale przeciwne zwroty. Ponieważ rozpad pionu zachodzi poprzez oddziaływania słabe, w których symetria parzystości \mathcal{P} nie jest zachowana, dlatego powstające ν_μ ma ujemną skrętność, co oznacza, że jego wektory spinu i pędu są antyrównoległe. Zatem generowane w rozpadzie π^+ miony również będą posiadały wektory spinu i pędu skierowane antyrównoległe. Istnieje więc możliwość produkowania wiązki monoenergetycznych mionów o 100% podłużnej polaryzacji spinów⁸.

2.2 Typy wiązek mionów generowanych w źródłach akceleratorowych

W niniejszym podrozdziale, zastosowana zostanie w niektórych przypadkach nomenklatura angielskojęzyczna, co spowodowane jest brakiem ogólnie przyjętych polskich odpowiedników.

2.2.1 Struktura czasowa wiązki mionów

Rozkład czasowy mionów tworzących wiązkę jest determinowany przez strukturę czasową wiązki protonów kierowanych na tarczę.

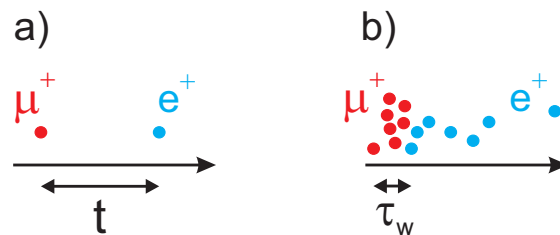
⁸ Jeśli w chwili rozpadu pion nie spoczywa, wówczas spin powstającego mionu będzie w pewnym stopniu kinematycznie zdepolaryzowany w stosunku do spinów mionów wygenerowanych w rozpadach spoczywających pionów.

Obecnie istnieją dwa rodzaje wiązek mionów,

- wiązki pseudociągłe
- wiązki impulsowe

W przypadku wiązek pseudociągłych odległość w czasie kolejnych grup protonów jest rzędu dziesiątków nanosekund, wobec dziesiątków milisekund oddzielających grupy protonów tworzących wiązkę impulsową.

Niewątpliwą zaletą pseudociągłych wiązek mionów jest możliwość uzyskania wysokiej czasowej zdolności rozdzielczej (rzędu 100 ps) pomiaru μ SR. Pozwala to na prowadzenie obserwacji wysokich (rzędu kilku T [99]) lokalnych pól magnetycznych w próbce oraz szybko relaksujących procesów. W przypadku wiązki pseudociągłej (Rys.2.2 a), miony docierają do próbki kolejno, w niewielkich odstępach czasu. Pojawienie się mionu w przestrzeni eksperymentu jest rejestrowane (t_0) i powoduje uruchomienie pomiaru czasu. Powstaający w rozpadzie tego mionu pozyton jest rejestrowany (t_k) przy użyciu detektora i tym samym określany jest czas, który mion spędził w próbce ($t = t_k - t_0$). Akt zarejestrowania pozytonu odpowiadającego danemu mionowi stanowi tzw. zdarzenie. Histogram będący sumą pewnej ilości takich zjawisk rejestrowanych w czasie zawiera zwykle $\sim 10^7$ zdarzeń. Stosowanie tego typu wiązek pociąga za sobą konieczność odrzucania zdarzeń związanych z kolejnymi mionami, docierającymi do próbki przed zarejestrowaniem pozytonu pochodzącego z rozpadu pierwszego mionu. Powoduje to znaczny spadek ilości zliczeń pozytonów i w efekcie wydłużenie czasu potrzebnego na zebranie jednego histogramu. Konieczne jest więc stosowanie wyrafinowanej, szybkiej elektroniki oraz niskiego natężenia wiązki mionów. Drugą poważną wadą stosowania pseudociągłych wiązek mionów jest istnienie stosunkowo wysokiego tła, co ogranicza możliwość obserwacji słabo tłumionych sygnałów o długim czasie relaksacji.



Rysunek 2.2: Schemat struktury czasowej wiązek mionów; a) pseudociągła, b) impulsowa.

Stosowanie impulsowych wiązek mionów (Rys.2.2 b) umożliwia uniknięcie wyżej opisanych problemów. W tym przypadku duża liczba mionów tworzących pojedynczy impuls o dużym natężeniu i pewnej szerokości τ_w , dociera do próbki w pewnej chwili czasu przyjmowanej za t_0 . Nie zachodzi tutaj

potrzeba określenia czasu przybycia każdego mionu z osobna. Pozytony pochodzące z rozpadu mionów danego impulsu są rejestrowane w odniesieniu do czasu t_0 .

Pośród kilkudziesięciu milionów zdarzeń tworzących pojedynczy histogram, około 0,01% stanowią te związane z mionami o długim „czasie życia”. W przypadku wiązek impulsowych, brak tła związanego z obecnością w wiązce innych niż miony cząstek, umożliwia łatwą obserwację zdarzeń dla czasów dziesięciokrotnie dłuższych od czasu życia mionu. Pomiaru takie następują dużych trudności w przypadku korzystania z pseudociągłej wiązki mionów. Innymi zaletami impulsowych wiązek mionów są: możliwość wykorzystania całego dostępnego natężenia wiązki oraz niemal całkowity brak tła sygnału μ SR związanego z przypadkowym, jednoczesnym przybyciem mionu i zarejestrowaniem pozytonu. Impulsowe źródła mionów są szczególnie przydatne do badań zjawisk rezonansowych ze względu na możliwość synchronizacji czynnika wzbudzającego (np. pola RF lub fali światła) z impulsami wiązki mionów.

W przypadku korzystania z wiązki impulsowej szerokość impulsu mionów τ_w musi być znacznie krótsza od czasu życia mionu ($\tau_\mu \approx 2,2 \mu s$), podczas gdy czas pomiędzy kolejnymi impulsami powinien być znacznie dłuższy od τ_μ . Wielkość τ_w determinuje czasową zdolność rozdzielczą pomiaru, ponieważ wszystkie pozytony odpowiadające pojedynczemu impulsowi wiązki są zliczane względem tej samej wartości t_0 , uznawanej za czas przybycia mionów tego impulsu. W rzeczywistości impuls mionów nie jest funkcją $\delta(t)$.⁹ Ponieważ szerokość pojedynczego impulsu mionów jest rzędu dziesiątek ns, zatem impulsowe wiązki mionów nie znajdują zastosowania w pomiarach substancji posiadających silne wewnętrzne pola magnetyczne i procesów charakteryzujących się wysokim tempem relaksacji.

2.2.2 Widmo energii produkowanych mionów

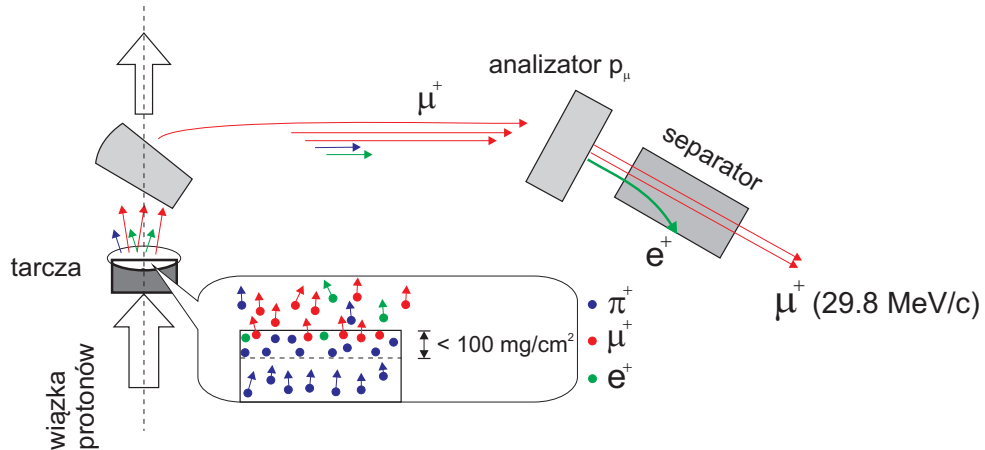
Widmo pędów i rozkład kątowy produkowanych w źródłach akceleratorowych mionów zależą od energii tworzących wiązkę pierwotną protonów i materiału użytej tarczy. Obecnie można mówić o trzech podstawowych rodzajach mionów wykorzystywanych do badań metodą μ SR. Zależnie od ich energii kinetycznej (lub wielkości pędu), są to:

- Miony powierzchniowe (ang. *Surface muons*)
- Miony z kanału zaniku pionów(ang. *Decay muons*)¹⁰.
- Miony o niskiej energii(ang. *low energy muons*)

⁹Nawet jeśliby impuls pierwotnej wiązki protonów miał postać idealnej funkcji $\delta(t)$, to impuls mionów byłby rozmyty na przestrzeni ponad 26 ns.

¹⁰Spotykana jest też nazwa *Muons from pion decay in-flight*

Większość mionów μ^+ generowanych na potrzeby metody μ SR powstaje w rozpadach nieruchomych pionów, znajdujących się blisko powierzchni tarczy na którą padają wysokoenergetyczne protony. Tak powstałe miony zwykle się nazywać mionami powierzchniowymi (ang. *surface muons*)¹¹ (Rys.2.3).



Rysunek 2.3: Miony powierzchniowe.

Powstające miony są emitowane izotropowo i w układzie odniesienia związanym z nieruchomym pionem posiadają pęd $29.79 \text{ MeV}/c$ oraz energię kinetyczną 4.19 MeV (rozdział 2.1). Przy tej wartości energii tylko miony generowane tuż pod powierzchnią lub na powierzchni tarczy mają szansę się z niej wydostać. Ich zasięg w materii jest rzędu $180 \text{ mg}/\text{cm}^2$, co umożliwia badanie stosunkowo cienkich próbek. W ramach standardowych pomiarów μ SR z użyciem mionów powierzchniowych możliwe jest badanie próbek o grubości $\sim 1 \text{ mm}$ w przypadku materiałów organicznych (o gęstości $\simeq 1 \text{ g}/\text{cm}^3$) i rzędu $100\text{-}300 \mu\text{m}$ dla metali przejściowych. Najmniejsze obecnie badane próbki mają przekrój około 7 mm^2 , przy grubości rzędu setnych części mm [93]. Wiązka takich mionów jest monoenergetyczna, posiada bliską 100% polaryzację spinu i ma niewielkie pole przekroju. Rzeczywista polaryzacja spinu wiązki mionów powierzchniowych jest nieco mniejsza od 100% ze względu na konieczność stosowania separatorów usuwających z wiązki niepożądane cząstki (e^+ , π), licznie produkowane w materiale tarczy. Uzyskiwana obecnie intensywność wiązek mionów powierzchniowych jest większa niż $10^6 \mu/\text{s}$ [46].

Ten sposób produkcji uniemożliwia w praktyce uzyskiwanie wiązki mionów μ^- , gdyż zatrzymujące się w materiale tarczy piony π^- prawie zawsze ulegają wychytowi przez jądra atomów, zanim zdołają się rozpaść.

Warto tutaj wspomnieć o tzw. mionach podpowierzchniowych. Pewna

¹¹Idea produkcji tego rodzaju mionów powstała w grupie naukowców z Lawrence Berkeley Laboratory, pracujących na Uniwersytecie w Arizonie, stąd w literaturze angielskiej używana jest także nazwa *Arizona muons*

część generowanych w materiale tarczy pionów, ulega zatrzymaniu przed dotarciem do jej powierzchni. Miony powstające z rozpadu takich pionów nazywane są mionami podpowierzchniowymi (od ang. *subsurface muons*). Ich energia jest nieco niższa od energii mionów powierzchniowych, gdyż ulega rozproszeniu wskutek oddziaływań z materiałem tarczy. Ilość możliwych do uzyskania mionów tego typu silnie zależy od wartości ich pędu [7]

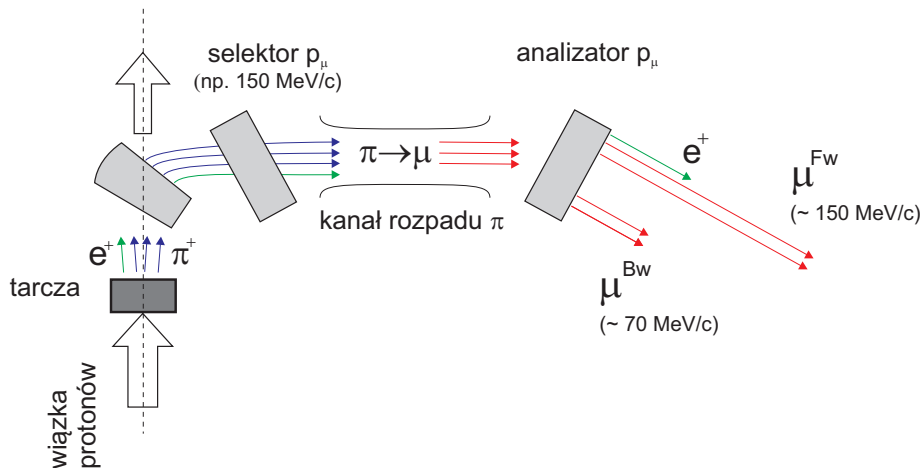
$$N(\pi_\mu) = N_s \left(\frac{p_\mu}{29.8} \right)^{3.5} \exp \left(-\frac{m_\mu l}{p_\mu \tau_\mu} \right), \quad (2.2)$$

gdzie N_s jest liczbą mionów na powierzchni tarczy, p_μ jest pędem mionu, τ_μ jest czasem życia mionu, m_μ jest masą mionu, l jest długością drogi wiązki. Nie stosuje się obecnie mionów podpowierzchniowych w celu wytwarzania wysoko spolaryzowanych wiązek mionów o niskiej energii.

Miony z kanału rozpadu pionów.

Produkcja wiązek zarówno μ^+ jak i μ^- jest możliwa przy wykorzystaniu tzw. kanału zaniku pionów. Generowane tą metodą miony nazywane są mionami kanału rozpadu.

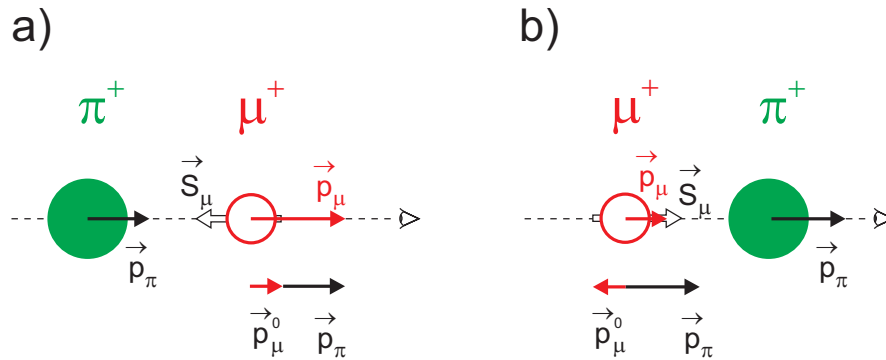
Powstałe w wyniku zderzenia protonów wiązki pierwotnej z materiałem tarczy piony o odpowiednim pędzie są kierowane do tzw. kanału rozpadu, mającego najczęściej postać długiego nadprzewodzącego solenoidu, w którym rozpadają się generując miony (Rys.2.4). Pole magnetyczne o natężeniu rzędu kilku Tesli indukowane w takim solenoidzie, wymusza ruch mionów po orbitach spiralnych o promieniu rzędu centymetrów. Po opuszczeniu solenoidu miony są kierowane do próbki. Trzeba zauważyć, że miony uzyskiwane tą metodą mogą posiadać dwuwymiarowy rozkład wektora spinu \vec{S}_μ .



Rysunek 2.4: Miony powstające z pionów rozpadających się w kanale zaniku. μ^{Fw} miony rozproszone do przodu, μ^{Bw} miony rozproszone do tyłu.

Wektor pędu mionu generowanego w rozpadzie $\pi \rightarrow \mu$, w układzie od-

niesienia związanym ze spoczywającym pionem, ma wielkość $29.8 \text{ MeV}/c$, a jego kierunek posiada izotropowy rozkład w przestrzeni. W układzie odniesienia, względem którego pion porusza się z pędem p_π , pęd generowanego mionu p_μ ma rozkład ograniczony dwiema wartościami p_μ^{Fw} i p_μ^{Bw} odpowiadającymi rozpadom zachodzącym w kierunku „do przodu” (Rys. 2.5a) i „do tyłu” (Rys. 2.5b) względem układu odniesienia związanego ze spoczywającym pionem. Miony o pędach odpowiadających wartościom na krańcach tego przedziału, poruszają się zgodnie z kierunkiem wektora pędu pionu i posiadają określoną polaryzację, odpowiednio $+1$ i -1 . W nomenklaturze angielskiej odpowiadają im nazwy *forward muons* i *backward muons*. Szczególnie interesujące są miony generowane w rozproszeniach do tyłu, gdyż ich pędy mają wartości rzędu połowy pędu pionu ($p_\mu^{Bw} \simeq 0,5 p_\pi$) i mogą być łatwo odseparowane od innych niepożądanych cząstek (np. e , π) za pomocą pól magnetycznych. Ponadto w przeciwieństwie do μ^{Fw} , wiązka mionów μ^{Bw} nie zawiera zanieczyszczeń w postaci e i π .



Rysunek 2.5: a) Mion emitowany w kierunku ruchu pionu „do przodu”. Wektory pędu \vec{p}_μ^0 i \vec{p}_π sumują się i wypadkowy wektor pędu mionu $\vec{p}_\mu > \vec{p}_\pi$ i ma zwrot przeciwny do wektora spinu \vec{S}_μ ; b) Mion emitowany w kierunku przeciwnym do kierunku ruchu pionu „do tyłu”. Wypadkowy wektor pędu mionu $\vec{p}_\mu < \vec{p}_\pi$ i ma zwrot zgodny ze zwrotem wektora spinu \vec{S}_μ .

Ponieważ tylko w przypadku mionów rozpraszanych do tyłu, wektory \vec{p}_μ i \vec{S}_μ są równoległe, w odróżnieniu od mionów pochodzących z pionów rozpadających się „do przodu” lub mionów powierzchniowych, stąd polaryzacja spinu wiązki mionów zaniku jest rzędu 70-80% (w porównaniu do niemal 100% polaryzacji wiązki mionów powierzchniowych). Wartości pędu mionów leżą pomiędzy 50 i 100 MeV/c. Dla takich wartości \vec{p}_μ , generowane miony mają w materii zasięg rzędu kilku g/cm², stąd badane próbki muszą mieć stosunkowo duże masy. Obecnie miony tego rodzaju są wykorzystywane do badań próbek w szczególnych warunkach pomiarowych (np. w komórkach ciśnieniowych lub specjalnych naczyniach pomiarowych, niezbędnych w badaniach cieczy lub gazów, które miony penetrują przed dotarciem do próbki).

Warto podkreślić, że metoda produkcji mionów w kanale rozpadu jest jedyną umożliwiającą generację spolaryzowanych wiązek mionów μ^- .

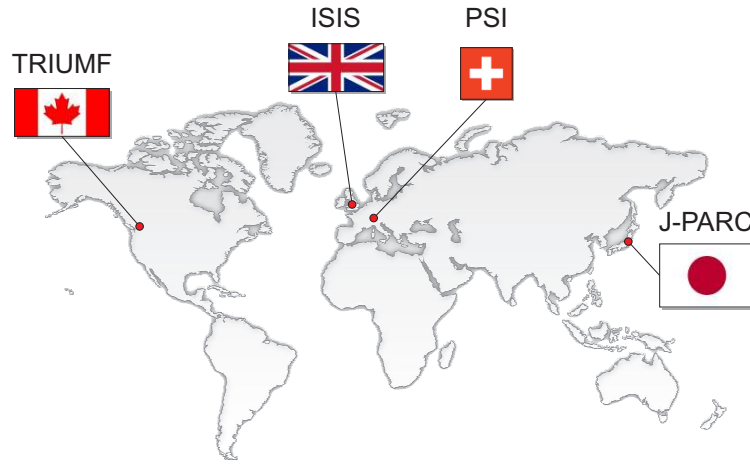
Wartość pędu mionów powierzchniowych jest zbyt duża, by mogły być one stosowane do badań cienkich warstw, materiałów wielowarstwowych lub nanomateriałów. W celu prowadzenia takich badań metodą μ SR niezbędne jest źródło mionów o energii kinetycznej rzędu keV lub mniejszej. Problemem jest tutaj utrzymanie wysokiego stopnia polaryzacji spinu spowalnianych mionów, przy jednoczesnym zapewnieniu zadowalającej efektywności takiego procesu. Obecnie stosowane rozwiązanie opiera się na wykorzystaniu moderatora w postaci gazu van der Waalsa (Ne, N₂, Ar) kondensującego na zimnym substracie [69]. Miony powierzchniowe (4.19 MeV) oddziałują z substratem, którego bardzo cienka warstwa zatrzymuje ok. 50% mionów. Pozostałe miony przechodzą następnie przez warstwę gazu (grubości 200-300 nm), ulegając spowalnianiu wskutek oddziaływań z elektronami. Efektywność rozpraszania energii mionów jest wysoka w zakresie wartości energii mionów wyższych od keV. Z tego typu moderatora, uwalniane są miony o energiach rzędu 50 eV. Proces spowalniania następuje w czasie kilku ps, dzięki czemu polaryzacja mionów nie ulega w zasadzie zmianie. Wspomnianą tutaj metodą można uzyskiwać wiązki mionów o niskiej energii i intensywności ok. 8000 mionów na sekundę. W praktyce istnieje możliwość ponownego przyspieszania tak uzyskanych mionów, co pozwala na dopasowanie całkowitego zasięgu mionów w badanej substancji w zakresie od pojedynczych nm (dla energii mionów ~ 10 eV) do ok. 100 nm (dla energii mionów ~ 20 keV).

2.3 Dostępność akceleratorowych źródeł mionów

Obecnie intensywne wiązki mionów pochodzących ze źródeł akceleratorowych dostępne są w czterech ośrodkach badawczych (Rys.2.6), mianowicie

- *The Centre for Molecular and Materials Science of TRI-University Meson Facility*, (CMMS, TRIUMF), Vancouver, Kanada
- *The Swiss Muon Source of the Paul Scherrer Institute*, (S μ S, PSI), Villigen, Szwajcaria
- *The ISIS pulsed neutron and muon source of the Rutherford Appleton Laboratory*, (ISIS, RAL), Didcot, Wielka Brytania
- *The Materials and Life Science Experimental Facility of the Japan Proton Accelerator research Complex*, (MLF, J-PARC), Tokai, Japonia

Dwa pierwsze ośrodki badawcze, tzn. S μ S i TRIUMF dysponują pseudo-ciągłymi wiązkami mionów, podczas gdy ISIS i J-PARC oferują wiązki impulsowe.



Rysunek 2.6: Ośrodki badawcze dysponujące intensywnymi źródłami mionów.

| | GPS | LTF | DOLLY | GPD | ALC | LEM |
|-------------|----------|----------|---------|---------------|---------|------------|
| μ | μ^+ | μ^+ | μ^+ | μ^+/μ^- | μ^+ | μ^+ |
| E_k (MeV) | 4.2 | 4.2 | 4.2 | 5-60 | 4.2 | 0.005-0.30 |
| T (K) | 1.8-1200 | 0.01-4.2 | 0.3-300 | 0.3-500 | 4.2-500 | 2.5-400 |
| H (T) | 0-0.6 | 0-3 | 0-0.5 | 0-0.5 | 0-5 | 0-0.3 |

Tablica 2.1: Spektrometry μ SR dostępne przy źródle $S\mu S$. Kolorem czerwonym zaznaczono instrument wykorzystany do badań w niniejszej pracy.

$S\mu S$, **PSI** jest obecnie najbardziej intensywnym, pseudociągłym źródłem mionów na świecie, zasilanym przez 590 MeV cyklotron generujący wiązkę protonów o natężeniu 2,2 mA. Wiązka protonów kierowana jest na dwie grafitowe tarcze służące produkcji mionów, cieńszą M (o grubości 5 mm) i grubszą E (o grubości 40 lub 60 mm). Miony generowane są w rozpadach pinów powstających w zderzeniach wiązki protonów z jądrami grafitu. Do tarcz dołączonych jest ogółem 7 linii transportujących wiązki mionów (lub pionów), z których dwie wyposażone są w kanał zaniku mionów. Generowane w $S\mu S$ miony mają energię od 0.5 keV do 60 MeV i są obecnie dostępne w oparciu o wiązki μ E1, μ E4, piM3, piE1, piE3, piE5. $S\mu S$ dysponuje sześcioma instrumentami do badań μ SR pozwalającymi na prowadzenie eksperymentów w szerokich zakresach temperatur (0.01 - 1200 K), ciśnień (≤ 2.5 GPa) i pól magnetycznych (≤ 5 T) (Tab2.1).

Główną zaletą ciągłych wiązek mionów jest wysoka (\sim ns) czasowa zdolność rozdzielcza obserwowanego sygnału precesji spinu mionów, pozwalająca na pracę przy częstotliwościach obserwowanego sygnału rzędu setek MHz (odpowiadających polu magnetycznemu o natężeniu kilku Tesli).

ISIS, RAL.

Sercem impulsowego źródła mionów ISIS jest 800 MeV akcelerator generujący 50 razy w ciągu sekundy silną wiązkę protonów w postaci dwóch impulsów o czasie trwania 100 ns. Wiązka protonów o średnim natężeniu $200 \mu\text{A}$, jest kierowana w stronę dwóch tarcz, grafitowej - grubości 10 mm, służącej produkcji mionów oraz wolframowej pracującej jako spalacyjne źródło neutronów. Miony generowane są w zderzeniach przechodzącej przez tarczę wiązki protonów z jądrami węgla. W procesie tym uczestniczy 2-3% przechodzących przez tarczę protonów wiązki. Możliwe jest rozdzielenie podwójnego impulsu wiązki mionów na dwa pojedyncze impulsy.

Przy źródle mionowym ISIS pracuje obecnie 7 instrumentów wykorzystywanych przez dwie grupy robocze:

- ISIS EMF - dysponująca trzema instrumentami (MuSR, HiFi, EMU) i korzystająca z wiązki mionów powierzchniowych.
- RIKEN-RAL - wykorzystująca 4 instrumenty (Port1, Port2 (ARGUS), Port3, Port4) zasilane wiązką mionów powierzchniowych oraz mionów z kanału zaniku pionów. Możliwe jest rozdzielenie podwójnego impulsu wiązki mionów na dwa pojedyncze impulsy i jednoczesne prowadzenie dwóch eksperymentów w oparciu o sąsiadujące spektrometry.

Podstawowe parametry wybranych spektrometrów zostały zebrane w tabeli 2.2 ¹²

| ISIS EMF | | | | |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-------------|
| | EMU | MuSR | HiFi | ARGUS |
| μ | μ^+ | μ^+ | μ^+ | $\mu^{+/-}$ |
| E_k (MeV) | 4.2 | 4.2 | 4.2 | 4,2 |
| T (K) | 0.05-1500 | 0.04-1000 | 0.03-1500 | 0.03-800 |
| H (T) | 0-0.45 | 0-25 | 0-5 | 0-0.4 |

Tablica 2.2: Spektrometry μSR dostępne przy źródle ISIS. Kolorem czerwonym zaznaczono instrumenty wykorzystane do badań w niniejszej pracy.

Grupa RIKEN-RAL dysponuje obecnie najsilniejszym impulsowym źródłem generowanych w kanale zaniku, wstecznie rozpraszanych mionów μ^+ i μ^- o pędach z zakresu 20 - 200 MeV/c oraz wykorzystuje miony powierzchniowe μ^+ o wartości pędu 30 MeV/c.

MLF, J-PARC.

¹²Zestawienie to nie uwzględnia trzech spektrometrów RIKEN-RAL wykorzystywanych przez grupę RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science do badań m.in. z zakresu syntezy jądrowej metoda katalizy mionów i badań materii skondensowanej metodą μSR .

MLF w Japonii dysponuje obecnie najsilniejszym impulsowym źródłem neutronów oraz wiązek mionów o spolaryzowanych spinach, generowanych w oparciu o wiązkę protonów o średniej energii 3 GeV i natężeniu 333 μA przy częstotliwości 25 Hz. Pojedynczy impuls protonów (o mocy 212 kW) generuje 2.5×10^6 mionów (w porównaniu do 30×10^4 mionów generowanych jednym impulsem protonów ze źródła ISIS-RAL). Obecnie w MLF dostępne są dwie wiązki mionowe, D - zasilająca spektrometry D1 i D2 (patrz Tab.2.3) oraz nowo powstała wiązka U przy której pracować będą konstruowane obecnie spektrometry U1A i U1B. Planowana jest budowa 4 dalszych maszyn mionowych które będą pracowały przy wiązce S. Wiązki Spektrometry D1 i D2 przeznaczone są do badań z wykorzystaniem mionów powierzchniowych μ^+ i mionów z rozpadów w kanale zaniku pionów $\mu^{+/-}$. Spektrometry U1A i U1B mają służyć do badań z wykorzystaniem mionów o bardzo niskich energiach, natomiast wiązka S ma być głównym źródłem mionów powierzchniowych.

| | D1 | D2 |
|-------------|--------------------|--------------------|
| μ | $\mu^+/\mu^{+/-}$ | $\mu^+/\mu^{+/-}$ |
| E_k (MeV) | 4.2/ ≤ 12 MeV | 4.2/ ≤ 12 MeV |
| T (K) | 1.8-1200 | 0.01-4.2 |
| H (T) | 0-0.2 | 0-0.2 |

Tablica 2.3: Spektrometry μSR dostępne przy źródle MLF,J-PARC.

CMMS, TRIUMF.

Źródło mionów wykorzystywane w CMMS, TRIUMF pracuje w oparciu o dwie tarcze mionowe, 1AT1 (berylowa lub grafitowa o grubości 10 mm) i 1AT2 (berylowa o grubości 10 mm). Generowane miony są dostępne w postaci 4 wiązek zasilających 9 różnych spektrometrów. Podstawowa charakterystyka dostępnych wiązek mionów została zebrana w tabeli 2.4 ¹³.

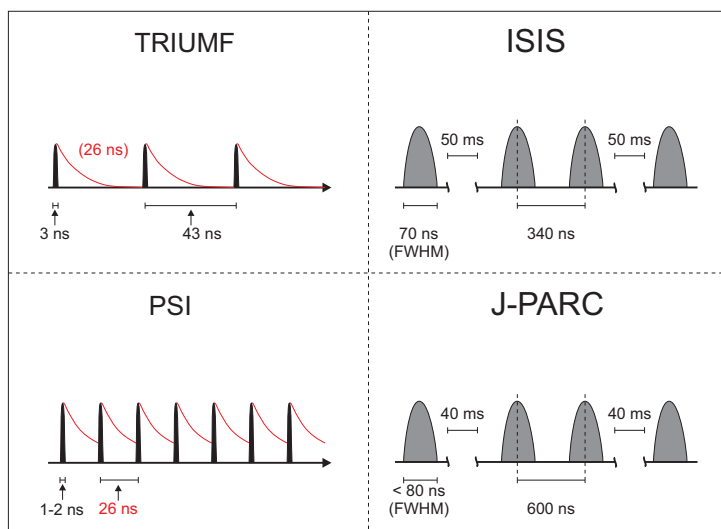
| | M15 | M13 | M9 | M20 |
|-----------|---------|---------|------------------|-------------------|
| μ | μ^+ | μ^+ | $\mu_{bw}^{+/-}$ | $\mu^+/\mu^{+/-}$ |
| p (MeV) | 19-40 | 20-30 | 20-100 | 20-200 |
| Tarcza | 1AT1 | 1AT1 | 1AT1 | 1AT1 |

Tablica 2.4: Podstawowe parametry wiązek mionów dostępnych przy źródle CMMS, TRIUMF.

Porównanie podstawowych parametrów wiązek mionów dostępnych w

¹³Szczegółowe informacje dotyczące tak wiązek mionów jak i spektrometrów μSR w tym ośrodku dostępne są na jego stronach internetowych.

czterech wyżej wymienionych ośrodkach badawczych przedstawia rysunek 2.7.



Rysunek 2.7: Struktura czasowa ciągłych (lewa część rysunku) i impulsowych (prawa część rysunku) wiązek spolaryzowanych mionów, generowanych w czterech głównych ośrodkach badań mionowych.

Prezentowane w niniejszej pracy wyniki pomiarów wykonanych metodą μSR i zostały uzyskane w przeważającej większości w ISIS oraz w jednym przypadku w PSI.

Rozdział 3

Miony w materii skondensowanej

Miony o energiach z przedziału od eV do TeV , mogą być wprowadzane do materii skondensowanej, gdzie po rozproszeniu całej energii kinetycznej pozostają w spoczynku do momentu rozpadu. Jak już wspomniano w rozdziale 2, większość badań prowadzonych jest z wykorzystaniem mionów o energiach początkowych rzędu dziesiątek MeV.

W niniejszym rozdziale przedstawiony zostanie proces termalizacji mionów oraz najczęściej spotykane w materii skondensowanej stany tych cząstek.

3.1 Rozpraszanie energii μ^+ w materii skondensowanej

Proces spowalniania mionów w materii skondensowanej przebiega w kilku etapach (Rys.3.1). Miony nie oddziałują silnie z jądrami ośrodka, w którym się poruszają. Ich relatywnie duża masa sprawia, że nie tracą znacząco swojej energii poprzez promieniowanie hamowania. Dzięki temu są jednymi z najbardziej penetrujących cząstek naładowanych.

W przypadku większości obecnie stosowanych spolaryzowanych wiązek, początkowa energia kinetyczna tworzących je mionów jest z przedziału od ~ 4 MeV do ~ 100 MeV. W wyniku nieelastycznego rozpraszania mionów na elektronach ośrodka, ich początkowa energia kinetyczna szybko maleje do wartości rzędu ułamka keV.

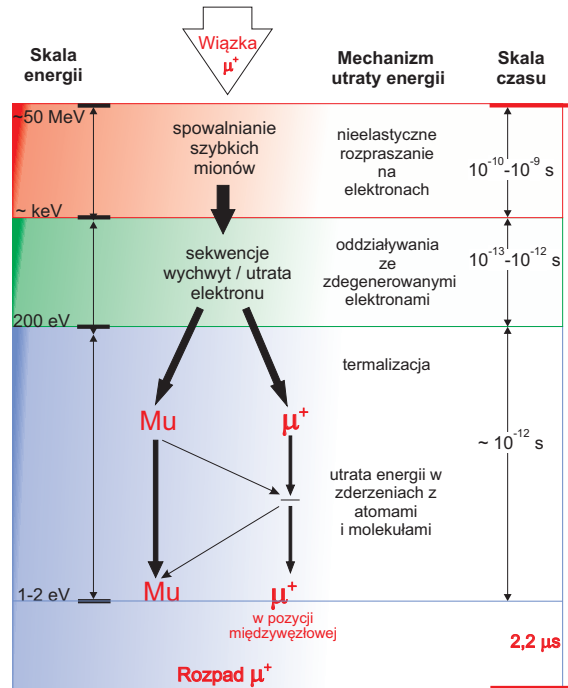
Głównymi zjawiskami są tutaj jonizacja i wzbudzenia atomów materii, do której miony są wprowadzane. W zakresie niższych energii mionu dominują kolektywne wzbudzenia i procesy wymiany ładunku z atomami otoczenia.¹⁴ Dodatnio naładowany mion może wychwycić elektron i utworzyć tzw. mio-

¹⁴Należy wspomnieć, że w zakresie energii poniżej keV istnieje wyraźna różnica w przebiegu termalizacji μ^+ i μ^- .

nium (Mu). W praktyce pojedynczy mion μ^+ podlega wielu sekwencjom wychwytu i utraty elektronu. W kolejnym etapie procesu termalizacji mionium ulega wielokrotnym zderzeniom z atomami i molekułami ośrodka. W końcowym etapie może ono ulec dysocjacji, uwalniając swobodny μ^+ który pozostaje w materii ośrodka do czasu swego naturalnego rozpadu.

Całkowity zasięg mionu w materii skondensowanej jest proporcjonalny do początkowego pędu mionu

$$R_0 = R(v_\mu = 0) \propto p^{3.5} \quad (3.1)$$



Rysunek 3.1: Schemat przebiegu procesów prowadzących do termalizacji wiązki mionów μ^+ w wprowadzanych do materii skondensowanej.

W zależności od otoczenia chemicznego implantowany mion może wychwycić elektron, tworząc neutralne ładunkowo $Mu \equiv \mu^+e^-$. Mionium, w którym spiny mionu i elektronu są związane na pośrednictwie oddziaływań nadsubtelnych, wykazuje odmienne, w porównaniu do swobodnego μ^+ zachowanie. Częstość precesji Mu jest znacznie większa niż μ^+ . Wartości stosunku żyromagnetycznego mionu i mionium różnią się o czynnik wielkości ok. 103 [26]

$$\frac{\gamma_{Mu}}{2\pi} \simeq 103 \frac{\gamma_\mu}{2\pi} \quad (3.2)$$

Mionium tworzone jest w wielu substancjach w fazach gazowych, ciekłych i stałych. Mu obserwowane jest zwykle na końcu ścieżki jonizacji mionów μ^+ implantowanych w gazach, dielektrykach i większości półprzewodników. Mu o energii $\sim eV$ ulega dalszemu spowolnieniu poprzez elastyczne zderzenia z atomami ośrodka. Mionium może tutaj utracić elektron na rzecz atomu, dysocjując do stanu μ^+ .

W przypadku implantacji μ^+ w ośrodku metalicznym, miony termalizują do stanu μ^+ . Nawet pomimo obecności dużej liczby elektronów, z którymi mion mógłby tworzyć mionium, stabilny stan Mu nie jest obserwowany. To właśnie owa wysoka koncentracja elektronów przewodnictwa w metalach, bardzo efektywnie ekranujących dodatni ładunek mionu, zapobiega tworzeniu stabilnego Mu [60].

Procesy w wyniku których mion traci swoją początkową energię i ulega termalizacji w ośrodku, mają naturę elektrostatyczną i zachodzą szybko, z typowym czasem trwania rzędu $10^{-12} - 10^{-10}$ s [18]. Stopień depolaryzacji wiązki mionów, zachodzącej w wyniku rozpraszania mionów na elektronach można oszacować [33]

$$\Delta P \propto \beta^2 \frac{m_e}{m_\mu} \sin^2 \frac{\alpha}{2}, \quad (3.3)$$

gdzie $\beta = \frac{v}{c}$ i α jest kątem rozpraszania. W przypadku rozpraszania mionów, wartość β jest mała.

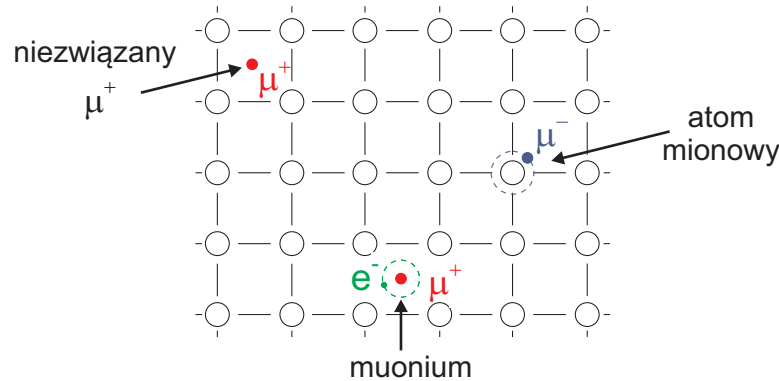
Utrata polaryzacji wiązki w trakcie jonizacji materii ośrodka jest znikomo mała [3]. W przypadku rozproszenia energii mionu od wartości 1 MeV do 1 keV, kąt precesji spinu mionu jest mniejszy od 1 msr.

Zmiana polaryzacji spinu wiązki mionów μ^+ zależy od sposobu w jaki tworzone jest Mu w pośredniej fazie procesu spowalniania mionu. Oddziaływanie połówkowych spinów mionu i elektronu tworzących Mu prowadzi do powstania dwóch poziomów energetycznych, singletowego stanu Mu^S ($S = 0$) o niższej energii oraz Mu^T ($S = 1$) - tripletu o wyższej energii. Elektrony ośrodka, w którym zachodzi termalizacja mionów nie są zwykle spolaryzowane. Dlatego mionium tworzone jest z jednakowym prawdopodobieństwem w stanie, w którym spiny mionu (\uparrow) i elektronu (\uparrow) są równoległe ($\uparrow\uparrow$) jak i w stanie w którym są antyrównoległe ($\uparrow\downarrow$). Mionium utworzone z mionu i elektronu o przeciwnie zorientowanych spinach wykazuje szybkie (4463 MHz dla Mu w próżni) oscylacje pomiędzy stanami ($\uparrow\downarrow$) i ($\downarrow\uparrow$). W ten sposób polaryzacja wiązki mionów maleje o połowę w wyniku tworzenia mionium.

W większości przypadków stopień depolaryzacji Mu zależy od ilości μ^+ tworzących pierwotną wiązkę, które w końcowym etapie procesu termalizacji przechodzą w stan związany będący mionium. Dalsza depolaryzacja spinu powstałych Mu , która może zachodzić do końca procesu rozpraszania energii jest pomijalna.

3.2 Zachowanie mionów w ciele stałym

Zależnie od rodzaju materii w której zachodzi implantacja mionów, najczęściej tworzony stan związany μ z atomami i molekułami ośrodka to paramagnetyczne Mu , rzadziej atom mionowy w przypadku μ^- lub niezwiązany diamagnetyczny μ^+ lub (Rys. 3.2).



Rysunek 3.2: Najczęściej obserwowane w sieci krystalicznej stany mionów implantowanych w materii skondensowanej.

W większości związków metalicznych implantowane miony występują w postaci diamagnetycznego μ^+ i lokują się w pozycjach międzywęzłowych sieci krystalicznej. W metalach elektrony przewodnictwa ekranują zajmujący pozycję międzywęzłową mion. W przypadku wprowadzania mionów do półprzewodników lub izolatorów, obserwuje się też miony w stanie związanym np. $\mu^+ - O^-$, który zachowuje się tak jak diamagnetyczny μ^+ .

Stabilnym stanem mionu umieszczonego w półprzewodniku lub izolatorze jest paramagnetyczne mionium, układ podobny strukturą do stanu podstawowego atomu wodoru, w którym pojedynczy elektron ulokowany jest na orbicie związanej z antymionem μ^+ . Ze względu na dużą różnicę mas μ^+ i e^- , Mu przypomina atom wodoru, także pod względem energii jonizacji i promienia. Stan podstawowy mionium ma energię $-13,54 \text{ eV}$, bardzo bliską wartości $-13,64 \text{ eV}$ dla wodoru. Mionium jest nietrwałe ze względu na rozpad antymionu na pozyton i dwa neutrino. Jego średni czas życia to $2,2 \mu\text{s}$. Jest on wystarczająco długi, żeby mionium było w stanie wchodzić w reakcje chemiczne. Obecnie znanych jest kilka jego związków; pod względem chemicznym zachowuje się ono jak promieniotwórczy izotop wodoru. Możliwych jest kilka, posiadających niezerowy ładunek elektryczny stanów μ^+ w materii skondensowanej, np. $Mu^- (\mu^+ + 2e^-)$, $Mu^+ (\mu^+ + e^- + \text{dziura})$. Promień paramagnetycznego Mu zależy od rodzaju substancji, w której się ono tworzy.

Część II

μ SR - rotacja, relaksacja,
rezonans spinu mionu

Metody eksperymentalne określane kolektywnie skrótem μ SR, opierają się na wykorzystaniu wiązki mionów o spolaryzowanych spinach. Głównym obszarem ich zastosowania są prowadzone w skali atomowej badania własności, struktury i dynamiki materii skondensowanej.

Akronim μ SR pochodzi od angielskich słów „*muon spin rotation, relaxation, resonance*” i odnosi się do obserwacji zjawisk rotacji, relaksacji i rezonansu spinu mionów w materii. W ogólności technika μ SR polega na implantowaniu wiązki mionów w badanej próbce i obserwacji wpływu lokalnego otoczenia na spiny tych cząstek. Posiadające duży (Tab. 1.1) moment magnetyczny miony pełnią tutaj rolę mikroskopowych magnetometrów o bardzo dużej czułości. Ewolucja ich spinów zależy od amplitudy, symetrii oraz fluktuacji lokalnych pól magnetycznych. Zazwyczaj pola te odzwierciedlają krystaliczną i elektronową strukturę materii otaczającej mion, stąd możliwe jest uzyskanie szczegółowych informacji dotyczących statycznych i dynamicznych własności badanej substancji.

Zastosowania μ SR w dziedzinie materii skondensowanej obejmują dwie kategorie zagadnień:

1. badania materiałów, których mikroskopowe własności magnetyczne nie ulegają zasadniczym zmianom w obecności implantowanych mionów, pełniących tutaj rolę „pasywnych” sond pomiarowych.
2. tworzenie nowych stanów materii skondensowanej w badanym materiale, powstających na skutek wprowadzenia do jego struktury „aktywnych” sond w postaci μ^+ , μ^- , Mu , a następnie badanie mikroskopowych własności tak powstałych układów. Ta kategoria obejmuje między innymi badanie lokalizacji i dyfuzji μ^+ w materii, własności elektronowych materii w pobliżu μ^+/Mu , cech reakcji chemicznych z udziałem centrów Mu w półprzewodnikach, zjawisk transportu w polimerach przewodzących i biomolekułach.

W porównaniu do innych mikroskopowych metod eksperymentalnych np. rozpraszania neutronów, jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR), spektroskopii Mössbauerowskiej czy PAC, technika μ SR posiada następujące zalety:

- zdolność do pomiaru wielkości magnetycznych bez aplikowania zewnętrznego pola magnetycznego, wynikającą z naturalnej polaryzacji spinu mionów.
- bardzo wysoka czułość mikroskopowych pomiarów pól magnetycznych, prowadzonych dla próbek o stosunkowo małej masie, przy użyciu intensywnych wiązek spolaryzowanych μ^+ .
- zdolność obserwacji bardzo słabych i przypadkowo zorientowanych mikroskopowych pól magnetycznych (o wartościach poniżej 10^{-4} T), dostępna dzięki wysokiej wartości momentu magnetycznego (około 3.2

razy większego od momentu magnetycznego protonu) oraz długiemu czasowi życia mionu.

- możliwość badania dynamiki spinu elektronów otoczenia w którym implantowany jest mion, dla charakterystycznych czasów korelacji spinów elektronowych z przedziału pomiędzy wartościami dostępnymi dla NMR i rozpraszania neutronów (Rys. 4.8).

Należy podkreślić, że zasadnicza różnica pomiędzy μ SR i metodami opartymi o neutrony lub promieniowanie X związana jest z brakiem konieczności rozpraszania mionów. Metody bazujące na rozpraszaniu neutronów wykorzystują zmianę energii i/lub pędu rozproszonych neutronów, by uzyskać informacje o badanej materii. Natomiast implantowane w badanej próbce miony, pozostają tam do końca swego istnienia. Informacje o próbce noszą powstające w rozpadach mionów pozytony, rejestrowane po opuszczeniu próbki.

Jak już wspomniano we wstępie do części pierwszej niniejszej monografii, teoretyczne i laboratoryjne prace z zakresu fizyki, prowadzone w pierwszej połowie XX wieku miały kluczowe znaczenie dla powstania metody badawczej określanej skrótem μ SR. Idea wykorzystania mionów jako narzędzia do badań materii narodziła się w latach 50-tych XX wieku, dzięki eksperymentom Garwina, Ledermana i Weinricha [36]. Prace te miały na celu potwierdzenie teoretycznych przewidywań Lee i Yanga [62] dotyczących łamania symetrii parzystości w oddziaływaniach słabych, odpowiedzialnych za rozpady mionów i pionów ¹⁵. Powstanie w latach 70-tych XX w. tzw. „fabryk mezonów”, akceleratorów cząstek średniej energii, zapewniających dostępność intensywnych źródeł mionów, dało zasadniczy impuls do rozwoju techniki μ SR.

Kolejne rozdziały II części niniejszej pracy dotyczą podstaw i klasyfikacji metod μ SR, w szczególności geometrii eksperymentu oraz najczęściej spotykanych funkcji polaryzacji spinu mionów. Omówiono w nich również sposób wykorzystania tych metod w badaniach mikroskopowych własności magnetyków o budowie molekularnej.

¹⁵Garwin i współpracownicy dostrzegli możliwość wykorzystania mionów w badaniach materii skondensowanej. W 1957 napisali [36] „It seems possible that polarized positive and negative muons will become a powerful tool for exploring magnetic fields in nuclei [...], atoms, and interatomic regions.”

Rozdział 4

μ SR - wprowadzenie

Fundament metody μ SR stanowią prawa fizyki cząstek elementarnych, determinujące proces generacji i rozpadu mionów. Zgodnie z tymi prawami spin mionu powstającego w rozpadzie pionu π^+ jest spolaryzowany równolegle do kierunku ruchu μ^+ (Rozdział 1.3). Skolimowane miony tworzą wiązkę spolaryzowaną wzdłuż kierunku ich ruchu. Ewolucja spinu mionów w próbce, zachodząca przed ich rozpadem, może być obserwowana dzięki anizotropii generowanych w tych rozpadach pozytonów. Preferowany kierunek emisji e^+ jest zgodny z kierunkiem wektora spinu mionu w momencie rozpadu. Energia emitowanych pozytonów jest na tyle duża, że mogą one być rejestrowane za pomocą otaczających próbkę detektorów, pozwalając na badanie próbek w różnych warunkach zewnętrznych (temperatura, ciśnienie, pole magnetyczne). Kluczowe znaczenie ma fakt zachowania polaryzacji spinu mionów w czasie ich transportu i termalizacji w badanej próbce (Rozdział 3).

Jak już wspomiano akronim μ SR odnosi się do kilku odmian eksperymentów mionowych, między innymi: rotacji, relaksacji i rezonansu spinu mionów¹⁶. Pomiary tymi metodami mogą być realizowane przy użyciu μ^+ , μ^- oraz Mu (Rozdział 3.2).

Przedmiotem niniejszej pracy są dwie pierwsze spośród wymienionych odmian i w dalszych częściach pracy skrót μ SR będzie używany w takim odniesieniu. Rozważane będą wyłącznie oddziaływania antymionów μ^+ z materią.

W ogólnym przypadku, pod wpływem lokalnego pola magnetycznego \vec{B}_{loc} obecnego w miejscu implantacji

$$\vec{B}_{loc} = \vec{B}_{ext} + \vec{B}_0, \quad (4.1)$$

gdzie \vec{B}_{ext} jest wektorem zewnętrznego pola magnetycznego, a \vec{B}_0 jest wektorem wewnętrznego, spontanicznego pola magnetycznego związanego ze strukturą magnetyczną próbki, spin mionu podlega precesji Larmora (Rys. 4.1 c)

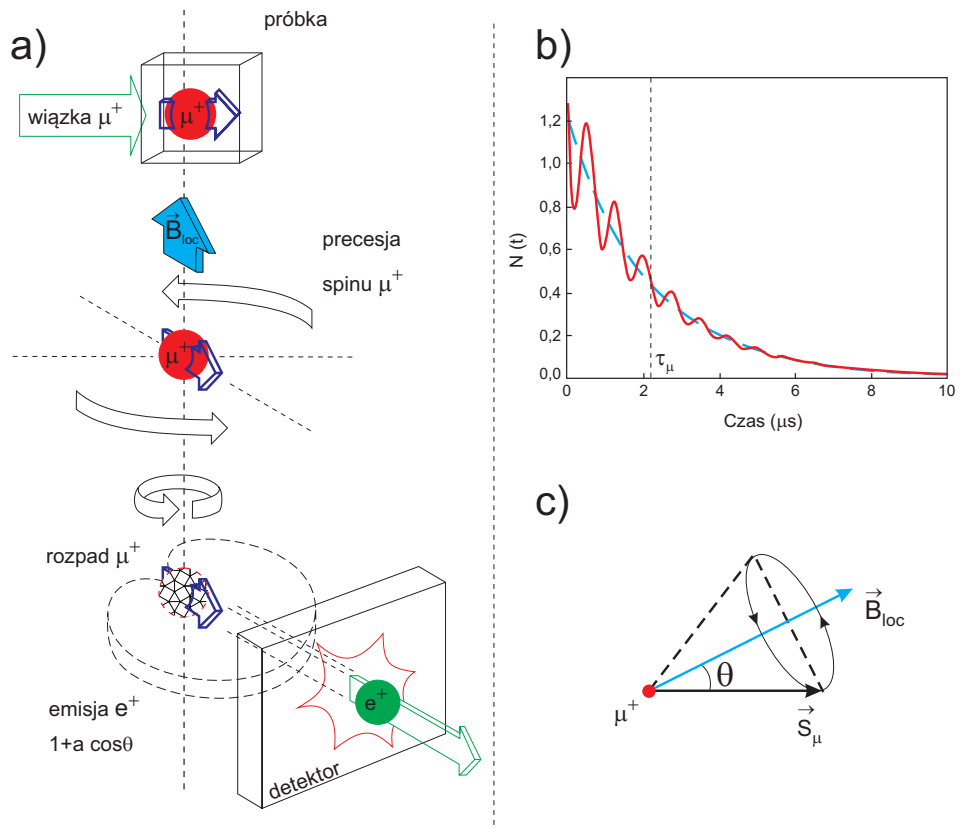
¹⁶Inne odmiany eksperymentów prowadzonych metodą μ SR zostały krótko opisane w dodatku A) niniejszej pracy.

dookoła kierunku tego pola, z częstością określoną przez stosunek żyromagnetyczny mionu i amplitudę lokalnego pola

$$\omega_{\mu} = \gamma_{\mu} \cdot B_{loc}, \quad (4.2)$$

gdzie $\frac{\gamma_{\mu}}{2\pi} = 135.53 \frac{MHz}{T}$, oraz $B_{loc} = |\vec{B}_{loc}|$.

Wraz z momentami magnetycznymi mionów precesji podlega też przestrzenny rozkład pozytonów emitowanych w rozpadach μ (Rys. 4.1 a). Umieszczenie detektora scyntylacyjnego w pobliżu próbki umożliwia pomiar ilości rejestrowanych pozytonów w funkcji czasu od momentu implantacji mionu do momentu jego rozpadu.



Rysunek 4.1: a) Ogólny schemat eksperymentu μ SR. b) Symulacja histogramu dla eksperymentu μ SR w przypadku gdy $\vec{B}_{loc} \perp \vec{S}_{\mu}$, dla wartości $B_{loc} = 0.01$ T. c) Precesja wektora spinu mionu \vec{S}_{μ} dookoła wektora lokalnego pola magnetycznego \vec{B}_{loc} .

W ogólności liczba rejestrowanych pozytonów zmienia się w czasie jak

$$N(t) = N_0 \exp(-t/\tau_\mu) [1 + a_0 P_\alpha(t)] + N_B, \quad (4.3)$$

gdzie stała N_0 definiuje skalę zliczeń pozytonów, τ_μ jest średnim czasem życia mionu, a_0 jest parametrem asymetrii początkowej, $P_\alpha(t)$ jest tzw. funkcją polaryzacji, a N_B jest stałą liczbą zliczeń związaną z nieskorelowanymi pozytonami tła pomiarowego.

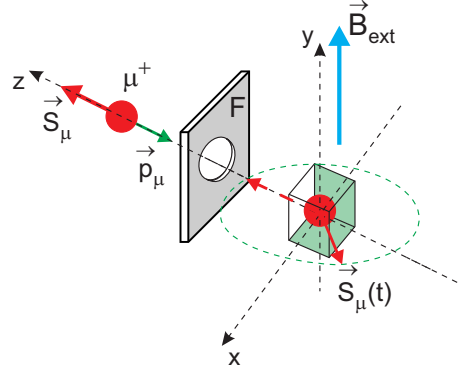
Utworzony w ten sposób histogram (4.1 b) posiada kilka cech charakterystycznych:

1. Eksponencjalny zanik ilości rejestrowanych pozytonów związany ze skończonym czasem życia mionów ($\tau_\mu = 2.2 \mu s$). Jest to ogólna prawidłowość obserwowana niezależnie od geometrii prowadzonego eksperymentu μSR .
2. Oscylacje rejestrowanego sygnału związane z okresowym przemiataniem detektorów przez anizotropowo emitowane pozytony. Oscylacje te odzwierciedlają częstość kątową precesji mionów $\omega_\mu = \gamma_\mu B_{loc}$.
3. Obecność sygnału tła pomiarowego (N_B), pochodzącego z rozmaitych źródeł, np. mionów promieniowania kosmicznego, pozytonów stanowiących niepożądaną składową wiązki mionów, czy koincydencji rozpadów mionów w przypadku ciągłych wiązek mionów.

Anizotropia rozpadu mionów ma swoje odzwierciedlenie w nadwyżce lub niedoborze ilości rejestrowanych pozytonów. Odchylenie liczby rejestrowanych pozytonów od wartości średniej niesie informacje o tzw. asymetrii $a_0 P_\alpha(t)$, istotnej wielkości fizycznej kwantyfikującej asymetrię rozpadu mionów. Parametr a_0 zwany jest asymetrią początkową lub maksymalną, a $P_\alpha(t)$ jest unormowaną funkcją polaryzacji ($|P_\alpha(t)| = \frac{A(t)}{a_0} \leq 1$). Indeks α określa kierunek wzdłuż którego mierzona jest polaryzacja spinu mionów, odpowiednio x, y, z w kartezjańskim układzie odniesienia (Rys. 4.3 c, d). Funkcja $P_\alpha(t)$ zależy od wartości średniej, rozkładu i ewolucji czasowej wewnętrznych pól magnetycznych, odzwierciedlając fizykę oddziaływań magnetycznych μ^+ w badanej materii.

Rysunek 4.2 przedstawia schemat eksperymentu prowadzonego w przypadku gdy $\vec{B}_{ext} \perp \vec{S}_\mu$, przy zastosowaniu tylko jednego detektora pozytonów umieszczonego przed próbką w kierunku \vec{S}_μ . Załóżmy, że próbka służy tylko zatrzymaniu wiązki mionów, nie wpływając na ich spiny ($\vec{B}_{loc} = \vec{B}_{ext}$), a tło pomiarowe jest pomijalne ($N_B = 0$). Jak już wspomniano w Rozdziale 1.3.2, wedle teorii oddziaływań słabych, rozkład kątowy emitowanych pozytonów można wyrazić w postaci

$$W(\theta) = 1 + a_{as}(\epsilon) \cos \theta. \quad (4.4)$$



Rysunek 4.2: Prosty przykład eksperymentu μ SR prowadzonego przy użyciu jednego detektora pozytonów.

Początkowa asymetria a_0 zależy od szeregu czynników fizycznych, np. zakresu energii rejestrowanych pozytonów, parametrów detektorów, polaryzacji wiązki mionów (zwykle bardzo bliskiej 1), naturalnej asymetrii a_{as} rozpadów zachodzących w wyniku oddziaływań słabych.

W typowych eksperymentach μ SR asymetria początkowa a_0 przyjmuje zwykle wartość bliską 0.25. Korzystając w równaniu 4.4 z parametru a_0 , można liczbę pozytonów wyrazić w postaci

$$N(t_n) = N_0 \exp(-t_n/\tau_\mu) [1 + a_0 \cos(\omega_\mu t_n + \theta)], \quad (4.5)$$

gdzie $t_n = n\Delta t + t_{offset}$, Δt jest czasową zdolnością rozdzielczą pomiaru, oraz $n = \{0, 1, \dots, N - 1\}$. Ponieważ spin mionu podlega jedynie działaniu momentu siły związanego z lokalnym polem magnetycznym \vec{B}_{loc} , więc można zapisać

$$\vec{M}_B = \vec{\mu}_\mu \times \vec{B}_{loc}(t), \quad (4.6)$$

gdzie $\vec{\mu}_\mu$ jest momentem magnetycznym mionu.

Równanie Larmora dla spinu mionu w polu \vec{B}_{loc} można wyrazić w postaci

$$\frac{d\vec{S}_\mu(t)}{dt} = \gamma_\mu \vec{S}_\mu(t) \times \vec{B}_{loc}(t), \quad (4.7)$$

gdzie stosunek żyromagnetyczny mionu γ_μ jest z definicji ilorazem momentu magnetycznego i momentu pędu mionu. Zgodnie z równaniem 4.7, spin mionu podlega precesji w polu \vec{B}_{loc} (Rys. 4.1 c), stąd kąt θ (Rów. 4.4) jest równy $\theta(t_n) = \gamma_\mu B_{loc} t_n = \gamma_\mu B_{ext} t_n = \omega_\mu t_n$. W kierunku zgodnym ze zwrotem \vec{S}_μ ¹⁷, kąt fazowy $\theta = 0$. Zatem dla detektora umieszczonego przed

¹⁷wielkości odnoszące się do tego kierunku będą opatrzone indeksem f , a do kierunku przeciwnego względem \vec{S}_μ , indeksem b , pochodzącymi odpowiednio od ang. *forward*, *backward*.

próbka, pod kątem 0° w stosunku do \vec{S}_μ

$$N_f(t_n) = N_0 \exp(-t_n/\tau_\mu) [1 + a_0 \cos(\omega_\mu t_n)]. \quad (4.8)$$

Dla detektora umieszczonego, za próbką, pod kątem 180° w stosunku do \vec{S}_μ (tzw. detektora wstecznego)

$$N_b(t_n) = N_0 \exp(-t_n/\tau_\mu) [1 - a_0 \cos(\omega_\mu t_n)]. \quad (4.9)$$

W przypadku gdy miony zajmują w badanej próbce różne pozycje w sieci, chcąc uwzględnić rozkład lokalnych pól magnetycznych w próbce oraz dynamikę spinu mionów można dwa ostatnie równania uogólnić w następujący sposób

$$N_{f,b}(t_n) = N_0 \exp(-t_n/\tau_\mu) [1 \pm a_0 P_x(t_n)], \quad (4.10)$$

gdzie $P_x(t_n)$ jest, jak już wspomiano wcześniej, unormowaną funkcją polaryzacji ($P_x(t \rightarrow 0) \equiv 1$).

Kształt $P_x(t < t_{offset})$ nie może być wyznaczony eksperymentalnie. W celu uwzględnienia ewentualnych zjawisk (np. dekoherencji fazy spinu mionów, lub szybkiej relaksacji), które mogą zachodzić dla $0 < t < t_{offset}$ objawiając się w postaci braku pewnej części polaryzacji, wprowadza się parametr η_μ , przyjmujący wartości $0 \leq \eta_\mu \leq 1$, taki, że

$$N_{f,b}(t_n) = N_0 \exp(-t_n/\tau_\mu) [1 \pm a_0 \eta_\mu P_x(t_n)], \quad (4.11)$$

gdzie $a_0 \eta_\mu$ jest efektywną asymetrią.

Dla geometrii eksperymentu obejmującej dwa identyczne detektory pozytonów umieszczone odpowiednio pod kątem 0° i 180° w stosunku do \vec{S}_μ i dla $B_{ext} \perp \vec{S}_\mu$, spektrum asymetrii ma postać

$$a_0 \eta_\mu P_x(t_n) = \frac{N_f(t_n) - N_b(t_n)}{N_f(t_n) + N_b(t_n)}. \quad (4.12)$$

W praktyce detektory pozytonów nie są równoważne, dlatego wprowadza się dodatkowy parametr α_{bal} , będący unormowaną, ważoną różnicą zliczeń detektorów.

Czasowa ewolucja polaryzacji spinu mionów wyrażana jest w eksperymentach μ SR poprzez tzw. funkcję asymetrii, która w świetle powyższych rozważań może być zapisana w postaci

$$A(t_n) = a_0 \eta_\mu P_x(t_n) = \frac{N_f(t_n) - \alpha_{bal} N_b(t_n)}{N_f(t_n) + \alpha_{bal} N_b(t_n)}. \quad (4.13)$$

W przypadku pseudo ciągłych wiązek mionów należy jeszcze uwzględnić dla każdego z detektorów, niezależnie od czasu tło pomiarowe $C_{pozyt,f/b}$. Jest ono związane z trudnością w odrzucaniu zdarzeń związanych z pozytonami

rejestrwanymi w przypadku, gdy więcej niż jeden mion przebywa w próbce w tym samym czasie.

Podobnie do przedstawionego powyżej rozumowania, można przedyskutować przypadek eksperymentu prowadzonego dla $B_{ext} \perp \vec{S}_\mu$ (także dla zerowej wartości B_{ext}), obejmującego dwa detektory pozytonów umieszczone odpowiednio pod kątem 0° i 180° w stosunku do \vec{S}_μ . Wówczas, pomijając $C_{pozyt,f/b}$, można analogicznie do równania 4.11 wyrazić liczbę zliczeń detektorów

$$N_{f,b}(t_n) = N_0 \exp(-t_n/\tau_\mu) [1 \pm a_0 \eta_\mu P_z(t_n)] \quad (4.14)$$

oraz

$$A(t_n) = a_0 \eta_\mu P_z(t_n) = \frac{N_f(t_n) - \alpha_{bal} N_b(t_n)}{N_f(t_n) + \alpha_{bal} N_b(t_n)}. \quad (4.15)$$

Innym od tła pomiarowego czynnikiem, który należy uwzględnić w czasie analizy danych pomiarowych zarejestrowanych w przypadku impulsowych wiązek mionów, jest tzw. czas martwy detektora. W przypadku korzystania z takich wiązek, występuje konieczność rejestrowania dużej liczby pozytonów generowanych w bardzo krótkim czasie. W praktyce korzysta się z dużej ilości (do kilkuset) detektorów, z których każdy pokrywa mały wycinek kąta bryłowego.

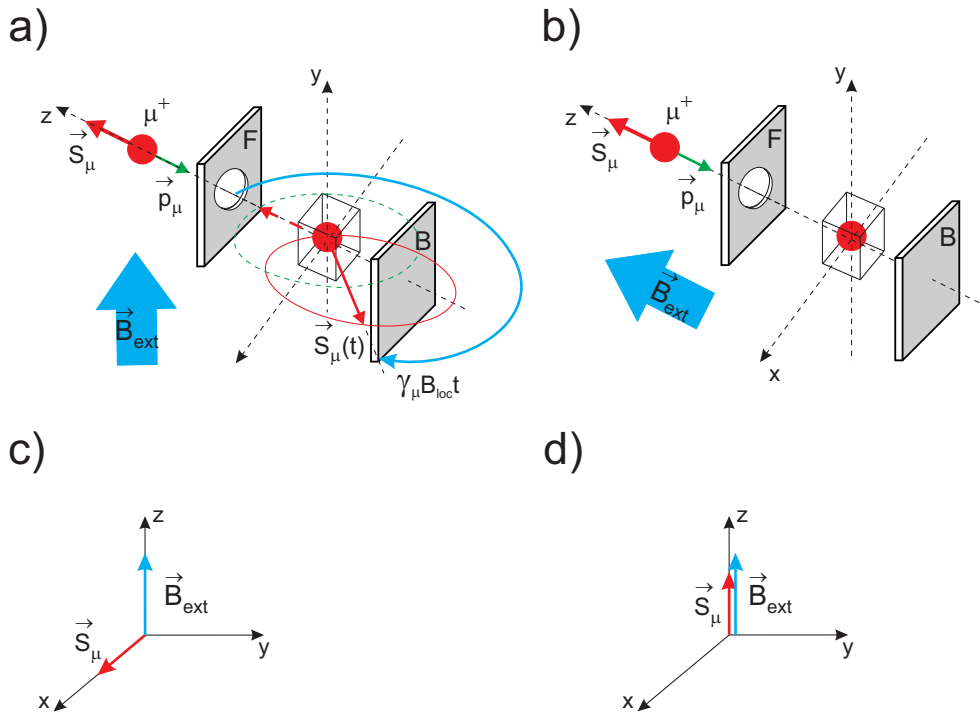
W dalszych częściach pracy mówiąc o funkcji asymetrii będziemy mieli na myśli wielkość wrażoną równaniem 4.15.

4.1 Geometria eksperymentu

Najprostsze kryterium podziału eksperymentów μ SR, związane jest z geometrią prowadzonego pomiaru. Zależnie od kąta jaki tworzy wektor początkowej polaryzacji wiązki mionów z wektorem zewnętrznego pola magnetycznego, można mówić o dwóch geometriach eksperymentów μ SR, mianowicie:

- geometrii poprzecznego pola, TF (od ang. *Transverse Field*), gdy wspomniane wektory są prostopadłe (Rys. 4.3 a)
- geometrii podłużnego pola, LF (od ang. *Longitudinal Field*), gdy wspomniane wektory są równoległe (Rys. 4.3 b)

Szczególnym przypadkiem geometrii LF są eksperymenty prowadzone w tzw. zerowym zewnętrznym polu magnetycznym, wobec których stosowany jest skrót ZF (od ang. *Zero Field*). Eksperymenty prowadzone dla $\vec{B}_{ext} = 0$ umożliwiają badanie rozkładu oddziałujących na miony wewnętrznych pól magnetycznych, statycznych w skali mikrosekund, co stanowi bardzo istotną zaletę techniki μ SR. Doświadczenia prowadzone w obecności zewnętrznego



Rysunek 4.3: Typowe geometrie eksperymentu μ SR: a) Geometria poprzecznego pola (TF), $\vec{B}_{ext} \perp \vec{S}_\mu(t=0)$ b) Geometria podłużnego pola (LF), $\vec{B}_{ext} \parallel \vec{S}_\mu(t=0)$. Definicja osi laboratoryjnego układu odniesienia dla geometrii: c) TF d) LF.

pola magnetyczne pozwalają na głębsze poznanie korelacji i dynamiki spinów badanej substancji.

Zewnętrzne pole magnetyczne, przyłożone równoległe do kierunku początkowej polaryzacji spinów wiązki mionów (geometria LF), nie wpływa na spiny mionów, lecz modyfikuje lokalne pola magnetyczne w próbce.

Pomiar prowadzony w geometrii TF, dla niewielkiej wartości \vec{B}_{ext} nie wpływa na spiny wewnątrz próbki, ale może wpływać na spiny mionów, wywołując ich precesję w zgodnej fazie. Jeśli lokalne pola magnetyczne działające na miony będą różne w różnych miejscach próbki, wówczas kąty fazowe precesji poszczególnych mionów będą różne i w efekcie sygnał początkowej polaryzacji mionów będzie tłumiony. Obecnie pomiary w geometrii TF są głównie stosowane w trzech przypadkach:

- pomiaru przesunięcia częstości precesji μ^+ , związanego z dodatkowym polem magnetycznym \vec{B}_{hf} , indukowanym w próbce przez zewnętrzne pole magnetyczne \vec{B}_{ext}
- badania separacji faz w substancjach magnetycznych

- badaniu własności rozkładu pól magnetycznych w materii

W tym miejscu zakładamy, że wektor \vec{B}_{ext} wyznacza kierunek osi Z kartezjańskiego układu odniesienia, który będzie używany w niniejszej pracy. W przypadku geometrii TF, wektor \vec{S}_μ jest równoległy do osi X tego układu (Rys. 4.3 c), a mierzone funkcje polaryzacji to $P_x(t)$ i $P_y(t)$. Eksperyment prowadzony w geometrii LF (ZF), tzn. gdy \vec{S}_μ jest równoległy do osi Z (Rys. 4.3 d), pozwala na pomiar $P_z(t)$.

4.2 Podstawowe funkcje polaryzacji mionów w metodzie μ SR

Jak już wspomiano, ewolucję spinu mionów można badać poprzez pomiar czasowej zależności asymetrii sygnału rejestrowanych pozytonów i wyznaczenie odpowiednich funkcji polaryzacji spinu mionów $P_\alpha(t)$.

W typowym eksperymencie μ SR dokonuje się pomiaru rzutu wektora polaryzacji wiązki mionów w funkcji czasu, wzdłuż kierunku wektora pędu pozytonu, określonego wektorem kierunkowym \vec{u}_p . Warto zauważyć, że w chwili $t = 0$ wiązka jest w pełni spolaryzowana w kierunku, który nie musi być równoległy do \vec{u}_p . Ponieważ w typowym eksperymencie μ SR rejestrowanych jest kilka milionów pozytonów, dlatego należy rozważać wartość średnią wektora spinu mionu \vec{S}_μ dla wszystkich rejestrowanych rozpadów μ^+ . Ta wielkość nazywana jest wektorem polaryzacji $\langle \vec{S}_\mu(t) \rangle$. Zwykle pomiar metodą μ SR pozwala na wyznaczenie wielkości

$$P_{i_\mu, u_p}^\pm(t) = \frac{\langle \vec{S}_\mu(t) \rangle}{S_\mu(0)} \cdot \vec{u}_p, \quad (4.16)$$

gdzie \vec{i}_μ jest początkowym wektorem polaryzacji wiązki mionów

$$\vec{i}_\mu = \frac{\vec{S}_\mu(0)}{S_\mu(0)} \quad (4.17)$$

Wielkość $P_{i_\mu, u_p}^\pm(t)$ jest nazywana funkcją polaryzacji, depolaryzacji lub relaksacji zależnie od fizyki zjawiska które opisuje¹⁸

Ewolucja czasowa spinu mionu zależy tylko od lokalnego pola magnetycznego $\vec{B}_{loc}(t)$, jakiego mion doświadcza w próbce od momentu implantacji do chwili rozpadu. Mion będąc cząstką punktową nie posiada elektrycznego momentu dipolowego (podobnie jak kwadrupolowego, oktupolowego i wyższych rzędów), dlatego jego spin nie ulega zmianie pod wpływem pól elektrycznych.

¹⁸W angielskich publikacjach dotyczących μ SR, można spotkać zarówno określenie *polarization function* [99] jak i *depolarization function* [5, 13] odnoszące się do tych samych wielkości.

Funkcje polaryzacji odzwierciedlają własności lokalnych pól magnetycznych w badanej próbce i zależą od wartości średniej, rozkładu i czasowej ewolucji tych pól.

W przypadku statycznych lokalnych pól magnetycznych oddziałujących na nieruchomy mion w miejscu jego lokalizacji w materii, korzystając z równania Larmora (Rów. 4.7), można funkcję $P_\alpha(t)$ zapisać w postaci

$$P_\alpha(t) = \int f(\vec{B}_{loc}) \left[\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos(\gamma_\mu B_{loc} t) \right] d\vec{B}_{loc}, \quad (4.18)$$

gdzie $f(\vec{B}_{loc})$ jest funkcją rozkładu lokalnego pola magnetycznego, θ jest kątem pomiędzy \vec{B}_{loc} i $\vec{S}_\mu(0)$, oraz $B_{loc} = |\vec{B}_{loc}|$.

Gdy implantowane miony zajmują kilka pozycji w strukturze próbki, charakteryzowanych odmiennymi lokalnymi własnościami magnetycznymi, rejestrowany sygnał postaci $IP_\alpha(t)$, będzie zawierał kilka składowych funkcji polaryzacji $P_\alpha^i(t)$. Co więcej, ponieważ μ^+ są jednorodnie implantowane w całej próbce, dlatego komponenty funkcji polaryzacji $P_\alpha^i(t)$ będą rejestrowane z amplitudami I^i , proporcjonalnymi do objętości poszczególnych domen

$$I = \sum_i I^i. \quad (4.19)$$

Ta cecha techniki μ SR jest szczególnie pomocna w badaniach próbek wielofazowych lub niecałkowicie uporządkowanych, pozwalając na rozróżnienie np. pomiędzy próbką o jednorodnym słabym magnetyzmie i taką, która jest niemagnetyczna, ale zawiera bardzo niewielkie ilości silnie magnetycznych zanieczyszczeń.

Inną zaletą metody μ SR jest możliwość śledzenia ewolucji czasowej spinu mionów, umieszczonych w badanej substancji i poddanych działaniu tylko wewnętrznych pól magnetycznych. Technika ZF- μ SR pozwala badać własności materii skondensowanej bez potrzeby przykładania zewnętrznego pola magnetycznego. Jest ona szeroko wykorzystywana do badania częstości spontanicznej precesji Larmora spinu mionów dla magnetycznie uporządkowanych faz, pozwalając na uzyskanie informacji dotyczących statycznych momentów magnetycznych w próbce i jej struktury magnetycznej. Obserwacje tego rodzaju są możliwe dla układów, w przypadku których elektronowe momenty magnetyczne generują dobrze określone wewnętrzne pola magnetyczne w pozycjach zajmowanych przez miony.

Jeżeli spiny wszystkich mionów podlegają precesji pod wpływem tego samego lokalnego pola magnetycznego \vec{B}_{loc} , o dobrze zdefiniowanej amplitudzie i kierunku, zorientowanego pod kątem θ względem wektora \vec{S}_μ , wówczas dla jedno-domenowej, monokrystalicznej próbki, $f(\vec{B}_{loc})$ można opisać funkcją impulsową δ i na podstawie równania 4.18 zapisać funkcję polaryzacji spinu mionów

$$P_z(t) = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos(\omega_\mu t), \quad (4.20)$$

gdzie

$$\omega_\mu = \gamma_\mu B_{loc} = 2\pi\nu_\mu \left[(B_{loc}^x)^2 + (B_{loc}^y)^2 + (B_{loc}^z)^2 \right]^{1/2}, \quad (4.21)$$

a stosunek żyromagnetyczny mionu związany jest z momentem magnetycznym mionu relacją

$$\mu_\mu = \gamma_\mu \hbar S_\mu. \quad (4.22)$$

Nawet przy braku zewnętrznego pola magnetycznego, mion umieszczony w materiale o uporządkowanych momentach magnetycznych, będzie poddany działaniu niezerowego lokalnego pola magnetycznego \vec{B}_0 . W przypadku gdy rozważany materiał jest polikrystaliczny i brak preferowanego kierunku orientacji kryształitów, wówczas w stanie uporządkowania magnetycznego

$$P_z(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \cos(\omega_\mu t) \quad (4.23)$$

Składowa oscylacyjna powyższego równania odzwierciedla uporządkowanie momentów magnetycznych w próbce. Zakładamy tutaj, że mion lokuje się tylko w jednej pozycji w sieci, której odpowiada jedna wartość lokalnego pola magnetycznego. W przypadku, gdy długość korelacji momentów magnetycznych materiału jest względnie mała (uporządkowanie momentów nie jest idealne), wówczas lokalne pole magnetyczne może przyjmować wiele zbliżonych wartości. W takim przypadku obserwowane oscylacje będą silnie tłumione lub mogą nawet zniknąć. W przypadku, gdy precesja spinu mionów jest zbyt szybka, w porównaniu do czasowej zdolności rozdzielczej spektrometru, wówczas oscylacje będą uśredniane do zera i obserwowana polaryzacja mionów będzie miała wartość stałą na poziomie $1/3$. W przypadku braku oscylacji w rejestrowanym sygnale μ SR, magnetyczne przejście fazowe będzie się objawiało spadkiem asymetrii od wartości a_0 (w obszarze fazy paramagnetycznej), do wartości $a_0/3$ w fazie uporządkowanej.

Ewolucja czasowa polaryzacji mionów ma swoje źródło w rozkładzie lokalnych pól magnetycznych (powodującym rozfazowanie spinów mionów) bądź jest wynikiem wymiany energii pomiędzy spinami mionów i badaną substancją (relaksacja spinu mionów). W dalszej części tego rozdziału mowa będzie tylko o pierwszym z wyżej wspomnianych mechanizmów.

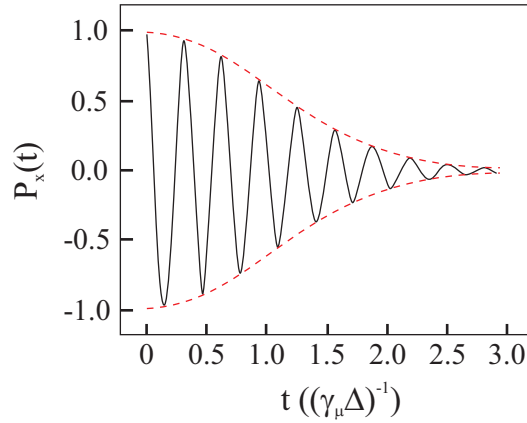
4.2.1 Funkcje polaryzacji w poprzecznym polu magnetycznym (TF)

Zakładamy, że implantowane w dia- lub paramagnetyku miony są nieruchome dla czasów obserwacji rzędu μ s oraz źródła rozkładu pól magnetycz-

nych są statyczne. Obecność rozkładu pola magnetycznego w próbce prowadzi do rozfazowania spinów mionów umieszczonych w próbce. W przypadku, gdy amplituda zewnętrznego pola magnetycznego B_{ext} jest odpowiednio duża w stosunku do szerokości rozkładu pola, wówczas funkcja P_x będzie odzwierciedlała tylko rozkład pola w kierunku \vec{B}_{ext} , czyli kierunku osi Z. W przypadku gaussowskiego rozkładu pola magnetycznego, postać tej funkcji można wyrazić jako iloczyn (Rys. 4.4)

$$P_x^G(t) = \exp\left(-\frac{\gamma_\mu^2 \Delta_G^2 t^2}{2}\right) \cos(\omega_\mu t), \quad (4.24)$$

gdzie Δ_G^2 jest wariancją składowej rozkładu pola w kierunku osi Z.



Rysunek 4.4: Przykład funkcji polaryzacji spinów mionów dla eksperymentu μ SR w geometrii TF, dla wartości $B_{ext} = 20\Delta$. Δ jest pierwiastkiem średnim kwadratowym gaussowskiego rozkładu pola magnetycznego.

Zazwyczaj rozkład pola magnetycznego w próbce nie jest statyczny. W takim przypadku dynamikę zmian pola można uwzględnić wprowadzając do równania 4.24 pojedynczą częstość ν_c korelacji momentów magnetycznych w próbce

$$P_x(t) = \exp\left\{-\frac{\gamma_\mu^2 \Delta_G^2}{2} [\exp(-\nu_c t) - 1 + \nu_c t]\right\} \cos(\omega_\mu t). \quad (4.25)$$

W przypadku, gdy dynamika zmian pola jest duża tzn. $\nu_c t \gg 1$, wówczas

$$P_x(t) = \exp(-\lambda_x t) \cos(\omega_\mu t) \quad \text{gdzie} \quad \lambda_x = \gamma_\mu^2 \Delta_G^2 / \nu_c. \quad (4.26)$$

Należy zauważyć, że skala czasu t pojawiająca się w nierówności $\nu_c t \gg 1$ nie jest tożsama z oknem czasowym eksperymentu ($t_{exp} \simeq 20 \mu\text{s}$), ale jest wyrażona w $(\gamma_\mu \Delta)^{-1}$. Dlatego o dużej dynamice zmian pola wewnętrznego można mówić gdy $\nu_c / (\gamma_\mu \Delta) \gg 1$.

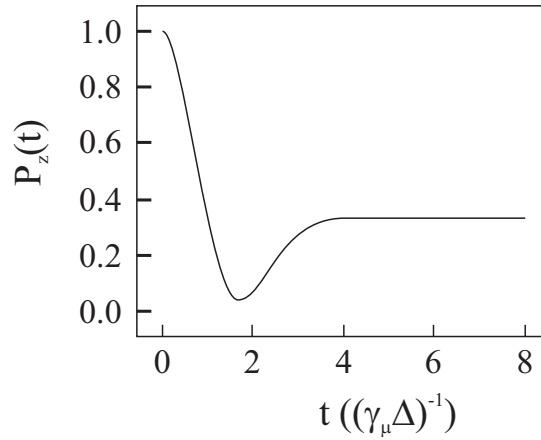
4.2.2 Funkcje polaryzacji w podłużnym polu magnetycznym (LF)

Obecnie większość eksperymentów μ SR jest prowadzonych w geometrii podłużnego pola LF, która stwarza możliwość prowadzenia pomiaru bez udziału zewnętrznych względem próbki pól magnetycznych. W przypadku pomiaru w tzw. zerowym polu (ZF), przy założeniu, że rozkład pól magnetycznych w próbce jest stały, izotropowy, gaussowski

$$f^G(B_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta_G} \exp\left(\frac{-B_i^2}{2\Delta_G^2}\right) \quad (i = x, y, z) \quad (4.27)$$

o szerokości Δ_G/γ_μ oraz w próbce brak pól spontanicznych (z wyjątkiem uporządkowanych faz magnetycznych w przypadku magnesów), funkcja relaksacji spinu mionów (Rów. 4.23) może być zapisana w postaci tzw. statycznej funkcji Kubo-Toyabe [57]

$$P_z(t) = \frac{2}{3} \left(1 - \gamma_\mu^2 \Delta_G^2 t^2\right) \exp\left(-\frac{\gamma_\mu^2 \Delta_G^2 t^2}{2}\right) + \frac{1}{3} \quad (4.28)$$



Rysunek 4.5: Przykład funkcji Kubo-Toyabe obserwowanej dla eksperymentu w zerowym polu.

Funkcja określona równaniem 4.28 posiada minimum dla wartości $t = t_{min} = \sqrt{3}/(\gamma_\mu \Delta)$, po którego prawej stronie, dla dużych t , funkcja osiąga stałą wartość $\frac{1}{3}$. Funkcja $P_z(t)$ w porównaniu do $P_x(t)$, jest bardziej czuła na procesy charakteryzujące się wolną dynamiką, w zakresie, który zwykle nie jest dostępny innym metodom eksperymentalnym. Kształt funkcji $P_z(t)$ jest również czuły na małe zmiany podłużnego ($\vec{B}_{ext} \parallel \vec{S}_\mu(0)$), zewnętrznego pola magnetycznego.

Rozkład Gaussa dobrze opisuje widmo wewnętrznych pól magnetycznych, spotykanych w układach o dużej koncentracji nieskorelowanych momentów magnetycznych np. w słabych magnetykach, szklach spinowych. W przypadku układów w zawierających nieskorelowane, przypadkowo rozłożone „zanieczyszczenia” magnetyczne spektrum wewnętrznych pól magnetycznych dobrze opisuje rozkład Lorentza o szerokości Δ_L

$$f^L(B_i) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta_L}{\Delta_L^2 + B_i^2} \quad (i = x, y, z). \quad (4.29)$$

W takim przypadku analogicznie do równania 4.28, statyczna funkcja relaksacji spinu mionów w zerowym zewnętrznym polu ma postać

$$P_z(t) = \frac{2}{3} (1 - \gamma_\mu \Delta_L t) \exp(-\gamma_\mu \Delta_L t) + \frac{1}{3} \quad (4.30)$$

Jak już wspomiano w Rozdziale 4.2, jeżeli wewnętrzne statyczne pole magnetyczne obecne w badanej próbce ulega niewielkim zmianom w objętości próbki tak, że poszczególne miony podlegają precesji z nieznacznie różnymi częstościami, wówczas obserwowany sygnał asymetrii będzie silnie tłumiony lub nawet będzie zanikał. Taki efekt może być obserwowany także w przypadku fluktuacji wewnętrznego pola magnetycznego [38], fluktuacji położenia mionu (ang. *muon hopping* [89]) lub dyfuzji mionu [44]. Przyłożenie zewnętrznego podłużnego pola magnetycznego, może być pomocne w rozstrzygnięciu pomiędzy wspomnianymi przypadkami. Spowoduje to modyfikację statycznej funkcji Kubo-Toyabe w sposób pokazany na Rys. 4.6, gdzie widoczny jest wzrost wartości, do których zmierza funkcja po prawej stronie minimum, spowodowany zwiększeniem wartości efektywnego pola magnetycznego $\vec{B}_{loc} = \vec{B}_{ext} + \vec{B}_0$. Dla dużych wartości $\vec{B}_{ext} \parallel \vec{S}_\mu(0)$ wektor \vec{S}_μ nie ulega zmianom, a jego wartość pozostaje bliska jedności.

Taki sposób postępowania jest pomocny w rozróżnieniu pomiędzy przypadkiem, gdy istnieje rozkład statycznych wewnętrznych pól magnetycznych \vec{B}_0 i sytuacją, gdy obecne są fluktuacje tychże pól, ponieważ obserwowane w zewnętrznym podłużnym polu magnetycznym funkcje $P_z(t)$ wyraźnie się różnią [38].

W przypadku gdy dynamika badanych pól jest silna wówczas funkcja $P_z(t)$ ma postać eksponenty

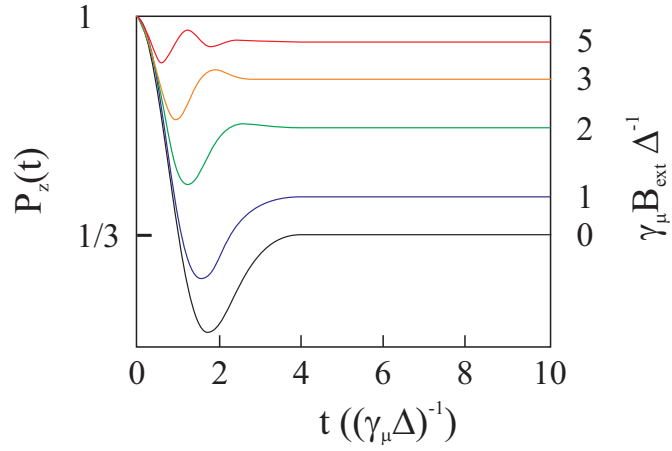
$$P_z(t) = \exp(-\lambda_z t), \quad (4.31)$$

gdzie

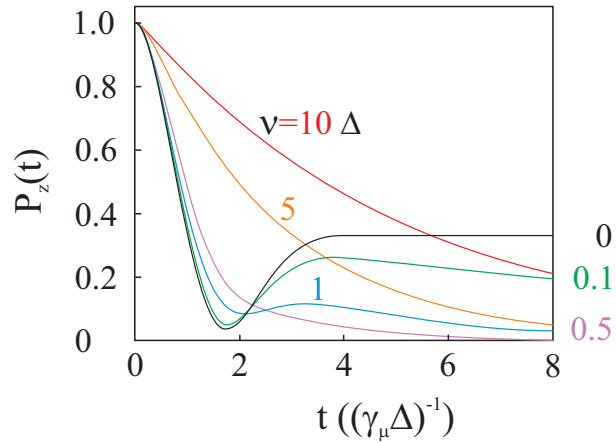
$$\lambda_z = 2\gamma_\mu^2 \Delta^2 / \nu c. \quad (4.32)$$

Wpływ fluktuacji położenia mionu na kształt funkcji relaksacji spinu mionu pokazano na Rys. 4.7

Dla szybkich przeskoków mionu, mechanizm relaksacji spinu jest zdominowany przez fluktuacje położenia mionu, a funkcja relaksacji \vec{S}_μ , przyjmuje



Rysunek 4.6: Wpływ zewnętrznego pola \vec{B}_{ext} na kształt funkcji Kubo-Toyabe dla eksperymentu w geometrii LF. Krzywe różnych kolorów odpowiadają różnym częstościom fluktuacji położenia mionu. Pole \vec{B}_{ext} jest wyrażone w jednostkach Δ/γ_μ .



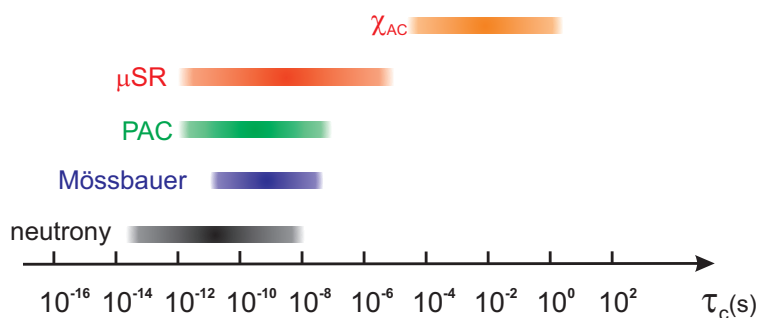
Rysunek 4.7: Wpływ częstości przeskoków mionu ν_c na kształt funkcji relaksacji dla eksperymentu w geometrii LF. Dla $\nu = 0$ krzywa relaksacji odpowiada statycznej funkcji Kubo-Toyabe w zerowym polu (Rów. 4.28).

charakter eksponencjalny. Tempo relaksacji maleje ze wzrostem dynamiki. Efekt ten w terminologii spektroskopii *NMR* określany jako *motional narrowing effect*, odnosi się do zmniejszenia szerokości linii rezonansowych obserwowanych w domenie częstotliwości. W terminologii spektroskopii μSR , operującej głównie w domenie czasu, zjawisko szybkich fluktuacji położenia mionu, powoduje poszerzenie obserwowanej funkcji relaksacji i spadek tempa relaksacji.

Zjawisko wolnych przeskoków mionu, nie jest widoczne dla krótkich czasów

obserwacji, jednak silnie wpływa na kształt „ogona” funkcji relaksacji obserwowanego dla czasów relaksacji powyżej kilku μ s. Ta właśnie czułość na procesy o wolnej dynamice pozwala na ich obserwację w zakresie wielu rzędów wielkości czasu relaksacji.

Podsumowując, można powiedzieć, że pomiar w zewnętrznym podłużnym polu magnetycznym, znacząco wpływa na relaksację spinu mionu jeśli dynamika obserwowanych zjawisk jest słaba.



Rysunek 4.8: Okna czasowe dostępne różnym metodom pomiarowym. Kolorowymi liniami oznaczono przedziały czasów korelacji momentów magnetycznych $\tau_c \equiv \nu_c$ poszczególnych metod. Końce linii są rozmazane by podkreślić, że przedziały dla poszczególnych metod nie są ostre.

W tym miejscu, mówiąc o szybkich i wolnych fluktuacjach korelacji momentów magnetycznych w próbce, warto określić przedział czasów korelacji tychże momentów, dostępnych do obserwacji metodą μ SR. Patrząc na rysunek 4.8, trzeba pamiętać, że eksperyment mionowy nie umożliwia badania dynamiki badanej substancji, na przestrzeni sześciu lub siedmiu rzędów wielkości τ_c . Rzeczywisty przedział wartości mierzalnych czasów korelacji zależy od charakteru sprzężenia między badanym układem i stosowaną sondą pomiarową, tutaj spinem mionu.

Rozdział 5

Metoda μ SR w badaniach materiałów magnetycznych

Mion może zostać umieszczony w dowolnym materiale, a jego spin będzie podlegał precesji w lokalnym polu magnetycznym. Te dwa proste fakty leżą u podstaw coraz szerszego stosowania techniki μ SR do badania rozmaitych substancji, w szczególności materiałów magnetycznych.

Metoda μ SR jest pierwszą i obecnie dominującą techniką eksperymentalną, wykorzystującą miony do badania własności magnetycznych materii. Umożliwia ona obserwację lokalnych pól magnetycznych w miejscach zajmowanych przez miony w strukturze próbki. Pomiar tempa depolaryzacji spinu implantowanych mionów oraz analiza kształtu odpowiednich funkcji relaksacji, pozwala charakteryzować czasowe i przestrzenne zmiany tych pól. Uzyskane tą drogą dane, pozwalają na badanie wzajemnych zależności pomiędzy strukturą i dynamiką spinów dla szerokiego spektrum substancji np: metalicznych, izolujących, krystalicznych, nieuporządkowanych.

Technika (μ SR) jest szeroko wykorzystywana w badaniach rozmaitych organicznych i nieorganicznych materiałów magnetycznych o budowie molekularnej [10]. Implantowane w badanej materii miony spełniają rolę lokalnego próbnika wewnętrznych pól magnetycznych, pozwalając na śledzenie temperaturowej zależności parametru porządku.

Dzięki bardzo dużej czułości miony są szczególnie przydatne w badaniach bardzo słabego magnetyzmu spotykanego np. w układach ciężkich fermionów [5]. Metoda μ SR sprawdza się wyjątkowo dobrze w badaniach w zerowym zewnętrznym polu magnetycznym, dla bardzo niskich temperatur z zakresu mK, ponieważ miony bardzo łatwo przechodzą przez okienka urządzeń kriogenicznych. Badania z wykorzystaniem wiązek mionów o spolaryzowanych spinach prowadzone są dla organicznych antyferromagnetyków [14], układów spin-gap [64] i spin crossover [16], a także rozmaitych organicznych ferromagnetyków [11, 15].

W przypadku, gdy miony zajmują szereg pozycji w strukturze substancji, me-

toda μ SR może służyć badaniu rozkładu wewnętrznych pól magnetycznych w badanej próbce, obserwacji fluktuacji magnetycznych i dynamiki spinów, także powyżej temperatury porządkowania magnetycznego.

Obecnie technika μ SR znajduje zastosowanie w badaniach materiałów wykazujących uporządkowanie momentów magnetycznych w trzech wymiarach (3D), a także warstw (2D) i łańcuchów magnetycznych (1D). Tą techniką prowadzone są także badania wysokospinowych molekuł, które mogą być uważane za tzw. zero-wymiarowe (0D) układy magnetyczne.

Spin mionu umieszczonego w kryształach zawierającym momenty magnetyczne będzie poddany pewnemu rozkładowi pola \vec{B}_{loc} , ponieważ w ogólności momenty magnetyczne nie będą jednakowo zorientowane. W przypadku jądro-nych momentów magnetycznych, nieuporządkowanych i statycznych w skali czasu życia mionu, ich orientacja może być uważana za zamrożoną i przypadkową. Owe momenty wraz z tymi pochodzącymi od elektronów, są źródłami rozkładu pola magnetycznego w próbce. Warto zauważyć, że tego rodzaju rozkład \vec{B}_{loc} jest obecny nawet w kryształach nie wykazujących nieuporządkowania strukturalnego i nie posiadających zanieczyszczeń. W przypadku występowania nieporządku strukturalnego (materiały amorficzne, szkła spinowe), zanieczyszczeń magnetycznych, należy uwzględnić te dodatkowe źródła rozkładu pola magnetycznego.

5.1 Zależność sygnału polaryzacji spinu mionów od pola \vec{B}_{ext} w magnetykach o strukturze polikrystalicznej.

Obecnie większość eksperymentów mionowych skupia się na obserwacji zachowania polaryzacji spinu mionów w zerowym zewnętrznym polu magnetycznym (ZF). Obserwowany w takich warunkach sygnał precesji, jest jednoznaczny wskaźnikiem obecności wewnętrznego pola magnetycznego, związanego z uporządkowaniem momentów magnetycznych próbki. Wykonanie dalszych badań polaryzacji spinu mionów w obecności zewnętrznego pola magnetycznego, pozwala na uzyskanie dodatkowych informacji dotyczących stanu magnetycznego i odpowiedzi badanej materii na obecność pola \vec{B}_{ext} .

W przypadku stanu uporządkowanego magnetycznie, dla jednej pozycji mionu w strukturze próbki, wartości $B_{ext} = 0$, amplituda wewnętrznego pola magnetycznego przyjmuje wartość B_0 . Funkcja polaryzacji podłużnej $P_z(t)$ zawiera wówczas jedną składową o charakterze osylacyjnym, amplitudzie A_{osc} i częstości $\omega_\mu = \gamma_\mu B_0$ oraz jedną składową nieosylującą o amplitudzie A_z

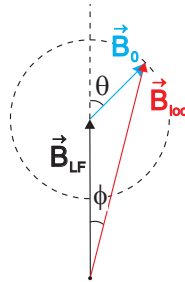
$$P_z(t) = A_z + A_{osc} \cos(\omega_\mu t). \quad (5.1)$$

Dla polikrystalicznego magnetyka o przypadkowej orientacji momentów

magnetycznych $A_{osc} = 2/3$ i $A_z = 1/3$. W rzeczywistych układach występuje poszerzenie rozkładu wewnętrznych pól magnetycznych, związane z obecnością nieporządku momentów magnetycznych i wpływem struktury domenowej. Zewnętrzne pole magnetyczne przyłożone do takiego układu, stanowi dodatkowe „geometryczne” źródło owego poszerzenia. Inne źródła poszerzenia rozkładu wewnętrznych pól magnetycznych, mogą być związane z dynamiką samych spinów oraz wkładem od dipolowego oddziaływania jądrowych momentów magnetycznych. Ten ostatni jest zazwyczaj pomijany w porównaniu do poszerzenia związanego ze spinami elektronów.

Wpływ słabych zewnętrznych pól magnetycznych na strukturę magnetyczną materiału badanego metodą μ SR może być zaniedbany, wobec silnej anizotropii determinującej orientację sieci momentów magnetycznych. Miony zajmujące tylko jedną pozycję w strukturze polikrystalicznej substancji, umieszczonej w zewnętrznym polu \vec{B}_{ext} , podlegają działaniu lokalnego pola magnetycznego $\vec{B}_{loc} = \vec{B}_{ext} + \vec{B}_0$. Zależnie od geometrii eksperymentu \vec{B}_{ext} może być skierowane prostopadle lub równoległe do początkowej polaryzacji spinu wiązki mionów.

W przypadku geometrii LF, wewnętrzne pole \vec{B}_0 przyjmuje jedną wartość oraz dowolną orientację, opisaną kątem θ w stosunku do osi z (rysunek 5.1).



Rysunek 5.1: Lokalne pole magnetyczne \vec{B}_{loc} obecne w miejscu lokalizacji mionu. Wewnętrzne pole \vec{B}_0 związane z lokalną strukturą magnetyczną, skierowane pod kątem θ do osi z układu odniesienia. Zaznaczony linią przerywaną okrąg reprezentuje sferę opisującą rozkład składowych pola \vec{B}_0 związanych ze stochastycznie zorientowanymi kryształitami magnetyka.

Amplituda pola wewnętrznego jaką odczuwa mion posiada wartość

$$B_{loc} = \sqrt{B_{LF}^2 + B_0^2 + 2B_0B_{LF} \cos \theta}. \quad (5.2)$$

Wprowadzając normalizację $b = f = B_{LF}/B_0$ oraz $b_{loc} = B_{loc}/B_0$, można równanie 5.2 zapisać w formie

$$b_{loc} = \sqrt{b^2 + 1 + 2b \cos \theta}, \quad (5.3)$$

gdzie kąt pomiędzy b_{loc} i osią z opisuje wyrażenie

$$\cos^2 \phi = \frac{(b + \cos \theta)^2}{(b + \cos \theta)^2 + (\sin \theta)^2}. \quad (5.4)$$

Składowa A_z funkcji polaryzacji podłużnej spinu mionów, wyliczona jako wartość średnia po wszystkich kierunkach orientacji \vec{B}_0 , ma wartość

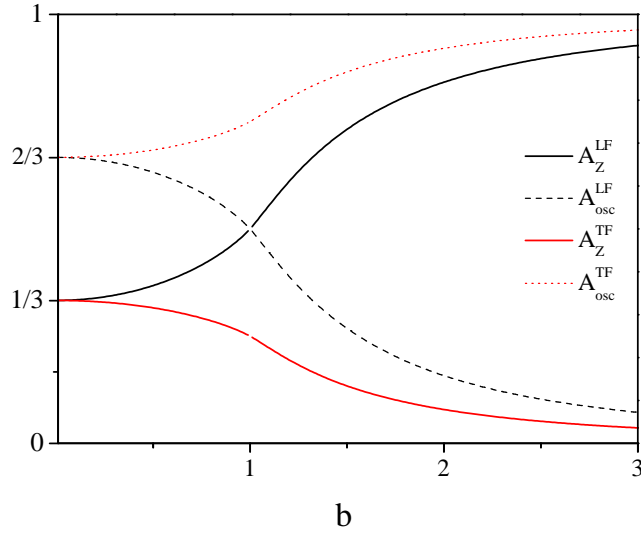
$$A_z(b) = \frac{3}{4} - \frac{1}{4b^2} + \frac{(b^2 - 1)^2}{8b^3} \ln \left| \frac{b+1}{b-1} \right|, \quad (5.5)$$

oraz

$$A_{osc}(b) = 1 - A_z(b). \quad (5.6)$$

Z powyższych równań widać, że wraz ze wzrostem wartości B_{LF} , maleć będzie amplituda składowej precesującej A_{osc} .

Rysunek 5.2 przedstawia zachowanie funkcji repolaryzacji spinu mionów w geometrii LF [86], w zależności od wartości przyłożonego pola \vec{B}_{LF} .



Rysunek 5.2: Amplitudy oscylujących i nieoscylujących składowych funkcji polaryzacji spinu mionów od $b = B_{ext}/B_0$ w przypadku polikrystalicznego magnetyka w fazie uporządkowanej. Zewnętrzne pole magnetyczne jest skierowane równoległe (LF) lub prostopadle (TF) do kierunku początkowej polaryzacji spinu mionów.

Jak już wspomiano, podobne rozważania można przeprowadzić w przypadku geometrii TF. Wówczas wyrażenia opisujące amplitudy odpowiednich składowych funkcji polaryzacji można zapisać w postaci [86]

$$A_z(b) = \frac{1}{8} + \frac{1}{8b^2} - \frac{(b^2 - 1)^2}{16b^3} \ln \left| \frac{b+1}{b-1} \right|, \quad (5.7)$$

oraz

$$A_{osc}(b) = 1 - A_z(b). \quad (5.8)$$

Prócz amplitud składowych funkcji polaryzacji, można również analizować zmiany rozkładu częstości precesji mionów pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego. Charakteryzujące taki rozkład wartości częstości średniej f_m oraz wartości średniej kwadratowej częstości f_{rms} mogą być opisane następującymi zależnościami:

- dla geometrii TF

$$f_m = \frac{16 P}{15 Q} \quad (5.9)$$

$$f_{rms} = \sqrt{\frac{32b^5 + 64b^3/3}{Q} - f_m^2}, \quad (5.10)$$

gdzie

$$\begin{aligned} P &= 12b^5 + 20b^3 & 0 \leq b < 1 \\ &= 30b^4 + 2 & b > 1. \end{aligned} \quad (5.11)$$

- dla geometrii LF

$$f_m = \frac{16 P}{15 Q} \quad (5.12)$$

$$f_{rms} = \sqrt{\frac{32b^3}{3Q} - f_m^2}, \quad (5.13)$$

gdzie

$$\begin{aligned} Q &= 4b(1+b^2) - 2(1-b^2)^2 \ln \left| \frac{b+1}{b-1} \right| \\ P &= 10b^3 - 2b^5 & 0 \leq b < 1 \\ &= 10b^2 - 2 & b > 1. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Zagadnienia te są szerzej omawiane w pracy [86], również przy uwzględnieniu innych kontrybucji do poszerzenia rozkładu wewnętrznych pól magnetycznych badanej substancji.

Zwykle miony zajmują w strukturze badanej substancji szereg pozycji. Jeśli tylko odpowiadające położeniom mionów wewnętrzne pola magnetyczne \vec{B}_0 będą wystarczająco różne, wówczas można wyznaczyć szereg amplitud funkcji repolaryzacji (równanie 5.5). W przeciwnym wypadku widoczna będzie tylko jedna amplituda funkcji repolaryzacji, lecz będzie ona poszerzona w stosunku do tej opisanej równaniem 5.5. Porównanie zmierzonych wartości częstości precesji spinu mionów, lub amplitud funkcji polaryzacji z wartościami opisanymi m.in. zależnościami od 5.5 do 5.13, charakteryzującymi konfigurację momentów magnetycznych substancji w zerowym polu, pozwala wnioskować na temat zmian uporządkowania magnetycznego.

Poprzez odpowiednią kombinację pomiarów z zerowym i różnym od zera zewnętrznym polu magnetycznym możliwe jest obserwowanie zmian rozkładu momentów magnetycznych próbki pod wpływem przykładanego pola \vec{B}_{ext} .

5.2 Pole magnetyczne w miejscu lokalizacji mionu

Energia oddziaływania pomiędzy mionem μ^+ i otaczającą go materią, wiąże się z oddziaływaniem elektrostatycznym i magnetycznym. Największe znaczenie mają tutaj siły natury magnetycznej, które w głównej mierze determinują zachowanie spinu mionu. Ze względu na swój dodatni ładunek elektryczny, μ^+ najczęściej zajmuje w materii pozycje międzywęzłowe (zakładając brak wakansów w sieci krystalicznej). Niosący jednostkowy ładunek elektryczny mion, może powodować przemieszczenie otaczających go atomów, prowadząc do powstania gradientu pola elektrycznego. Mion zaburza tym samym lokalny rozkład gęstości elektronów, bezpośrednio wpływając na rozkład pola magnetycznego, któremu podlega w miejscu swojej implantacji.

5.2.1 Oddziaływanie mionu z pojedynczym elektronem

Załóżmy, że antymion μ^+ umieszczony jest w początku kartezjańskiego układu współrzędnych i podlega wzajemnemu oddziaływaniu z pojedynczym elektronem. Hamiltonian takiego oddziaływania dla nierelatywistycznego opisu elektronu [1] ma postać wyrażenia

$$\mathcal{H}_{\mu-e} = \frac{1}{2M_e} (\vec{p} + e\vec{A})^2 + g_e\mu_B\vec{S}_e \cdot \mathbf{rot}\vec{A}, \quad (5.15)$$

gdzie wielkości M_e , \vec{p} , g_e , \vec{S}_e to odpowiednio: masa spoczynkowa, wektor pędu, współczynnik rozszczepienia spektroskopowego i operator wektora spinu elektronu, μ_B to magneton Bohra ($\mu_B = e\hbar/(2M_e)$), e jest ładunkiem jednostkowym, zaś \hbar znormalizowaną stałą Plancka. Zależność wyrażona równaniem 5.15 nie uwzględnia oddziaływania spin-orbita. Potencjał wektorowy \vec{A} elektronu związany z oddziaływaniem momentu magnetycznego mionu μ_μ ma postać [99]

$$\vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{\mu}_\mu \times \vec{r}}{r^3} = \frac{\mu_0}{4\pi} \mathbf{rot} \left(\frac{\vec{\mu}_\mu}{r} \right), \quad (5.16)$$

gdzie μ_0 jest przenikalnością magnetyczną próżni, \vec{r} jest wektorem wzdłużącym pomiędzy mionem i elektronem. Wektor $\mathbf{rot}\vec{D}$ posiada składowe $(\mathbf{rot}\vec{D})^i = \sum_{j,k} \epsilon^{ijk} \partial D^k / \partial r^j$, gdzie ϵ^{ijk} jest elementem tensora Levi-Civity o wskaźnikach i, j, k .

Rozwinięcie pierwszego członu po prawej stronie równania 5.15 jest sumą czterech wyrazów. Energia kinetyczna elektronu (element proporcjonalny do

\vec{p}^2) oraz wyraz proporcjonalny do \vec{A}^2 nie będą dalej rozważane¹⁹. Pozostałe dwa wyrazy powyższego rozwinięcia zależą od zmiennych związanych zarówno z mionem jak i elektronem, oraz w sposób liniowy od $\vec{\mu}_\mu$. Korzystając z tego, że $(\vec{\mu}_\mu \times \vec{r}) = \vec{\mu}_\mu \cdot (\vec{r} \times \vec{p})$ oraz $\vec{p} \cdot (\vec{\mu}_\mu \times \vec{r}) = \vec{r} \cdot (\vec{p} \times \vec{\mu}_\mu)$ i ponieważ $\vec{r} \times \vec{p} = -\vec{p} \times \vec{r}$ można pokazać, że

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\mu-e} &= \frac{e}{2m_e} (\vec{p}\vec{A} + \vec{A}\vec{p}) + g_e\mu_B\vec{S}_e \cdot \mathbf{rot}\vec{A} \\ &= \frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \frac{\vec{l}_e \cdot \vec{\mu}_\mu}{r^3} + g_e\mu_B\vec{S}_e \cdot \mathbf{rot}\vec{A},\end{aligned}\quad (5.17)$$

gdzie \vec{l}_e jest orbitalnym pędem elektronu w jednostkach \hbar : $\hbar\vec{L}_e = \vec{r} \times \vec{p}$. Korzystając dalej z równania 5.16 oraz relacji [22]

$$\mathbf{rot}\mathbf{rot}\vec{F} = \mathbf{grad}\mathit{div}\vec{F} - \Delta\vec{F}\quad (5.18)$$

można hamiltonian oddziaływania mionu μ^+ oraz pojedynczego elektronu napisać w postaci [99]

$$\mathcal{H}_{\mu-e} = \frac{\mu_0}{4\pi}\mu_B \left(\frac{2\vec{l}_e \cdot \vec{\mu}_\mu}{r^3} + g_e \sum_{\alpha,\beta} S_e^\alpha \vec{\mu}_\mu^\beta \frac{\partial^2}{\partial r^\alpha \partial r^\beta} \frac{1}{|\vec{r}|} - g_e \vec{S}_e \cdot \vec{\mu}_\mu \sum_\gamma \frac{\partial^2}{\partial (r^\gamma)^2} \frac{1}{|\vec{r}|} \right)\quad (5.19)$$

5.2.2 Oddziaływanie spinu mionu w ciele stałym

Pole magnetyczne jakie odczuwa mion w miejscu implantacji w ciele stałym, jest po części wynikiem oddziaływania dipolowego pomiędzy momentami magnetycznymi mionu i zlokalizowanych elektronów. W takim przypadku rozważania należy prowadzić dla odpowiednich funkcji falowych elektronów ψ_e , wyrażając hamiltonian $\mathcal{H}_{\mu-e}$ za ich pomocą, gwoli jasności stosując jego odmienne oznaczenie \mathcal{H}_μ . Można tutaj także dokonać rozróżnienia elektronów na te

- dla których prawdopodobieństwo ich znalezienia w miejscu implantacji mionu jest pomijalnie małe
- dla których gęstość prawdopodobieństwa w miejscu implantacji mionu ma większą od zera, skończoną wartość

Elektrony pierwszego z tych dwóch rodzajów „krążą” zwykle w pobliżu pozycji węzłowych sieci krystalicznej. W takim przypadku pierwszy wyraz po prawej stronie równania 5.19 można zaniedbać, gdyż z założenia nie ma

¹⁹Pierwszy z nich nie sprzęga się z wektorem $\vec{\mu}_\mu$, kolejny zaś występuje w drugiej potęgce.

żadnych elektronów orbitujących dookoła mionu. Podobnie można zaniedbać trzeci człon wspomnianego równania, ponieważ

$$\sum_{\alpha} \frac{\partial^2}{\partial (r^{\alpha})^2} \frac{1}{|\vec{r}|} = -4\pi\delta(|\vec{r}|). \quad (5.20)$$

W następnym kroku można równanie 5.19 przepisać w postaci

$$\mathcal{H}_{\mu} = \frac{\mu_0}{4\pi} \mu_B g_e \sum_j \sum_{\alpha, \beta} S_e^{\alpha, j} \vec{\mu}_{\mu}^{\beta} \frac{\partial^2}{\partial r_j^{\alpha} \partial r_j^{\beta}} \frac{1}{|\vec{r}_j|}, \quad (5.21)$$

co prowadzi do ogólnie znanej zależności

$$\mathcal{H}_{\mu} = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_j \left[\frac{\vec{\mu}_{e, j}^s \cdot \vec{\mu}_{\mu}}{r_j^3} - \frac{3(\vec{\mu}_{\mu} \cdot \vec{r}_j)(\vec{\mu}_{e, j}^s \cdot \vec{r}_j)}{r_j^5} \right], \quad (5.22)$$

gdzie $\vec{\mu}_{e, j}^s = -g_e \mu_B \vec{S}_{e, j}$ jest operatorem spinu elektronu j i \vec{r}_j jest wektorem wodzącym tegoż elektronu. Hamiltonian wyrażony równaniem 5.22 jest sumą wyrazów, z których każdy opisuje oddziaływanie dipolowe momentów magnetycznych mionu i elektronu. Jak już wcześniej wspomniano, na początku Rozdziału 5.2.1, równanie 5.15 nie odzwierciedla oddziaływania spin-orbita. Sprzężenie tego typu jest silne dla elektronów $4f$ i $5f$ (np. dla jonów ziem rzadkich i aktynowców) i wówczas należy rozważać wektor całkowitego momentu pędu \vec{J}_i zamiast spinowych i orbitalnych momentów pędu jonów (np. postaci $\vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i$).

Do tego miejsca rozważano tylko oddziaływanie dipolowe zachodzące między momentami magnetycznymi mionu i elektronu. W niektórych przypadkach, istotne może być również oddziaływanie dipolowe momentu magnetycznego mionu z momentem magnetycznym jądra atomowego mimo, że znacznie słabsze od wcześniej wspomnianego oddziaływania mion-elektron. Oddziaływanie dipolowe jądrowych momentów magnetycznych, odgrywa ważną rolę np. w analizie położenia i dyfuzji stanów diamagnetycznego μ^+ w diamagnetykach. Dla momentów magnetycznych związanych z elektronami, z których każdy jest charakteryzowany przez moment magnetyczny $\vec{\mu}_i = -g_i \mu_B \vec{J}_i$, gdzie \vec{J}_i jest wektorem całkowitego momentu pędu, g_i jest współczynnikiem rozszczepienia spektroskopowego atomu w węzle i sieci, można zapisać

$$\vec{B}_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{i=1}^N (-g_i \mu_B) \left[-\frac{\vec{J}_i}{r_i^3} + \frac{3(\vec{J}_i \cdot \vec{r}_i) \vec{R}_i}{r_i^5} \right], \quad (5.23)$$

gdzie wektor \vec{r}_i łączy mion z i -tym atomem, a sumowanie przebiega po wszystkich N jonach magnetycznych obecnych w badanej próbce.

W przypadku oddziaływania dipolowego pomiędzy momentami magnetycznymi mionu i jąder atomowych należy zastąpić wektor \vec{J}_i wektorem spinu

jądra oraz wygodnie jest używać stosunku żyromagnetycznego zamiast spektroskopowego współczynnika rozpraszania jądra atomowego, gdzie wielkości te wiąże relacja

$$\gamma_i \hbar = -g_i \mu_B \quad (5.24)$$

Pole magnetyczne związane z tym oddziaływaniem dipolowym można wówczas zapisać w postaci

$$\vec{B}_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{i=1}^N \gamma_i \hbar \left[-\frac{\vec{I}_i}{r_i^3} + \frac{3(\vec{I}_i \cdot \vec{r}_i) \vec{R}_i}{r_i^5} \right], \quad (5.25)$$

gdzie \vec{I}_i jest wektorem spinu i -tego jądra.

Ze względu na anizotropię oraz długo zasięgowy charakter oddziaływania, pole \vec{B}_{dip} ma skomplikowaną naturę [99]. Pole dipolowe jest tutaj wyrażone w postaci sumy wkładów związanych z oddziaływaniem dipolowym momentów magnetycznych w całej objętości kryształu. Mimo, że pole pochodzące od momentów maleje z odległością jak r^{-3} , to liczba oddziałujących momentów wzrasta proporcjonalnie do r^2 . Rozważając takie oddziaływania zachodzące pomiędzy spinami związanymi z węzłami sieci krystalicznej, jeśli tylko odległość między momentami magnetycznymi jest dostatecznie duża, bardziej słuszne jest sumowanie po zmiennych mających charakter ciągły, niż dyskretny.

W takim przypadku, pole \vec{B}_{dip} można wyrazić w postaci sumy trzech pól [95]

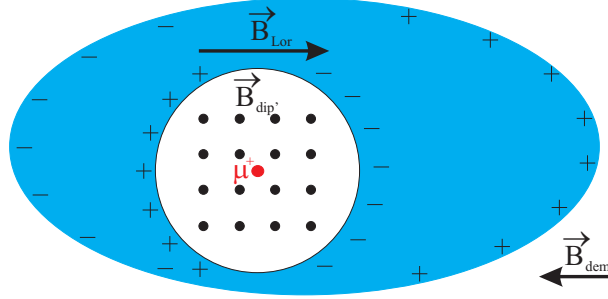
$$\vec{B}_{dip} = \vec{B}'_{dip} + \vec{B}_{Lor} + \vec{B}_{dem}, \quad (5.26)$$

gdzie \vec{B}'_{dip} jest polem dipolowym pochodzącym od momentów magnetycznych znajdujących się wewnątrz sfery Lorentza, o środku w miejscu położenia mionu i odpowiednio dużym promieniu (rysunek 5.3). Kierunek i amplituda wektora \vec{B}'_{dip} w zasadniczy sposób zależą od miejsca lokalizacji mionu w strukturze próbki oraz rozkładu momentów magnetycznych.

Pozostałe dwa przyczynki do pola \vec{B}_{dip} pochodzą od dipoli umiejscowionych w objętości próbki, ale poza sferą Lorentza (niebieski obszar na rysunku 5.3), w dużej odległości od mionu μ^+ . Pole \vec{B}_{Lor} związane jest z ładunkami zlokalizowanymi na powierzchni sfery Lorentza i może być wyrażone zależnością

$$\vec{B}_{Lor} = \frac{\mu_0}{3} \vec{M}_{Lor}, \quad (5.27)$$

gdzie \vec{M}_{Lor} jest sumą wektorową momentów magnetycznych wewnątrz sfery Lorentza podzielonej przez jej objętość.



Rysunek 5.3: Trzy kontrybucje do pola dipolowego \vec{B}_{dip} dla elipsoidalnej próbki magnetyka w stanie nasycenia. Pole magnetyczne \vec{B}'_{dip} w miejscu lokalizacji μ^+ pochodzące od oddziaływań dipolowych między momentami magnetycznymi wewnątrz sfery Lorentza. Wektory \vec{B}_{Lor} i \vec{B}_{dem} odnoszą się odpowiednio do pola Lorentza i pola demagnetyzacji. Zewnętrzne pole magnetyczne jest tutaj przyłożone wzdłuż jednej z głównych osi próbki.

Pole \vec{B}_{dem} pochodzi od ładunków rozmieszczonych w próbce i w ogólności trudno jest je opisać prostym analitycznym wyrażeniem. W przypadku elipsoidalnej próbki [70] można zapisać

$$\vec{B}_{dem} = -\mu_0 \vec{N} \vec{M}_{exp}, \quad (5.28)$$

gdzie \vec{M}_{exp} , jest wektorem wypadkowego namagnesowania próbki, \vec{N} tensorem demagnetyzacji próbki. W przypadku próbki w stanie nasycenia magnetycznego $\vec{M}_{exp} = \vec{M}_{Lor}$. W przypadku gdy \vec{B}_{ext} ma małą amplitudę, wartość \vec{M}_{exp} może być dużo mniejsza od wartości \vec{M}_{Lor} ²⁰. \vec{N} jest tensorem demagnetyzacji i dla elipsoidalnej próbki jego ślad $tr(\vec{N}) = 1$, a jego składowe $N^{\alpha\alpha}$ są dodatnie. Wówczas wektory \vec{B}_{dem} i \vec{M}_{exp} mierzone wzdłuż osi głównych próbki mają przeciwne znaki²¹. Dla kulistej próbki i gdy $\vec{M}_{Lor} = \vec{M}_{exp}$ (np. dla paramagnetyka lub nasyczonego magnetyka) $\vec{B}_{dem} = -\vec{B}_{Lor}$ i wówczas $\vec{B}_{dip} = \vec{B}_{dip}'$. Gdy próbka nie jest elipsoidą, wówczas pole demagnetyzacji jest niejednorodne, co z kolei implikuje istnienie rozkładu pola magnetycznego w próbce. W eksperymencie μ SR, prowadzonym w geometrii TF, taka sytuacja manifestuje się tłumieniem oscylacji sygnału asymetrii, odzwierciedlającym właśnie ów rozkład pola magnetycznego.

Przechodząc do rozważania oddziaływań mionu i elektronów, dla których gęstość prawdopodobieństwa w miejscu implantacji mionu ma większą od zera, skończoną wartość zakładamy, że chmura elektronowa ma symetrię sferyczną. Wówczas hamiltonian oddziaływania można zapisać w postaci [99]

²⁰Na przykład na skutek szerokiego rozkładu wektorów namagnesowania domen magnetycznych w próbce.

²¹Co ma odzwierciedlenie w nazwie pola \vec{B}_{dem} .

22

$$\mathcal{H}_\mu = \frac{-2\mu_0}{3} |\psi_s(\vec{r}_0)|^2 \vec{\mu}_e^s \cdot \vec{\mu}_\mu. \quad (5.29)$$

Powyższy hamiltonian zależy tylko od oddziaływania kontaktowego Fermiego, związanego z gęstością elektronową w miejscu implantacji mionu.

Zgodnie z równaniem 5.19 hamiltonian \mathcal{H}_μ , jest liniowo zależny od momentu magnetycznego mionu $\vec{\mu}_\mu$. Zatem magnetyczne sprzężenie $\vec{\mu}_\mu$ z jego otoczeniem, może być opisane poprzez hamiltonian efektywnego oddziaływania Zeemana $\mathcal{H}_{Z,\mu}$

$$\mathcal{H}_{Z,\mu} = -\vec{\mu}_\mu \cdot \vec{B}_{loc} = -\gamma_\mu \hbar \vec{S}_\mu \cdot \vec{B}_{loc} = -\frac{1}{2} \gamma_\mu \hbar \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_{loc}, \quad (5.30)$$

gdzie $\vec{\sigma}$ jest wektorem operatorów Pauliego spinu mionu. \vec{B}_{loc} jest tutaj wektorem lokalnego pola magnetycznego w miejscu implantacji mionu. W ogólności $\vec{B}_{loc} = \langle \vec{B}_{loc} \rangle + \delta \vec{B}_{loc}$, gdzie $\langle \vec{B}_{loc} \rangle$ jest wartością średnią lokalnego pola magnetycznego, a $\delta \vec{B}_{loc}$ oddaje fluktuacje tegoż pola. W przypadku substancji, której momenty magnetyczne są uporządkowane, wartość średnia lokalnego pola magnetycznego jest różna od zera i odpowiada spontanicznemu polu magnetycznemu obecnemu w próbce. Fluktuacje tego pola są powodem relaksacji spinu mionów implantowanych w badanej próbce.

W ogólności, na podstawie równania 5.15 oraz w świetle powyższych rozważań można napisać

$$\vec{B}_{loc} = \vec{B}_{ext} + \vec{B}_{dip} + \vec{B}_{Fermi}, \quad (5.31)$$

gdzie \vec{B}_{dip} i \vec{B}_{Fermi} to odpowiednio wektory pól magnetycznych związanych z oddziaływaniem dipolowym oraz kontaktowym Fermiego. Źródłem tych dwóch są odpowiednio elektrony zlokalizowane i elektrony przewodnictwa.

W oparciu o równanie 5.29, dla sferycznej chmury elektronów otaczających mion, można zapisać

$$\begin{aligned} \vec{B}_{Fermi} &= \frac{-2\mu_0}{3} |\psi_s(\vec{r}_0)|^2 g_e \mu_B \vec{S}_e \\ &= \frac{2\mu_0}{3} |\psi_s(\vec{r}_0)|^2 \vec{\mu}_e^s. \end{aligned} \quad (5.32)$$

Dla substancji metalicznych zawierających tylko elektrony s lub p , wkład pochodzący od elektronów zlokalizowanych znika i oddziaływanie spinów elektronów przewodnictwa ze spinem mionu, odzwierciedla człon związany z oddziaływaniem kontaktowym Fermiego.²³

²²Zgodnie z konwencją przyjętą na początku Rozdziału 5.2.1 \vec{r}_0 jest wektorem definiującym położenie mionu.

²³Niekiedy należy dodatkowo uwzględnić niewielki wkład związany z oddziaływaniem dipolowym spinów jądrowych.

W przypadku materiałów zawierających niesparowane elektrony powłok d lub f , gęstość momentów magnetycznych jest zwykle wysoka w miejscach lokalizacji jonów d i f . Momenty magnetyczne związane ze zlokalizowanymi elektronami wnoszą wkład do \vec{B}_{loc} w dwojaki sposób, a mianowicie poprzez oddziaływania dipolowe i poprzez oddziaływanie Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) w metalach.

Pole magnetyczne związane z oddziaływaniem RKKY pochodzi od oddziaływania momentów magnetycznych mionu i zlokalizowanych, niesparowanych elektronów, zachodzącego za pośrednictwem elektronów przewodnictwa [50]. Spiny elektronów przewodnictwa są sprzężone ze spinami elektronów zlokalizowanych poprzez oddziaływania wymienne, a ze spinem mionu dzięki oddziaływaniu kontaktowemu Fermiego. Pole magnetyczne związane z tym rodzajem oddziaływań może zostać wyrażone w postaci

$$\vec{B}_{RKKY} = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{i=1}^{N'} \frac{(-g_i \mu_B) H_{\mathbf{r}_i, RKKY}}{v_c} \vec{J}_i, \quad (5.33)$$

gdzie sumowanie przebiega po N' najbliższych mionowi atomach. Stała $H_{\mathbf{r}_i, RKKY}$ kryje w sobie cenne informacje na temat badanego materiału, gdyż zależy od gęstości stanów elektronowych na poziomie Fermiego, objętości ograniczonej powierzchnią Fermiego, oddziaływania wymiennego pomiędzy \vec{J}_i i spinami elektronów przewodnictwa, oraz gęstości elektronowej w miejscu lokalizacji mionu.

Dodatkowym źródłem pola \vec{B}_{loc} w substancjach o wiązaniach kowalencyjnych, może być przekrywanie funkcji falowych mionu i elektronów, prowadzące do powstania oddziaływania i pola nadsubtelnego \vec{B}_{hyp} , które w pierwszym przybliżeniu ma postać pola \vec{B}_{RKKY} (równanie 5.33).

Podsumowując, dla substancji zawierających niesparowane elektrony orbitali d lub f , operator lokalnego pola magnetycznego w miejscu lokalizacji mionu może być zapisany w postaci

$$\vec{B}_{loc} = \vec{B}_{ext} + \vec{B}_{dip} + \vec{B}_{hyp} + \vec{B}_{Fermi}. \quad (5.34)$$

Pole \vec{B}_{hyp} odzwierciedla tutaj dwa wyżej opisane, krótkozasięgowe oddziaływania magnetyczne, pomiędzy momentami magnetycznymi mionu i zlokalizowanych elektronów w pobliżu miejsca implantacji mionu.

5.2.3 Przesunięcie częstości w para- i dia-magnetykach.

Zewnętrzne pole magnetyczne przyłożone do materiału o nieuporządkowanych momentach magnetycznych (para- lub diamagnetyka), wywołuje polaryzację tych momentów, proporcjonalną do wartości \vec{B}_{ext} . Odpowiedź próbki na tego typu zewnętrzny bodziec, może być opisana za pomocą tensora nama-

gnesowania. Tak jak w przypadku metody NMR²⁴, wygodnie jest posługiwać pewną wielkością

$$K_{exp} = \frac{\vec{B}_{ext} \cdot (\vec{B}_{loc} - \vec{B}_{ext})}{B_{ext}^2}, \quad (5.35)$$

gdzie K_{exp} jest obserwowanym doświadczalnie przesunięciem częstości precesji mionów, spowodowanym przyłożeniem pola \vec{B}_{ext} . Pomiar powinien być prowadzony tak by $|\vec{B}_{loc} - \vec{B}_{ext}|$ było małe w porównaniu z wartością \vec{B}_{ext} . Wielkość K_{exp} charakteryzuje odpowiedź magnetyczną próbki w kierunku pola \vec{B}_{ext} , tj, równoległe do osi Z. Wielkość ta odpowiada lokalnej podatności magnetycznej próbki w miejscu implantacji mionu i jest rzędu ułamka promila w przypadku diamagnetyków oraz kilku procent dla materiałów w stanie paramagnetycznym.

Jak już wspomiano wcześniej, \vec{B}_{loc} jest sumą pól mających odmienne źródła (rozdział 5.2.2), między innymi, wkładów pochodzących od mikroskopowych pól demagnetyzacji i Lorentza. Definiuje się wielkość niezależną od tych dwóch pól, która opisuje relacja

$$K_{\mu} = K_{exp} - \frac{\vec{B}_{ext} \cdot (\vec{B}_{loc} - \vec{B}_{ext})}{B_{ext}^2}. \quad (5.36)$$

Wyrażenie to ulega uproszczeniu dzięki skorzystaniu z równań 5.28, 5.27, wówczas $\vec{M}_{Lor} = \vec{M}_{exp}$. Zakładając, że badana próbka jest elipsoidalna i jedna z jej osi głównych jest równoległa do osi Z laboratoryjnego układu odniesienia

$$K_{\mu} = K_{exp} - \left(\frac{1}{3} - N^Z\right) \chi_0, \quad (5.37)$$

gdzie N^Z jest współczynnikiem demagnetyzacji, a χ_0 jest podatnością próbki. Wówczas mierzona podatność próbki jest związana z wielkością χ_0 zależnością

$$\chi_{exp} = \frac{\mu_0 M_{exp}}{B_{exp}} \quad (5.38)$$

oraz

$$\chi_0 = \frac{\mu_0 M_{exp}}{B_{ext} - \mu_0 N^Z M_{exp}} = \frac{\chi_{exp}}{1 - N^Z \chi_{exp}}, \quad (5.39)$$

przy czym

$$\chi_{exp} = \frac{\chi_0}{1 + N^Z \chi_0}. \quad (5.40)$$

²⁴Gdzie obserwuje się przesunięcie częstości jądrowego rezonansu magnetycznego dla substancji paramagnetycznej [51].

Dla substancji których magnetyzm związany jest z elektronami s i p

$$K_\mu = K_{Fermi}. \quad (5.41)$$

K_{Fermi} opisuje tutaj wkład związany z elektronami przewodnictwa w miejscu lokalizacji mionu, który może być wyrażony w postaci

$$K_{Fermi} = \frac{\vec{B}_{ext} \cdot \vec{B}_{Fermi}}{B_{ext}^2}. \quad (5.42)$$

Dwa dodatkowe wkłady do przesunięcia Knighta, związane są odpowiednio z magnetyzmem Landaua (orbitalnym momentem magnetycznym) elektronów przewodnictwa na powierzchni Fermiego oraz ekranującymi ładunkami elektrycznymi zgromadzonymi wokół mionu.

W przypadku substancji d i f elektronowych, dominujące wkłady do przesunięcia Knighta związane są z oddziaływaniem dipolowym, nadsubtelnym oraz kontaktowym Fermiego (patrz równanie 5.34)

$$K_\mu = K'_{dip} + K_{hyp} + K_{Fermi}, \quad (5.43)$$

gdzie K'_{dip} odnosi się do przesunięcia związanego z polem dipolowym pochodzącym od momentów magnetycznych znajdujących się wewnątrz sfery Lorentza, K_{hyp} jest przesunięciem związanym z polem nadsubtelnym.

$$K'_{dip} = \frac{\vec{B}_{ext} \cdot \vec{B}'_{dip}}{B_{ext}^2}, \quad K_{hyp} = \frac{\vec{B}_{ext} \cdot \vec{B}_{hyp}}{B_{ext}^2} \quad (5.44)$$

Ogólnie przyjmuje się, że przesunięcie Knighta jest proporcjonalne do podatności magnetycznej próbki, ze współczynnikiem proporcjonalności niezależnym od temperatury. Jednak współczynnik ten zależy od stałej oddziaływania nadsubtelnego, która wykazuje w pewnych przypadkach zależność temperaturową i kierunkową. Dlatego w przypadku pewnych substancji, relacja proporcjonalności pomiędzy przesunięciem Knighta i makroskopową podatnością magnetyczną próbki, może nie być zachowana.

5.2.4 Lokalne pole magnetyczne w materiałach magnetycznych.

W przypadku magnetyków klasycznych, magnetyzm związany jest z elektronami orbitali d i f . Zgodnie z dyskusją prowadzoną w poprzednim rozdziale, lokalne pole magnetyczne w miejscu implantacji mionu, można wyrazić równaniem

$$\vec{B}_{loc} = \vec{B}_{ext} + \vec{B}'_{dip} + \vec{B}_{Lor} + \vec{B}_{dem} + \vec{B}_{hyp}. \quad (5.45)$$

Równanie 5.28 opisujące przyczynę \vec{B}_{dem} pozostaje tutaj słuszne, jednak należy zwrócić uwagę na jego zależność od zewnętrznego pola magnetycznego

\vec{B}_{ext} . Związek pomiędzy tymi dwoma przyczynkami do \vec{B}_{loc} komplikuje się, gdy \vec{B}_{ext} jest mniejsze niż wartość pola nasycenia próbki, gdyż proces magnesywania próbki jest po części zależny od odpowiedzi domen magnetycznych próbki na przyłożone zewnętrzne pole. Z kolei w przypadku próbek charakteryzujących się dużą podatnością magnetyczną χ , tzn. gdy $N^Z \chi_0 \gg 1$, można na podstawie równania 5.40 napisać

$$\chi_{exp} \simeq (N^Z)^{-1}. \quad (5.46)$$

Stąd na podstawie równań 5.28 i 5.38 widać, że $\vec{B}_{dem} \simeq \vec{B}_{ext}$ i oba te przyczynki do pola \vec{B}_{loc} znoszą się wzajemnie.

W przypadku pomiaru prowadzonego metodą ZF- μ SR $\vec{B}_{loc} = \vec{B}_0$ (patrz równanie 4.1). Rozważając ferromagnetyk nie posiadający makroskopowej polaryzacji ze względu na silną strukturę domenową, równanie 5.45 redukuje się do postaci

$$\vec{B}_{loc} = \vec{B}'_{dip} + \vec{B}_{Lor} + \vec{B}_{hyp}, \quad (5.47)$$

gdzie pole \vec{B}_{Lor} jest proporcjonalne do wielkości namagnesowania nasycenia domeny $\vec{B}_{Lor} = \mu_0 \vec{M}_{Sat}/3$, gdyż sfera Lorentza znajduje się wewnątrz domeny o namagnesowaniu \vec{M}_{Sat} . Z kolei w przypadku antyferromagnetyka w zerowym zewnętrznym polu magnetycznym, wyrażenie na \vec{B}_0 ma prostą postać

$$\vec{B}_0 = \vec{B}'_{dip} + \vec{B}_{hyp}, \quad (5.48)$$

gdzie pole \vec{B}_{Lor} ma zerową wartość ze względu na brak magnetyzacji.

Rozdział 6

Przejścia fazowe i zjawiska krytyczne w magnetykach

Ciekawą konsekwencją występowania oddziaływań pomiędzy cząstkami, jest tworzenie nowych faz materii, których kolektywne zachowanie jest diametralnie odmienne od obserwowanego dla pojedynczych cząstek. Jednymi z najbardziej interesujących zjawisk towarzyszących przejściom pomiędzy różnymi fazami układu fizycznego, są niewątpliwie tzw. zjawiska krytyczne [79].

Anomalie szeregu własności danego układu, znajdującego się w punkcie krytycznym lub odpowiednio blisko niego, są zwykle rozważane w ramach teorii zjawisk krytycznych. Dotyczy ona ciągłych przejść fazowych, nie opisując przejść pierwszego rodzaju, charakteryzowanych np. występowaniem histerezy magnetycznej lub ciepła utajonego w temperaturze porządkowania. Jej główna koncepcja związana jest z pojęciem klasy uniwersalności. Eksperymentalnie stwierdzono, że statyczne i dynamiczne własności układu mogą być, w pobliżu punktu krytycznego, opisane prostymi prawami potęgowymi z którymi związane są tzw. wykładniki krytyczne. Szczególnie interesujące jest, że przejścia fazowe zachodzące w odmiennych układach (np. ciecze-gaz, ferro-paramagnetyk), mogą być opisywane za pomocą identycznych wykładników krytycznych. Ta cecha pozwala zaszeregować poszczególne układy do tzw. klas uniwersalności, z których każda obejmuje obiekty fizyczne posiadające takie same wartości wykładników krytycznych [24, 41]. Badania zjawisk krytycznych obejmują układy dla których długość korelacji ξ_m jest bardzo duża w porównaniu do odległości międzyatomowych.

W ogólności w celu obliczenia wielkości termodynamicznych (np. energii swobodnej, entropii lub ciepła właściwego) niezbędne jest określenie stanów mikroskopowych badanego układu, poprzez rozwiązanie odpowiednich równań Schrödingera. Przykładowo, stany mikroskopowe kryształów są zwykle opisywane za pomocą wektora \vec{k} , a rozwiązania równań Schrödingera zazwyczaj wyrażane w postaci relacji dyspersji. Te z kolei służą określeniu gęstości stanów i następnie wyznaczeniu interesujących wielkości termody-

namicznych.

W otoczeniu przejścia fazowego przybliżoną postać energii swobodnej można wyznaczyć, bez uprzedniego wyliczania stanów mikroskopowych, poprzez wskazanie tzw. parametru porządku, pełniącego rolę miary uporządkowania układu. W przypadku przejścia ferro-paramagnetyk takim parametrem może być namagnesowanie, a dla strukturalnego przejścia fazowego z fazy kubicznej do tetragonalnej, stosunek odpowiednich wymiarów komórki elementarnej. W teorii przejść fazowych Landaua parametr porządku jest wielkością centralną, charakter (ciągły lub nieciągły) zmian której w pobliżu temperatury krytycznej, służy do określenia rodzaju przejścia fazowego. Jest on tutaj zmienną makroskopową, której wartość w punkcie równowagi jest wyznaczana poprzez minimum odpowiedniej funkcji termodynamicznej.

W wielu przypadkach przejścia fazowe związane są ze zmianą symetrii układu. Dla ciągłych przejść fazowych typowe jest złamanie symetrii przy przejściu od fazy wysoko- do niskotemperaturowej. Fakt takiego złamania może być określony za pomocą parametru porządku, którego wartość jest równa zero dla fazy symetrycznej (zwykle wysokotemperaturowej), podczas gdy dla fazy uporządkowanej (ze zlaną symetrią) jest skończona i różna od zera. Zazwyczaj faza paramagnetyczna jest izotropowa w skali makroskopowej, wykazując symetrię rotacyjną w trzech wymiarach. Natomiast w przypadku fazy ferromagnetycznej wektor makroskopowego namagnesowania wyróżnia pewien kierunek i wówczas symetria rotacyjna występuje co najwyżej w dwóch wymiarach (w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku wektora namagnesowania).

W punkcie krytycznym (punkcie ciągłego przejścia fazowego) parametr porządku znika w sposób ciągły wraz z przechodzeniem układu do fazy o wyższej symetrii.

6.1 Modele układów magnetycznych

Przejścia fazowe są w swej naturze procesami kolektywnymi obejmującymi ilości cząstek rzędu liczby Avogadro. Dokładny lub nawet przybliżony opis własności termodynamicznych takich układów, w pobliżu przejścia fazowego byłby niemożliwy bez zastosowania odpowiednio uproszczonych modeli fizycznych. Ich liczba i różnorodność w dużym stopniu umożliwia postęp teoretycznych i eksperymentalnych badań zjawisk krytycznych, obserwowanych m.in. w materiałach magnetycznych. Cechą wspólną modeli układów magnetycznych jest większe lub mniejsze uproszczenie opisu oddziaływań magnetycznych, przy jednoczesnym dopuszczeniu zmian wymiaru samej sieci. W przypadku fenomenologicznych modeli magnetycznych zakłada się, że oddziaływanie zachodzi tylko pomiędzy spinami najbliższych sąsiadów. Przykładem może być opisywany wcześniej model Heisenberga, dla którego hamiltonian oddziaływania takich spinów wyrazić można w postaci równania ??.

Oddziaływania momentów magnetycznych w nieprzewodzących magnetykach o budowie molekularnej, są zazwyczaj przybliżane w ramach modelu zlokalizowanych spinów, podlegając opisowi za pomocą następującego hamiltonianu:

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{i < j} (J_{ij,x} S_{i,x} S_{j,x} + J_{ij,y} S_{i,y} S_{j,y} + J_{ij,z} S_{i,z} S_{j,z}). \quad (6.1)$$

Sumowanie następuje dla wszystkich istniejących w sieci par oddziałujących spinów o indeksach i oraz j . $S_{i,k}$ ($k = x, y, z$) jest składową k operatora i -tego spinu S_i , a J_{ij} jest efektywną całką wymiany pomiędzy spinami. Liczba niezerowych składowych spinu (wymiar przestrzeni spinów) określa tzw. wymiar n parametru porządku, który pozwala na klasyfikację konkretnych modeli. Gdy znak $J_{ij} > 0$ jest dodatni wówczas sprzężenie spin-spin ma charakter ferromagnetyczny, podczas gdy dla $J_{ij} < 0$ oddziaływanie spinów prowadzi do ich antyferromagnetycznego uporządkowania. W oparciu o amplitudy $J_{ij,k}$ oraz wartość parametru porządku n układ spinów można zaklasyfikować do jednego z następujących modeli:

- model Heisenberga, $n = 3$.
 $J_{ij,x} = J_{ij,y} = J_{ij,z}$ (izotropowy model Heisenberga).
 $J_{ij,x} \neq J_{ij,y} \neq J_{ij,z}$ (anizotropowy model Heisenberga).
- model XY, $n = 2$.
 $J_{ij,x} = J_{ij,y}$ i $J_{ij,z} = 0$ (izotropowy model XY).
 $J_{ij,x} \neq J_{ij,y}$ i $J_{ij,z} = 0$ (anizotropowy model XY).
- model Isinga, $n=1$.
 $J_{ij,x} = J_{ij,y} = 0$ i $J_{ij,z} \neq 0$.

Uwzględniając ponadto wymiar sieci krystalicznej d można wyróżnić charakterystyczne przypadki spośród wyżej wymienionych modeli.

W przypadku modelu jednowymiarowego magnetyka ($n=1$, $d=1$) Ising [42] wykazał, że przy braku zewnętrznego pola magnetycznego, dalekozasięgowe uporządkowanie momentów magnetycznych nie jest możliwe dla temperatur $T > 0$.

Dla dwuwymiarowego modelu Isinga ($n=1$, $d=2$) Onsager [76] pokazał, że ciągłe przejścia do fazy magnetycznie uporządkowanej jest możliwe dla $T \neq 0$.

W przypadku modeli XY ($n=2$, $d=2$) oraz Heisenberga ($n=3$, $d=2$) przejścia fazowe są obserwowane jedynie w $T = 0$, a spontaniczny ferromagnetyzm nie jest możliwy [67]. Ponadto, dla dwuwymiarowego ($d=2$) modelu XY możliwe jest tzw. topologiczne przejście fazowe opisane przez Kosterlitz-Thoulessa-Berezinskiego [55, 54], będące wynikiem wzbudzeń par vortex-antivortex dla $T \neq 0$.

Dla spinów, które mogą być rozciągnięte na trójwymiarowej sieci krystalicznej ($d=3$), uporządkowanie dalekiego zasięgu w $T \neq 0$ jest niezależne

od wymiaru oddziaływań. A poniżej temperatury krytycznej T_c może być obserwowane uporządkowanie ferro-, feri oraz antyferromagnetyczne.

6.2 Definicja wykładników krytycznych

W przypadku przejść fazowych drugiego rodzaju, w odpowiednio blisko temperatury krytycznej, niektóre wielkości termodynamiczne przejawiają anomalne zachowanie, które przy pewnych założeniach można przedstawić w postaci prawa potęgowego.

Wykładniki krytyczne są w ogólności wykorzystywane do opisu zachowania wielkości fizycznej, opisywanej funkcją $f(\tau)$, w pobliżu punktu krytycznego. Bezwymiarowy parametr τ służy do określenia, mierzonej w skali temperatury, odległości od temperatury T_{kr} punktu krytycznego i jest definiowany następująco

$$\tau = \frac{|T - T_{kr}|}{T_{kr}}. \quad (6.2)$$

Zakładając, że $f(\tau)$ przyjmuje dodatnie wartości i jest ciągła dla odpowiednio małych, dodatnich wartości τ , można zdefiniować wykładnik krytyczny k związany z tą funkcją w następujący sposób

$$k = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\log f(\tau)}{\log(\tau)}. \quad (6.3)$$

Często związek ten bywa skrótowo zapisywany w postaci relacji

$$f(\tau) \propto \tau^k. \quad (6.4)$$

Jednak w ogólności powyższe wyrażenie nie implikuje prostego związku postaci

$$f(\tau) = F\tau^k. \quad (6.5)$$

Ogólna forma takiej relacji ma postać

$$f(\tau) = F\tau^k (1 + G\tau^l + \dots) \quad (l > 0). \quad (6.6)$$

Charakter zależności 6.4 wskazuje, że odpowiednio blisko T_{kr} , dane eksperymentalne przedstawione w skali podwójnie logarytmicznej, będą się układały na linii prostej. Jej nachylenie będzie wyznaczało wartość wykładnika k dla wielkości fizycznej opisywanej funkcją $f(\tau)$.

6.3 Zastosowanie techniki μ SR w badaniach zjawisk krytycznych

Badania materiałów magnetycznych, prowadzone techniką μ SR w geometrii ZF, pozwalają wyznaczyć w pobliżu punktu krytycznego temperaturową zależność pola wewnętrznego \vec{B}_0 i tempa relaksacji podłużnej λ_z . Pierwsza z tych zależności niesie informacje o statycznych, a druga o dynamicznych własnościach krytycznych badanego układu.

Dla uporządkowanego materiału magnetycznego, statyczny rozkład pola w miejscu lokalizacji mionu jest parametryzowany poprzez dwie wielkości: wartość średnią i wariancję tego pola. W stanie paramagnetycznym, dla pomiaru ZF znaczenie ma tylko wariancja.

Wartość średnią lokalnego pola magnetycznego wyznacza się na podstawie obserwacji częstości spontanicznej precesji spinu mionów $f_\mu = \gamma_\mu B_0 / (2\pi)$. Pole \vec{B}_0 jest sumą pól dipolowych \vec{B}_{dip} i subtelnych \vec{B}_{hyp} . Zależności temperaturowe pól dipolowych i momentów magnetycznych (namagnesowania) są dla danej substancji skorelowane (o ile nie obserwuje się reorientacji spinów i można zaniedbać pola \vec{B}_{hyp}). Stąd pomiar zależności $f_\mu(T)$ daje wgląd w zależność temperaturową parametru porządku. Pola \vec{B}_{hyp} nie można zaniedbać w przypadku związków metalicznych. Ponieważ nie jest ono ściśle proporcjonalne do momentu magnetycznego niesparowanych elektronów, dlatego $f_\mu(T)$ może przedstawiać zafałszowany obraz temperaturowej zależności parametru porządku. Zgodnie z [29] pole \vec{B}_{hyp} zasadniczo zależy od tzw. zerowego ruchu mionu (ang. *zero-point muon motion*), co wynika z oscylacyjnego (RKKY) charakteru zachowania pola. Jednakowoż pole dipolowe nie wykazuje już takiej zależności [66] i stąd wpływ drgań sieci krystalicznej na \vec{B}_0 wydaje się być znikomy.

Jak już wspomniano metoda μ SR umożliwia prowadzenia pomiarów w warunkach tzw. zerowego pola magnetycznego, co czyni ją szczególnie przydatną do wyznaczania wartości wykładnika krytycznego β . Warto podkreślić, że żadna spośród magnetometrycznych metod pomiarowych, nie zapewnia takiej możliwości, ze względu na konieczność stosowania zewnętrznych pól magnetycznych, przesłaniających efekty fluktuacji spinów w obszarze krytycznym.

Statyczne wykładniki krytyczne zależą od czterech parametrów badanego układu: wymiaru przestrzennego, wymiaru parametru porządku, długo lub krótkozasięgowego charakteru oddziaływań oraz chiralności²⁵. Obszerną dyskusję tych zagadnień można znaleźć w pracy [41]. W tabeli 6.1 podano teoretyczne wartości statycznych wykładników krytycznych dla substancji uporządkowanych, przy założeniu kolinearności struktury magnetycznej i wy-

²⁵Praca Kawamury [47] wskazuje, że chiralność niekolinearnego antyferromagnetyka może mieć istotne znaczenie w kwestii przyporządkowania do określonej klasy uniwersalności.

stępowania oddziaływań krótkiego zasięgu. Nie zostały podane wartości wykładników krytycznych dla przypadków $(d = 2, n = 2)$ i $(d = 2, n = 3)$ jako, że w takich układach nie występuje w skończonej temperaturze przejście do fazy o uporządkowaniu dalekiego zasięgu. Podobnie jak nie porządkują się tzw. łańcuchy magnetyczne $(d = 1)$.

Tablica 6.1: Wartości teoretyczne statycznych wykładników krytycznych podane za [41]. Parametr d odpowiada wymiarowi układu, a n wymiarowi parametru porządku.

| Klasa uniwersalności | | β | γ | δ | α | ν | η |
|----------------------|---|---------|----------|----------------|-----------|---------|--------|
| d | n | | | | | | |
| 2 | 1 | 0.125 | 1.75 | 15.0 | 0.0 | 1.0 | 0.25 |
| 2 | 2 | | brak | uporządkowania | dalekiego | zasięgu | |
| 2 | 3 | | brak | uporządkowania | dalekiego | zasięgu | |
| 3 | 1 | 0.325 | 1.241 | 4.82 | 0.110 | 0.630 | 0.031 |
| 3 | 2 | 0.346 | 1.316 | 4.80 | -0.007 | 0.669 | 0.033 |
| 3 | 3 | 0.365 | 1.386 | 4.80 | -0.115 | 0.705 | 0.033 |
| M.F. | | 1/2 | 1 | 3 | 0 | 1/2 | 0 |

Wykładniki β , γ , α definiuje się poprzez następujące relacje

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} m_k \propto \tau^\beta, \quad (6.7a)$$

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \chi_0 \propto \tau^{-\gamma}, \quad (6.7b)$$

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} C_H \propto \tau^{-\alpha}, \quad (6.7c)$$

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \xi_m \propto \tau^{-\nu}, \quad (6.7d)$$

gdzie wielkości m_k , i C_H to odpowiednio namagnesowanie zerowym polu i ciepło właściwe w stałym polu.

Wykładniki δ i η są zdefiniowane następująco

$$\lim_{H \rightarrow 0} M \propto B_{ext}^{1/\delta}, \quad (6.8a)$$

$$\lim_{q \rightarrow 0} \chi^{\alpha\beta}(q) \propto \tau^{-2+\eta}, \quad (6.8b)$$

gdzie M i $\chi^{\alpha\beta}(q)$ to namagnesowanie i tensor podatności w temperaturze T_{kr} .

Teoretycznie, znajomość dwóch statycznych wykładników krytycznych, pozwala na wyznaczenie wartości pozostałych czterech, dzięki czterem wiążącym je liniowym relacjom, nałożonym w ramach hipotezy skalowania Widoma [97]. W przypadku magnetyków, zasadnicze znaczenie mają dwie relacje, równość Rushbrooke'a [90] i równość Joshepsona [43]:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \quad (6.9a)$$

$$\nu = \frac{2 - \alpha}{d}, \quad (6.9b)$$

Relacja Joshepsona (6.9 b) jako jedyna zawiera w swej strukturze prócz wykładników krytycznych, wymiar przestrzeni d .

Z dynamiką układu spinów związany jest wykładnik krytyczny z . Zakładając, że badany magnetyk jest izotropowy, można ten wykładnik zdefiniować następująco

$$\hbar\Gamma_k(q) = \Omega q^z \hat{\Gamma}(x), \quad (6.10)$$

gdzie $\hat{\Gamma}$ jest funkcją skalującą, $x = 1/(q\xi_m)$, ξ_m jest długością korelacji i $\hat{\Gamma}(x=0) = 1$. Wartość z charakteryzuje klasy uniwersalności jeśli te określone dla wykładników statycznych zostaną rozszerzone tak by uwzględniały prawa zachowania [40].

Tablica 6.2: Wartości teoretyczne dynamicznego wykładnika krytycznego z dla kilku modeli sprzężenia spinów [41]. Parametr d odpowiada wymiarowi układu, a n wymiarowi parametru porządku. Oznaczenia użyte w tabeli: HSB AFM/FM - model Heisenberga dla anty-/ferromagnetyka.

| Model sprzężenia spinów | Statyczna klasa uniwersalności | Prawo skalowania dla z | Wartość z dla $d = 3$ |
|-------------------------|--------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Ising AFM | $(d, 1)$ | $2 + \alpha/\nu$ | 2.175 (7) |
| Ising FM | $(d, 1)$ | $2 + \alpha/\nu$ | 2.175 (7) |
| HSB AFM | $(d, 3)$ | $d/2$ | $\frac{3}{2}$ |
| HSB FM | $(d, 3)$ | $(d + 2 - \eta)/2$ | 2.484 (4) |

W miarę zbliżania się do temperatury krytycznej, niektóre mody fluktuacji ulegają spowolnieniu, czas odpowiedzi układu spinów na zaburzenie zmierza do nieskończoności w T_{kr} . W związku z tym wartości λ_z (równanie 4.32) powinny być rozbieżne w punkcie przejścia fazowego do stanu upo-

rządkowanego magnetycznie. Analiza zachowania λ_z w otoczeniu T_{kr} pozwala uzyskać informację o klasie uniwersalności badanego magnetyka.

Badania zachowania wielkości fizycznych charakteryzujących dany układ w otoczeniu punktu krytycznego, wiążą się z potrzebą prowadzenia pomiarów bardzo blisko T_{kr} , tzn. odpowiednio blisko $|\tau| = 0$ (w praktyce aż do $\tau = 10^{-3}$). W badaniach zachowań krytycznych niezbędne jest bardzo dokładne określenie wartości samej temperatury krytycznej i lokalnego pola magnetycznego B_0 , co np. w pomiarach ZF- μ SR może być trudne dla ferromagnetyka o silnie tłumionych oscylacjach asymetrii w pobliżu T_c .

Tych utrudnień można uniknąć właśnie poprzez badanie zachowania λ_z . Prawo skalowania statycznej podatności magnetycznej ma postać

$$\chi_k(q) = \Upsilon_q^{-2+\eta} \hat{\chi}(x), \quad (6.11)$$

gdzie $\hat{\chi}(x)$ jest funkcją skalującą $x = 1/(q\xi_m)$, oraz w przypadku ferromagnetyka wektor propagacji $\vec{k} = 0$. Na tej podstawie i uwzględniając równanie 6.10 można zarówno dla ferro- jak i antyferromagnetyków pokazać, że

$$\lambda_z \propto \tau^w, \quad (6.12)$$

gdzie wykładnik w wiąże zależność

$$w = -\nu(z + 2 - \eta - d). \quad (6.13)$$

Dla magnetyka wykazującego uporządkowanie momentów magnetycznych w trzech wymiarach widać (tabela 6.1), że powyższe równanie nie zależy od wykładnika η i redukuje się do postaci

$$w = -\nu(z - 1), \quad (6.14)$$

gdzie wartość $\nu \simeq 0.7$ (tabela 6.1) i stąd wartość wykładnika krytycznego z jest bliska $\frac{5}{2}$ i $\frac{3}{2}$, odpowiednio dla 3D ferro- i antyferromagnetyka (6.2).

Zachowanie λ_z w pobliżu temperatury krytycznej dla $T > T_{kr}$ (w zakresie fazy paramagnetycznej) w obecności zewnętrznego pola magnetycznego, przy założeniu izotropowej dynamiki spinów badanego układu, opisuje relacja

$$\lambda_z \propto \omega_\mu^{-(z+2-d-\eta)/z}. \quad (6.15)$$

Obszerną dyskusję zagadnień będących przedmiotem niniejszego rozdziału można znaleźć w szeregu prac [99, 98, 28]

Metoda μ SR pozwala także na bezpośrednie wyznaczenie, prócz wykładników β i w , wykładnika krytycznego γ , w oparciu o pomiar przesunięcie częstości rotacji spinu mionów w obecności zewnętrznego, poprzecznego pola magnetycznego \vec{B}_{TF} . Gdy pole poprzeczne stanowi jedyną składową lokalnego pola magnetycznego $\vec{B}_{loc} = \vec{B}_{TF}$, wówczas częstość precesji spinu mionów $f_0 = \gamma_\mu B_{TF}/2\pi$. Sytuacja taka ma miejsce w obszarze paramagnetycznym daleko od T_{kr} , gdzie dynamika momentów magnetycznych badanej

próbki jest bardzo słabo skorelowana. W miarę zbliżania się do przejścia fazowego do fazy uporządkowanej magnetycznie, wzrasta koherencja fluktuacji spinów. Prowadzi do indukowania dodatkowej składowej \vec{B}_{ind} lokalnego pola magnetycznego oddziałującego na miony, wzrostu podatności magnetycznej χ , gdzie $B_{ind} \sim \chi B_{TF}$. Wówczas w magnetycznie izotropowej próbce $\vec{B}_{loc} = \vec{B}_{TF} + \vec{B}_{ind}$, co prowadzi do zmiany częstości precesji spinu mionów do wartości f . Fenomenologicznie można utworzyć relację

$$B_{ind} = B_{TF} \left(1 - \frac{T}{T_{kr}}\right)^{-\gamma} \quad (6.16)$$

i wówczas

$$f = f_0 + \frac{\gamma \mu B_{TF}}{2\pi} \left(1 - \frac{T}{T_{kr}}\right)^{-\gamma} \quad (6.17)$$

Względna zmiana (przesunięcie) częstości precesji spinu mionów, związana ze zbliżaniem się do temperatury przejścia do fazy uporządkowanej magnetycznie, może być wyrażona relacją

$$\frac{f - f_0}{f_0} \sim \left(1 - \frac{T}{T_{kr}}\right)^{-\gamma} \quad (6.18)$$

Wykonując pomiary odpowiednio blisko przejścia fazowego dla $T > T_{kr}$ i przy stałej wartości $B_{TF} \neq 0$ można wyznaczyć wartość wykładnika krytycznego γ .

W porównaniu do metody kwazi-elastycznego rozpraszania neutronów, która teoretycznie pozwala określić przestrzenną i czasową zmianę dynamiki w obszarze krytycznym [24], technika „lokalna” jaką jest μ SR pozwalają uzyskać ograniczone informację, aczkolwiek z bardzo wysoką dokładnością pomiaru. Ponadto metoda mionowa pozwala badać obszary przestrzeni parametru porządku, np w zakresie bardzo niskich energii, które nie mogą być badane metodami rozpraszania.

Część III

Badanie mikroskopowych własności magnetycznych wybranych magnetyków metodą μ SR

Kolejne rozdziały niniejszej dysertacji poświęcone są analizie danych pomiarowych. Prezentowane wyniki eksperymentalne zostały zarejestrowane w toku ośmiu eksperymentów, wykonanych techniką μ SR na spektrometrach **ARGUS** i **MuSR** (ISIS, RAL) oraz **GPS** (S μ S, PSI), dla sześciu różnych magnetyków molekularnych. Część danych, dotyczących czterech spośród badanych substancji (Cu₄W₄, Cu₇W₄, Mn₂Nb, Fe₂Nb), została już opublikowana w ramach cyklu prac [88, 27, 96, 77, 52]. Wyniki otrzymane w badaniach mionowych dla dwóch pozostałych magnetyków (Cu₃Mo₃, Cu₃W₂), których analiza stanowi część niniejszej pracy, nie były dotąd publikowane.

Prócz wyżej wspomnianych eksperymentów, autor dysertacji wykonał także pomiary metodą μ SR na spektrometrze MuSR przy źródle (ISIS, RAL), dla związku Ce₅Rh₄Sn₁₀. Uzyskane w trakcie tego eksperymentu wyniki nie są prezentowane w niniejszej pracy, ze względu na diametralnie odmienny w stosunku do magnetyków molekularnych, charakter związku Ce₅Rh₄Sn₁₀.

Rozdział 7 zawiera, opartą o dane literaturowe, krótką charakterystykę rodziny materiałów molekularnych syntetyzowanych na bazie oktacyjanków wolframu, molibdenu lub niobu z atomami miedzi, żelaza i manganu.

Rozdziały od 8.1 do 8.6 niniejszej rozprawy poświęcone są omówieniu i analizie wyników uzyskanych w toku wspomnianych wyżej eksperymentów mionowych, w przeprowadzeniu których autor niniejszej rozprawy uczestniczył.

Do analizy danych zebranych w poszczególnych eksperymentach wykorzystano m.in. pakiet oprogramowania WIMDA [85], stworzony, rozwijany i udostępniony dla użytkowników przez dr Francisa Pratta .

Rozdział 7

Charakterystyka badanych oktacyjanków metali d-elektronowych

Synteza rozległych, wielowymiarowych związków opartych o oktacyjanometalany, jest możliwa dzięki wykorzystaniu w roli kationowych prekursorów szeregu kompleksów jonów metali $3d$ i $4f$, oraz anionowych prekursorów z rodziny oktacyjanków metali, na różnych stopniach utlenienia. Podstawianie łatwo reagujących centrów koordynacyjnych bloków kationowych, prowadzi do formowania połączonych mostkami cyjanowymi sieci koordynacyjnych, tworzących związki o zero-, jedno-, dwu- lub trójwymiarowej strukturze przestrzennej. Ogólnie układy zawierające sieć mostków CN, można podzielić na dwie główne grupy, te zbudowane z bloków $[M^V(CN)_8]^{3-}$, gdzie M mają spiny $S = 1/2$ oddziałujące magnetyczne poprzez sieć mostków CN, oraz te oparte o diamagnetyczne ($S = 0$) bloki $[M^{IV}(CN)_8]^{4-}$. Topologia uzyskiwanych związków zależy od geometrii bloków budulcowych oraz od natury zastosowanych ligandów i rozpuszczalników.

Kompleksy $[M(CN)_8]^{3-/4-}$ ($M = W, Mo, Nb$) i $[M'(L)]^{n+}$ ($M' = Mn, Cu, Fe$) stanowią uniwersalne bloki, za pomocą których oraz przy użyciu różnych ligandów (L) i jonów metalicznych (M') syntetyzuje się obecnie szereg sieci koordynacyjnych. Substancje tego rodzaju, oparte na oktacyjankach metali, charakteryzują się unikalnością tworzonych struktur i nierzadko posiadają ciekawe własności fizyczne (magnetyczne, fotomagnetyczne, funkcjonalne) [81, 32, 91].

Związki oparte o Mn(II, III) i $[M(CN)_8]^{3-}$ wykazują krótkozasięgowe antyferromagnetyczne sprzężenia pomiędzy Mn(II) – M(V) i Mn(III) – M(V) o różnej wielkości całki wymiany J . W strukturach opartych na centrach Cu(II), sprzężenia ferromagnetyczne pomiędzy Cu(II) i W(V) dominują nad znacznie słabszymi oddziaływaniami o charakterze antyferromagnetycznym, związanymi z aksjalnymi i ekwatorialnymi mostkami Cu-NC-M przy cen-

trach Cu(II). W tych przypadkach sprzężenia magnetyczne zależą głównie od geometrii i konfiguracji elektronowej bloku kationowego oraz geometrii mostka M'-NC-M. Uniwersalność sieci koordynacyjnych opartych na blokach $[M(CN)_8]^{3-/4-}$, czyni tego typu układy szczególnie atrakcyjnymi dla rozwoju materiałów funkcjonalnych o pożądanym cechach magnetycznych, fotomagnetycznych, porowatych.

Magnetyki molekularne przeważnie zalicza się do klasy związków posiadających dobrze zlokalizowane momenty magnetyczne. Często spotykaną cechą takich układów jest niski wymiar strukturalny i magnetyczny. Dlatego są one szczególnie przydatne do weryfikowania istniejących teoretycznych modeli oddziaływań spinów. Informacje dotyczące natury i symetrii sprzężeń magnetycznych wiążących spiny, znajdują odzwierciedlenie w wartościach odpowiednich wykładników krytycznych. Jak już wspomniano, nierzadko substancje molekularne posiadają unikalną strukturę magnetyczną i sama jej fizyczna charakterystyka wnosi cenny wkład do zrozumienia różnorodności układów magnetycznych. Prezentowane tutaj badania są interesujące nie tylko ze względów poznawczych, ale również ze względu na potencjalnie aplikacyjny charakter tego typu materiałów.

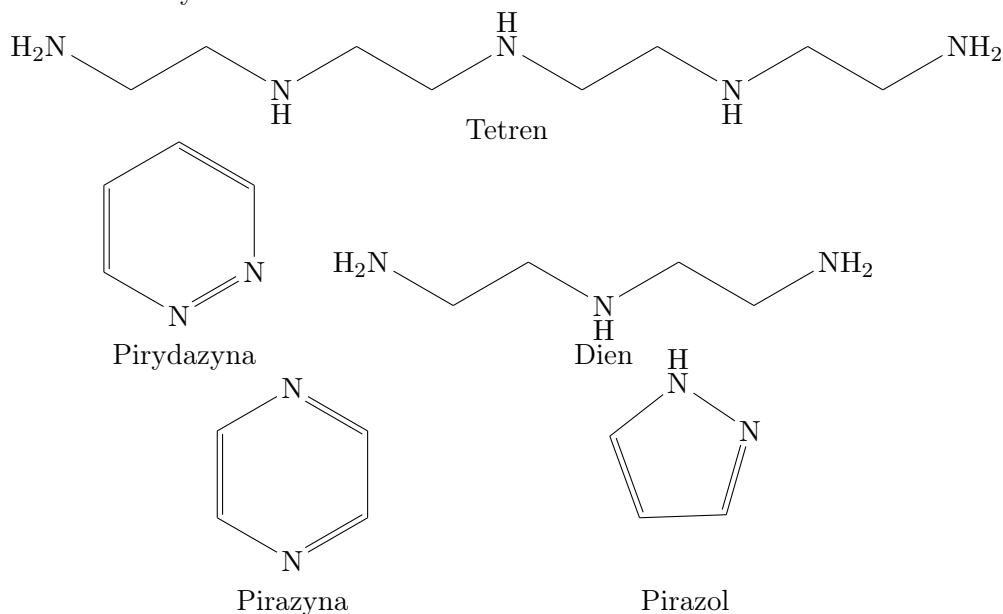
W substancjach molekularnych mechanizm prowadzący do powstania uporządkowania dalekiego zasięgu, lub powstania momentu magnetycznego w obrębie kompleksu jest złożony, a za samo przejście do stanu uporządkowanego magnetycznie może być odpowiedzialnych kilka przyczyn. W analizach danych eksperymentalnych prezentowanych w niniejszej rozprawie, nacisk kładziony jest na wyznaczenie wartości temperatury krytycznej oraz statycznych i dynamicznych wykładników krytycznych. Na tej podstawie podejmuje się próbę przypisania badanych magnetyków do odpowiednich klas uniwersalności.

7.1 Struktury badanych magnetyków molekularnych

Przedmiotem pracy jest sześć substancji o podanych niżej wzorach chemicznych, którym na potrzeby niniejszej publikacji, przyporządkowane zostały poniższe oznaczenia literowe:

1. $\{(\text{tetrenH}_5)_{0.8}\text{Cu}_4^{\text{II}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ - (**Cu4W4**)
2. $\{\text{Cu}_{2+x}^{\text{II}}\text{Cu}_4^{\text{II}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_{4-2x}[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_{2x}\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - (**Cu7W4**)
3. $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{pirydazyna})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ - (**Mn2Nb**)
4. $\{(\text{dienH}_3)\text{Cu}_3^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ - (**Cu3Mo3**)
5. $\{\text{Cu}_3^{\text{II}}(\text{pirazyna})[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2\}$ - (**Cu3W2**)
6. $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pirazol})_4]_2[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ - (**Fe2Nb**)

Struktury wyżej wymienionych substancji zostały omówione w kolejnych podrozdziałach tej części pracy, na podstawie dostępnych pozycji literaturowych. Związki te można zaliczyć do rodziny magnetyków metaloorganicznych o budowie opartej o oktacyjanki metali przejściowych. Struktury chemiczne występujących w poszczególnych związkach ligandów są przedstawione na rysunku 7.1.



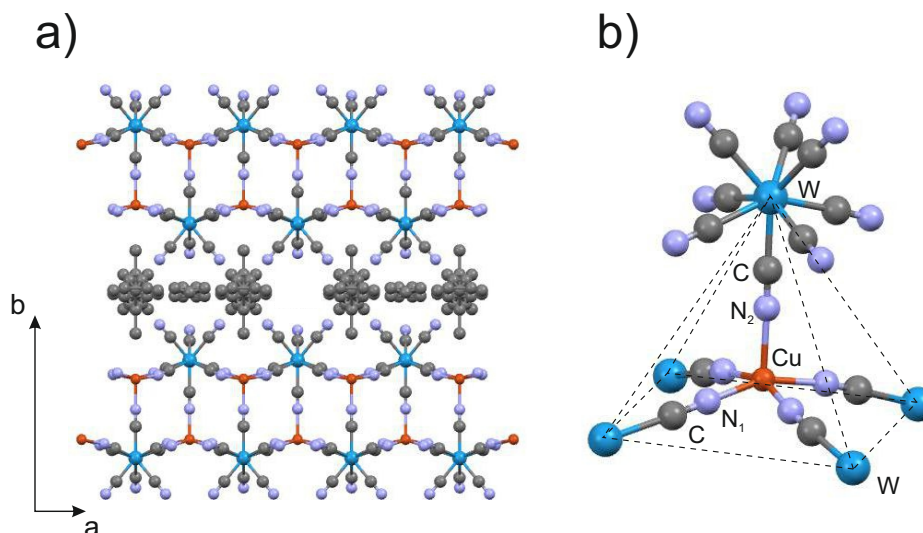
Rysunek 7.1: Ligandy organiczne obecne w strukturach badanych magnetyków molekularnych. Tetren- tetraetylpentamina; Pirydazyna- 1,2-diazyna; Dien- dietylenotriamina; Pirazyna- 1,4-diazyna; Pirazol- 1,2-diazol.

7.1.1 Struktura związku Cu₄W₄

$\{(\text{tetrenH}_5)_{0.8}\text{Cu}_4^{\text{II}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ jest polimerem koordynacyjnym, o szkieletcie utworzonym z leżących w płaszczyźnie *ac* anionowych dwuwarstw $\{\text{Cu}_4^{\text{II}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_4^{4-}\}_n$. Pomiędzy nimi ulokowane są molekuly wody, oraz tetrenuH₅⁺ (tetren= C₈H₂₅N₅), który zapewnia równowagę ładunkową substancji. W dwuwarstwie każdy jon Cu^{II} otacza pięć mostków cyjanowych (CN) łączących go z sąsiednimi jonami W^V. Sfera koordynacyjna każdego W^V zawiera osiem mostków CN, z których pięć łączy jon wolframu z sąsiednimi jonami miedzi, a kolejne trzy pozostają niezwiązane i uczestniczą prawdopodobnie w tworzeniu sieci wiązań wodorowych pomiędzy dwuwarstwami.

Struktura krystaliczna związku (rysunek 7.2 a) została zbadana metodą dyfrakcji promieni X na monokryształach [84, 53]. Cu₄W₄ krystalizuje w ortorombowym układzie krystalograficznym (grupa przestrzenna *Cmc*2₁), z komórką elementarną o parametrach: $a = 7.3792(6) \text{ \AA}$, $b = 32.096(2) \text{ \AA}$,

$c = 7.0160(6) \text{ \AA}$. Grubość dwuwarstwy wynosi 5.37 \AA , a odległość między dwuwarstwami to ok. 10 \AA [6].



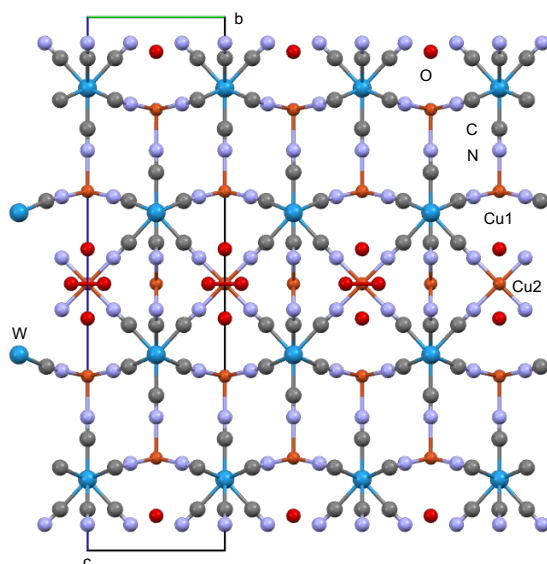
Rysunek 7.2: Struktura krystaliczna Cu₄W₄: a) rzut na płaszczyznę krystalograficzną *ab*. b) Każda komórka elementarna Cu₄W₄ zawiera cztery, posiadające kształt stożka o podstawie kwadratowej, bloki Cu^{II} – W^V, zorientowane antyrównolegle w parach. Pomiedzy dwuwarstwami Cu-NC-W widoczne są nieuporządkowane molekuly wody i tetrenuH₅. Molekuly tetrenuH₅ okupują 80% dostępnych im miejsc.

Nośnikami spinu w tej substancji są jony Cu^{II} ($S = 1/2$) oraz W^V ($S = 1/2$). W związku ze stosunkowo dużą odległością pomiędzy dwuwarstwami, można mówić o dwóch źródłach oddziaływań magnetycznych pomiędzy centrami spinowymi obecnymi w próbce, mianowicie o oddziaływaniu wymiennym poprzez mostki CN w dwuwarstwach, oraz o oddziaływaniu dipolowym momentów magnetycznych Cu^{II} oraz W^V pomiędzy dwuwarstwami.

7.1.2 Struktura związku Cu₇W₄

Związek $\{Cu_{2+x}^{II}Cu_4^{II}[W^V(CN)_8]_{4-2x}[W^{IV}(CN)_8]_{2x}\} \cdot 4H_2O$ powstał w wyniku modyfikacji syntezy wcześniej omawianego magnetyka Cu₄W₄ [53, 83]. Wzór chemiczny Cu₇W₄ wskazuje na brak stechiometrii jonów Cu^{II}. Wprowadzone do struktury substancji, dodatkowe jony Cu^{II} okupują pozycje w przestrzeniach pomiędzy dwuwarstwami, analogiczne do zajmowanych przez molekuly tetrahydroksy w strukturze Cu₄W₄. W celu zachowania równowagi ładunkowej do substancji wprowadzono pewną ilość jonów diamagnetycznego W^{IV}. Struktura krystaliczna (rysunek 7.3) omawianego tutaj związku została rozwiązana dla próbki proszkowej metodą dyfrakcji promieni X [83]. Wyznaczona metodą Rietvelda dla zarejestrowanych dyfraktogramów war-

tość x wynosi 0.97. Cu_7W_4 krystalizuje w tetragonalnym układzie krystal-



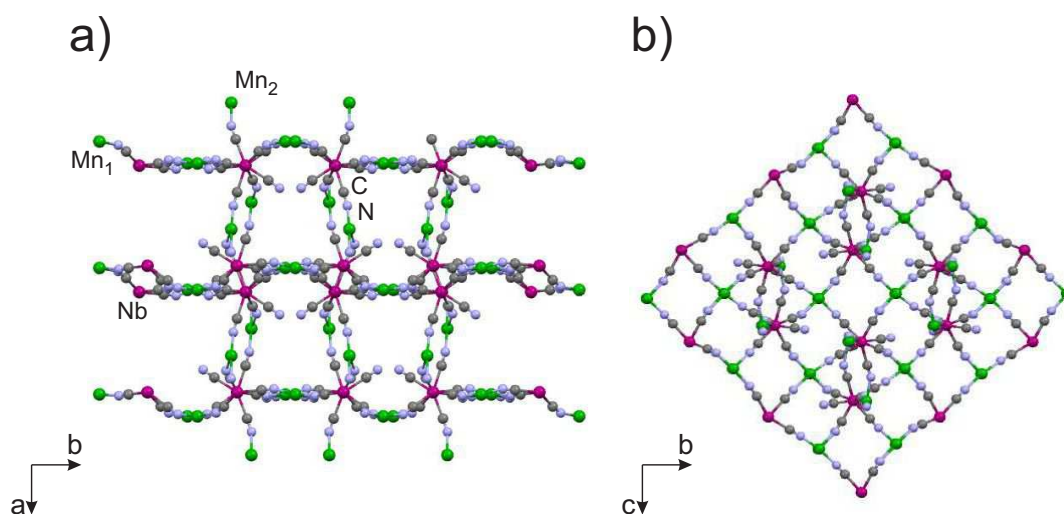
Rysunek 7.3: Struktura krystaliczna Cu_7W_4 w rzucie na płaszczyznę krystalograficzną bc . Przestrzeń pomiędzy dwuwarstwami $\text{Cu}^{\text{II}}\text{W}^{\text{V}}$ zajmują paramagnetyczne jony miedzi oznaczone symbolem Cu_2 oraz molekuly wody (na rysunku widoczne są tylko atomy tlenu należące do tych molekuł)

lograficznym, z grupą przestrzenną $I4/mmm$, a jej komórkę elementarną charakteryzują następujące wartości parametrów: $a = b = 7.22858(9) \text{ \AA}$, $c = 28.282(5) \text{ \AA}$. Istotną cechą struktury krystalicznej Cu_7W_4 jest obecność ulokowanych między dwuwarstwami jonów $\text{Cu}(\text{II})$. Dane strukturalne wskazują, że owe dodatkowe jony miedzi (oznaczone symbolem Cu_2 na rysunku 7.3) mogą zajmować cztery równoważne pozycje w sieci krystalicznej, z obsadzeniem wynoszącym $3/8$. Nośnikami spinu są w tym związku jony miedzi $\text{Cu}^{\text{II}} (S = 1/2)$ oraz wolframu $\text{W}^{\text{V}} (S = 1/2)$. Diamagnetyczne jony W^{IV} posiadają zerowy spin. Obecność paramagnetycznej miedzi oraz diamagnetycznego wolframu wraz z niewspółmiernością ilości międzywarstwowych jonów Cu^{II} i dostępnych im pozycji w sieci krystalicznej, istotnie wpływa na oddziaływania wymienne nośników spinu [27, 83].

7.1.3 Struktura związku Mn_2Nb

Struktura krystaliczna $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{pydz})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}_n\}$ (pydz =pirydazyna= $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$), oparta jest o dwa nieorganiczne bloki jonowe, Mn^{II} oraz $[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$. Została ona wyznaczona metodą dyfrakcji promieni

X dla monokryształu w temperaturze pokojowej [82]. Mn_2Nb posiada symetrię jednoskośną z grupą przestrzenną $P2_1/c$ i następujące parametry komórki elementarnej: $a = 10.6052(1) \text{ \AA}$, $b = 15.5751(2) \text{ \AA}$, $c = 14.3869(2) \text{ \AA}$, $\beta = 108.285(1)$. Szkielet struktury krystalicznej Mn_2Nb jest oparty o sieć połączeń $\text{Mn}^{\text{II}} - \text{CN} - \text{Nb}^{\text{IV}}$. Każdy jon Nb^{IV} może być skoordynowany z najwyżej siedmioma jonami Mn^{II} poprzez grupy CN, z których jedna uczestniczy w wiązaniu wodorowym z atomem tlenu molekuly wody koordynującej Mn. W płaszczyźnie wyznaczonej przez osie krystalograficzne bc trójwymiarowa sieć mostków C-N ma postać odkształconej, kwadratowej siatki w której centra spinowe Mn^{II} ($S = 5/2$) i Nb^{IV} ($S = 1/2$) ułożone są naprzemiennie (rysunek 7.4 b). Tego typu pofalowane warstwy są połączone poprzez system mostków cyjanowych pomiędzy atomami Nb i Mn, tworzących swego rodzaju drabinki (rysunek 7.4 a).



Rysunek 7.4: Struktura krystaliczna Mn_2Nb . a) rzut na płaszczyznę krystalograficzną ab z widocznym systemem drabinek, łączących Nb^{IV} ; b) rzut na płaszczyznę krystalograficzną bc uwidacznia sieć odkształconych kwadratów, łączącą centra spinowe Mn^{II} i Nb^{IV} . Na rysunku nie pokazano molekuł wody i pirydazyny.

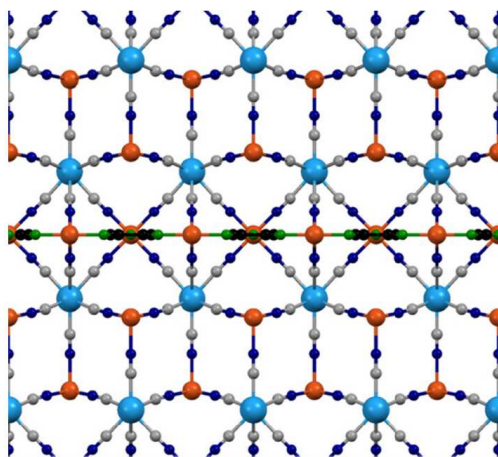
Mn^{II} zajmują dwie pozycje w sieci krystalicznej omawianej substancji: (Mn_1) tworzą sieć drabinek, a (Mn_2) ułożone są w warstwach krystalicznych równoległych do płaszczyzny bc . Mn_1 łączy się poprzez mostki CN z trzema, a Mn_2 z czterema centrami Nb^{IV} . Kąty i długości wiązań są tutaj różne dla różnych pozycji jonów Mn^{II} . Ligand $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ posiada jeden atom azotu niekoordynujący, który uczestniczy w wiązaniu wodorowym z molekułą wody przy jonie Mn_1 .

7.1.4 Struktura związku Cu₃Mo₃

Związek $\{(\text{dienH}_3)\text{Cu}_3^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ należy do rodziny dwu-wymiarowych polimerów koordynacyjnych, tak jak Cu₄W₄ (rozdział 7.1.1) [53]. Jego strukturę tworzą dwuwarstwy $\{\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{-}\}_n$, leżące w płaszczyźnie krystalograficznej *ac*, analogicznie do tej przedstawionej dla Cu₄W₄ na rysunku 7.2 a. Posiada ona symetrię ortorombową z grupą przestrzenną *Cmc*2₁, lecz jej komórkę elementarną charakteryzują nieco odmienne w stosunku do Cu₄W₄ wartości parametrów, mianowicie: $a = 7.340(15) \text{ \AA}$, $b = 31.667(5) \text{ \AA}$, $c = 7.0119(15) \text{ \AA}$. W ramach dwuwarstwy centra Cu^{II} ($S = 1/2$) i Mo^V ($S = 1/2$) są połączone poprzez mostki CN. Każdy jon miedzi koordynuje pięć sąsiadujących bloków $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ w otoczeniu analogicznym do pokazanego na rysunku 7.2 b. Całkowicie nieuporządkowane kationy dienH_3^{3+} ($\text{dien} = \text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$) oraz molekuły wody wypełniają przestrzeń pomiędzy dwuwarstwami. Część terminalnych ligandów CN, uczestniczy w tworzeniu sieci wiązań wodorowych pomiędzy dwuwarstwami, poprzez molekuły wody.

7.1.5 Struktura związku Cu₃W₂

W przypadku związku $\{\text{Cu}_3^{\text{II}}(\text{pirazyna})[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2\}$ (pirazyna = C₄H₄N₂) nie uzyskano dotąd monokryształu zdatnego do wykonania badań struktury metodą dyfrakcji promieni X. Prezentowany poniżej model struktury został zaproponowany [94] w oparciu o badanie metodą dyfrakcji promieni X dla próbki proszkowej oraz spektroskopii XAS. Należy podkreślić, że podjęte



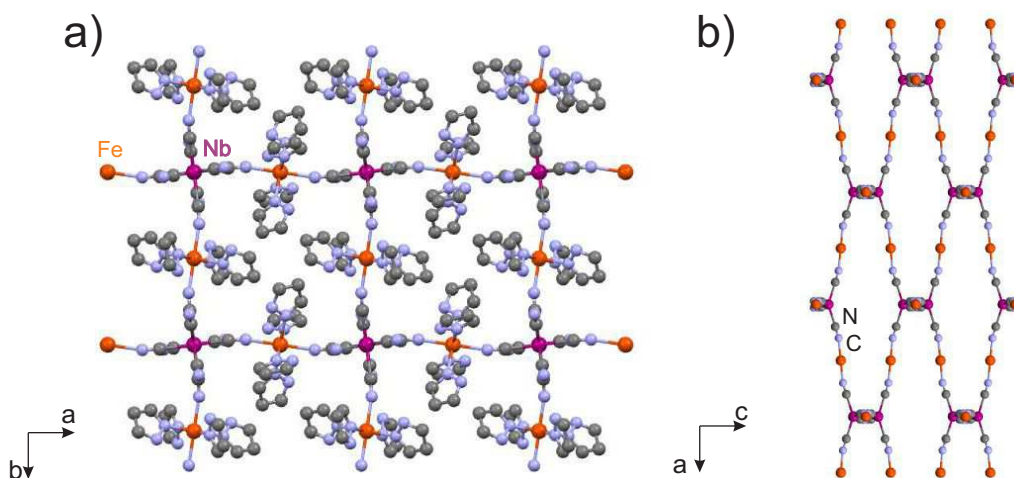
Rysunek 7.5: Model struktury magnetyka Cu₃W₂ [94]. Kolory przyjęte w oznaczeniach atomów: W (niebieski); Cu (pomarańczowy); N_{CN} (granatowy); C_{CN} (szary); C_{pyz} (czarny); N_{pyz} (zielony).

próby indeksowania uzyskanych dyfraktogramów, nie dały jednoznacznych rezultatów [94], stąd można mówić jedynie o zaproponowanym modelu struk-

turey krystalicznej Cu_3W_2 . Zgodnie z tym modelem struktura badanej substancji (rysunek 7.5) składa się z dwuwarstw $\{\text{Cu}_2[\text{W}(\text{CN})_8]_2\}^{2-}$, połączonych mostkami cyjanowymi $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ z łańcuchami $\text{Cu}(\text{II})$ pirazyna. Warstwy są odległe o $14.6(9) \text{ \AA}$, a odległości W-C i W-N wynoszą odpowiednio 2.15 \AA i 3.3 \AA . W przestrzeni pomiędzy dwuwarstwami panuje pewien nieporządek, związany z niecałkowitym obsadzeniem mostków cyjanowych oraz obecnością molekuly pirazyny. Średnia liczba ligandów cyjanowych waha się pomiędzy 7 i 8.

7.1.6 Struktura związku Fe_2Nb

Struktura $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pirazol})_4\}_2[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ powstała w procesie samoorganizacji anionowych bloków molekularnych $\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$ i kationów Fe^{II} w roztworze wodnym pirazolu (pirazol= $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$). Fe_2Nb krystalizuje w układzie tetragonalnym z grupą przestrzenną $I4_1/a$, gdzie jony Fe^{II} i Nb^{IV} są wzajemnie skoordynowane poprzez sieć wiązań CN . Trójwymiarowy szkielet tworzą wiązania $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{NC} - \text{Nb}^{\text{IV}}$, do których przyłączone są molekuly pirazolu, koordynujące do centrów metali $3d$ (rysunek 7.6). Komórkę elementarną sieci krystalicznej Fe_2Nb charakteryzują następujące parametry: $a = 21.659(5) \text{ \AA}$, $c = 9.618(5) \text{ \AA}$ i $V = 4606.662(15) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ [80].



Rysunek 7.6: Struktura krystaliczna Fe_2Nb . Molekuly wody i pirazolu nie zostały przedstawione na rysunku. a) rzut na płaszczyznę krystalograficzną ab . b) widok struktury krystalicznej Fe_2Nb wzdłuż osi krystalograficznej b . Dla przejrzystości, z rysunku usunięto wszystkie niewiążące mostki CN oraz molekuly liganda.

Rozdział 8

Analiza danych doświadczalnych

Kolejnych sześć podrozdziałów niniejszej pracy poświęconych jest omówieniu i analizie wyników ośmiu eksperymentów mionowych, przeprowadzonych dla związków wymienionych w rozdziale 7.1.

8.1 Cu₄W₄

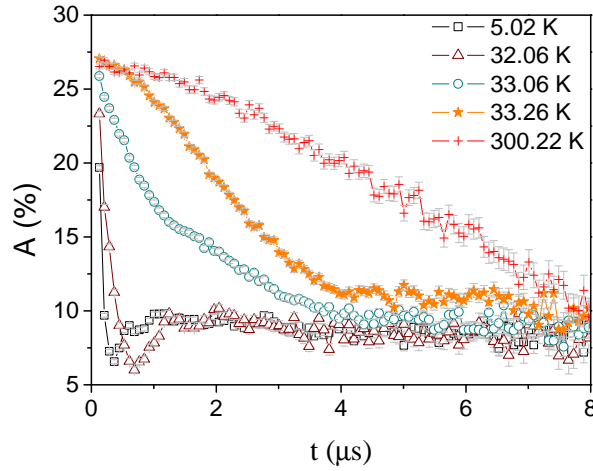
Polikrystaliczne próbki $\{(\text{tetrenH}_5)_{0.8}\text{Cu}_4^{\text{II}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ o masach rzędu 1 g, były przedmiotem dwóch eksperymentów przeprowadzonych na spektrometrze MuSR, przy źródle ISIS-RAL. Wyniki pierwszego z eksperymentów sugerowały istnienie dwóch, odmiennych miejsc w strukturze próbki, zajmowanych przez implantowane miony, oraz poniżej 34 K ujawniły przejście do fazy o daleko zasięgowym uporządkowaniu momentów magnetycznych.

Pomiary w zewnętrznym podłużnym polu magnetycznym \vec{B}_{LF} , przeprowadzone w temperaturze 14 K wskazały na obecność metamagnetycznego przejścia fazowego indukowanego zewnętrznym polem magnetycznym rzędu 70 G.

Niestety ze względu na awarię układu kriogenicznego spektrometru, niemożliwe było dalsze kontynuowanie rozpoczętych pomiarów. Eksperyment został powtórzony kilka miesięcy później w odpowiednich warunkach doświadczalnych.

Ewolucję polaryzacji spinu implantowanych mionów śledzono rejestrując funkcji asymetrii $A(t)$. Pomiary temperaturowe przeprowadzono w przedziale od 300 do 5 stopni Kelvina, w geometrii ZF oraz LF w zakresie wartości B_{LF} z przedziału od 0 do 200 G.

Podczas pomiarów w zerowym polu ($\vec{B}_{ext} = 0$), w zakresie temperatur próbki pomiędzy 33.26 i 33.06 K, zaobserwowano pojawienie się spontanicznych oscylacji rejestrowanego sygnału asymetrii (rysunek 8.1). Źródłem owych oscylacji jest precesja spinu mionów, dla zakresu temperatur $T < T_c$ wskazująca na obecność statycznych w skali mikrosekund, lokalnych pól magnetycznych.



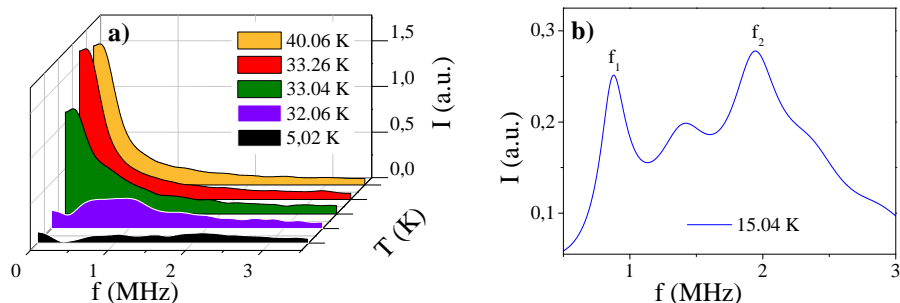
Rysunek 8.1: Relaksacja spinu mionów w eksperymencie ZF- μ SR dla związku Cu4W4. Pokazano krzywe $A(t)$ dla wybranych wartości temperatury poniżej i powyżej temperatury przejścia do fazy uporządkowanej magnetycznie.

Na tej podstawie przyjęto, że temperatura przejścia do fazy uporządkowanej magnetycznie $T_c = 33.16$ K. Oscylująca część asymetrii (dla $0 < t < 5 \mu s$) może być opisana równaniem postaci

$$A(t) = A_1 \cos(\omega_1 t) e^{-\lambda_1 t} + A_2 \cos(\omega_2 t) e^{-\lambda_2 t}, \quad (8.1)$$

gdzie częstość $\omega_i = \gamma_\mu B_i$, jest związana z amplitudą pola lokalnego B_i w miejscu implantacji mionu, λ opisuje tempo relaksacji polaryzacji spinu mionów i $\gamma_\mu = 2\pi \times 1.355 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$.

Wraz ze wzrostem temperatury próbki, widmo częstości sygnału asymetrii przesuwa się w kierunku zera (rysunek 8.2 a), co jest związane z fluktuacjami uporządkowania momentów magnetycznych próbki w miarę zbliżania się do T_c . Zauważono dwie najlepiej wyróżnione częstości precesji spinu mionów (rysunek 8.2 b), co sugeruje, że miony zajmują w strukturze próbki miejsca, charakteryzowane dwoma różnymi wektorami lokalnych pól magnetycznych. Mogą to być dwie różne domeny magnetyczne o wypadkowych momentach magnetycznych skierowanych odpowiednio wzdłuż osi krystalograficznych a i c [86].

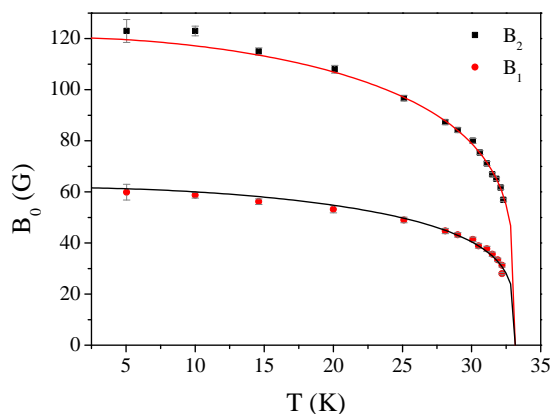


Rysunek 8.2: Transformata Fouriera sygnału asymetrii, w geometrii ZF, dla związku Cu4W4. a) Zmiany widma częstości sygnału precesji spinu mionów w temperaturach poniżej i powyżej $T_c = 33.16$ K. b) Fragment widma w temperaturze 15.04 K, zawierający dwie dominujące składowe o maksimach dla częstości $f_1 = 0.97$ MHz i $f_2 = 2.0$ MHz.

W oparciu o parametry dopasowania funkcji 8.1 wyznaczono punkty temperaturowej zależności lokalnych pól magnetycznych B_1 i B_2 , odpowiadających dwu składowym sygnału precesji spinu mionów, (rysunek 8.3). Dla obu pól dopasowano krzywe opisane fenomenologiczną funkcją 8.2 [61]

$$B_i(T) = B_i(0) [1 - (T/T_c)^\sigma]^\beta \quad (8.2)$$

Parametr σ określa niskotemperaturowe zachowanie, związane z kolektywnymi wzbudzeniami układu spinów, natomiast wykładnik krytyczny β opisuje asymptotyczne zachowanie krytyczne w pobliżu przejścia do stanu uporządkowanego magnetycznie.



Rysunek 8.3: Temperaturowa zależność lokalnych pól magnetycznych B_1 i B_2 dla związku Cu4W4.

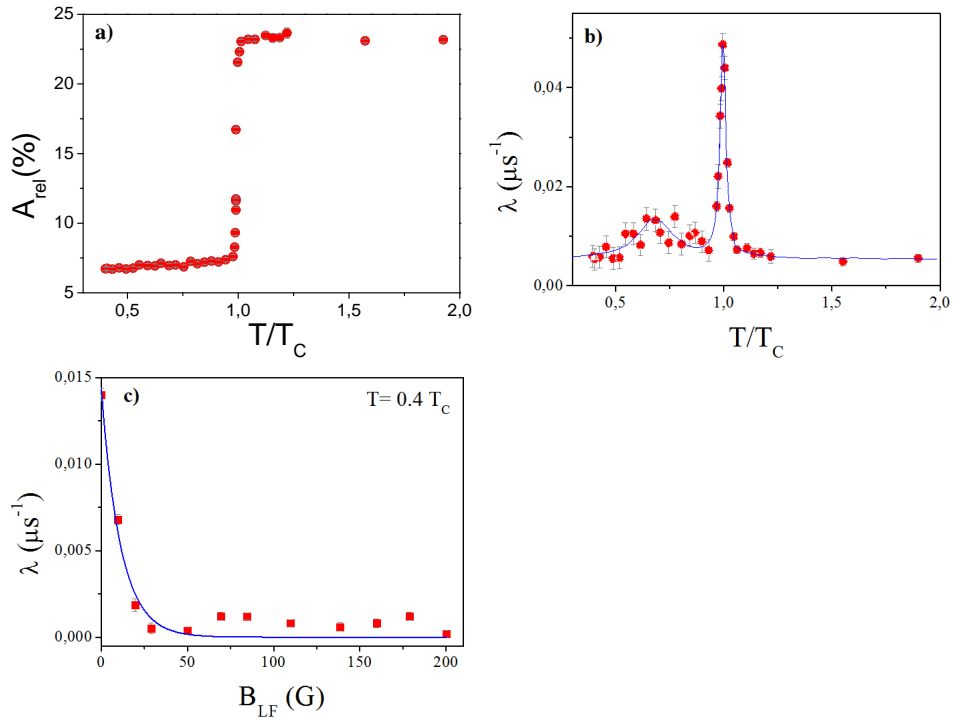
Dla wartości $T_c = 33.16$ K wyznaczono pozostałe parametry dopasowania: $\beta = 0.237(12)$, $\sigma = 1.84(15)$, $B_1(0) = 61.7$ G, $B_2(0) = 121.0(6)$ G. Wartość wykładnika β jest bliska 0.231, wielkości oczekiwanej dla modelu dwuwymiarowego układu spinów z anizotropią XY (2D XY) [17]. Wespół z wynikami innych badań własności magnetycznych i cieplnych tej substancji [6], pozwala to wnioskować o szczególnej, topologicznej naturze [55, 54] obserwowanego przejścia fazowego. Wykładniki krytyczne dla tego typu, dwuwymiarowego przejścia, nie zostały uwzględnione w rozdziale 6 (tabela 6.1).

Tempo relaksacji polaryzacji spinu mionów zostało wyznaczone na podstawie zachowania „ogona” funkcji $A(t)$ w przedziale od 5 do 32 μ s, dla którego nie są już widoczne oscylacje asymetrii. Dopasowania dokonano przy wykorzystaniu funkcji

$$A(t) = A_{rel}e^{-\lambda t} \quad T < T_c \quad (8.3a)$$

$$A(t) = A_{rel}e^{-\lambda t} P_z^{KT}(\Delta, B, t) \quad T > T_c \quad (8.3b)$$

, gdzie P_z^{KT} jest statyczną funkcją Kubo-Toyabe 4.28 [39].



Rysunek 8.4: Temperaturowe zależności: a) nieoscylującej składowej asymetrii zmierzonej w geometrii LF dla pola 20 G. b) szybkości relaksacji. Ciągła linia jest dopasowaniem dwóch funkcji Lorentza do zmierzonych wartości λ . c) Zależność λ od amplitudy \vec{B}_{LF} wraz z dopasowaniem funkcji opisanej równaniem 8.5.

Przejściu do fazy uporządkowanej odpowiada spadek wartości składowej A_{rel} asymetrii (rysunek 8.4 a) i ostre maksimum tempa relaksacji $\lambda(t)$ (rysunek 8.4 b). Na lewo od T_c (rysunek 8.4 b) widoczne jest dodatkowe szerokie maksimum funkcji $\lambda(t)$, silnie zależne od wartości przykładanego podłużnego pola \vec{B}_{LF} , co przedstawia rysunek 8.4 c, wraz z dopasowaniem równania 8.5 (dla $\Delta = 0.073(5) \mu\text{s}^{-1}$ i $\tau = 1.5(2) \mu\text{s}$) do danych uzyskanych w temperaturze 14 K dla B_{LF} z przedziału od 0 do 200 G. Szybkość relaksacji spinu mionów wyrażono tutaj zależnością [12]

$$\lambda = \int_0^\infty \gamma_\mu^2 \langle B_\perp(t) B_\perp(0) \rangle \cos \omega_{LF} t dt, \quad (8.4)$$

gdzie B_{LF} jest polem podłużnym, $\omega_{LF} = \gamma_\mu B_{LF}$. Ostatecznie tempo relaksacji można policzyć na podstawie równania

$$\lambda = \frac{2\Delta^2\tau}{1 + (\gamma_\mu B_{LF}\tau)^2} \quad (8.5)$$

Wynikająca z powyższego dopasowania wartość amplitudy fluktuacji pola wewnętrznego $\sqrt{2}(\Delta/\gamma_\mu) = 1.2(1) \text{ G}$, jest kilkadziesiąt razy mniejsza od amplitud statycznych pól B_1 i B_2 . Niska amplituda fluktuacji może odzwierciedlać dipolowy wkład do pola lokalnego pochodzący od sąsiedniej dwuwarstwy [88]. Wobec dominującego dwuwymiarowego charakteru przejścia w T_c , wolne fluktuacje widoczne poniżej 30 K mogą być ewidencją słabego sprzężenia między warstwami, łatwo niweczonego przez fluktuacje termiczne.

Wcześniejsze badania monokryształu Cu4W4 [6], ujawniły m. in. silną anizotropię jego własności magnetycznych, z powierzchnią łatwego magnesowania leżącą w płaszczyźnie krystalograficznej ac. Stwierdzono wówczas, że momenty magnetyczne $\text{Cu}^{\text{II}}(S = 1/2)$ oraz $\text{W}^{\text{V}}(S = 1/2)$ są silnie ferromagnetycznie sprzężone wewnątrz anionowych dwuwarstw $\{\text{Cu}_4^{\text{II}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_4^{4-}\}_n$. Same zaś dwuwarstwy łączą oddziaływanie dipolowe prowadząc do ich sprzężenia o charakterze antyferromagnetycznym. Przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego $B_{ext} = \mu_0 H \approx 70 \text{ G}$ równoległe do płaszczyzny krystalograficznej ac, w temperaturach znacznie niższych od krytycznej (33.4 K), wywołuje w Cu4W4 metamagnetyczne przejście typu spin-flip od struktury antyferromagnetycznej do ferromagnetycznej.

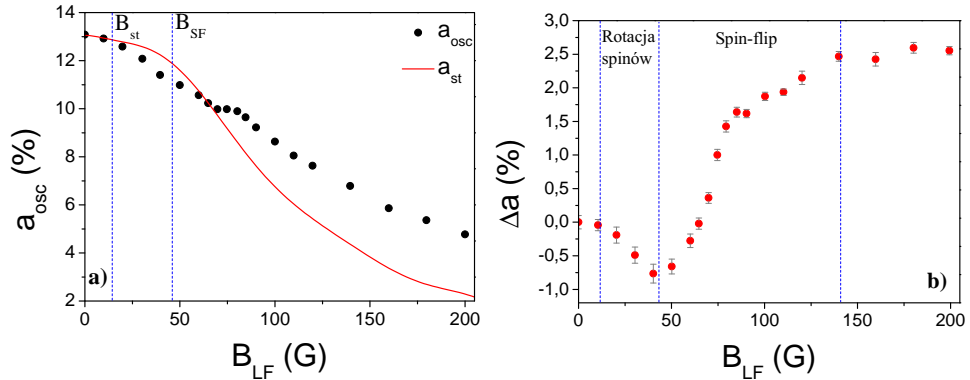
W toku przeprowadzonych metodą μSR badań Cu4W4 wykonano m. in. serię pomiarów dla wartości \vec{B}_{LF} z przedziału od 0 do 200 G, w temperaturze 14 K. Miały one na celu wykorzystanie mionów do obserwacji zjawiska reorientacji spinów Cu4W4 pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego. Przyłożenie pola zewnętrznego $B_{ext} < B_0$ nie wnosi znaczących zmian z punktu widzenia precesji spinu mionów. Dla wartości \vec{B}_{ext} większych od wartości \vec{B}_0 w fazie uporządkowanej, częstość precesji spinu mionów powinna liniowo wzrastać. Jeśli \vec{B}_{ext} wywołuje modyfikację struktury spinów, wówczas można oczekiwać odchylenia zachowania polaryzacji spinu mionów od przebiegu odpowiadającego statycznej strukturze momentów magnetycznych

próbki. Zachowanie teoretyczne dla statycznej struktury spinów próbki, definiują wartości amplitud asymetrii oraz pól wewnętrznych obserwowanych w pomiarze ZF. Na rysunku 8.5 a przedstawiono zależność całkowitej amplitudy sygnału precesji spinu mionów od wartości B_{ext} . Linia ciągła (a_{st}) odpowiada tutaj oczekiwanej wartości owej amplitudy, którą dla statycznej struktury momentów magnetycznych próbki, obliczono na podstawie zależności przedstawionych w rozdziale 5.1.

Dla Cu4W4, wyznaczone w pomiarach ZF wartości lokalnych pól magnetycznych B_1 i B_2 oraz amplitud asymetrii A_1, A_2 dwóch składowych sygnału precesji, pozwalają wyrazić oczekiwaną wartość całkowitej amplitudy oscylującej składowej asymetrii w postaci

$$a_{st}(B_{LF}) = A_1 A_{osc} \left(\frac{B_{LF}}{B_1} \right) + A_2 A_{osc} \left(\frac{B_{LF}}{B_2} \right), \quad (8.6)$$

gdzie A_{osc} jest wyrażone równaniem 5.2. Można zauważyć (rysunek 8.5 a), że dla wartości pola poprzecznego $15 \text{ G} < B_{LF} < 40 \text{ G}$ wartości a_{osc} spadają szybciej niż oczekiwane na podstawie zależności 8.6 wartości „statycznych” amplitud a_{st} . Wskazuje to prawdopodobnie na proces rotacji (typu spin-flop)



Rysunek 8.5: Spin-flip obserwowany dla Cu4W4 metodą LF- μ SR, dla $T = 14 \text{ K}$ i B_{ext} z przedziału od 0 do 200 G. a) Wpływ podłużnego pola \vec{B}_{ext} na całkowitą amplitudę sygnału precesji spinu mionów. Linia ciągła odpowiada zależności 8.6 opisującej przewidywaną wartość amplitudy owego sygnału. b) Odchylenie $\Delta a = a_{osc} - a_{st}$ zmierzonych wartości całkowitej amplitudy sygnału precesji spinu mionów od wartości przewidywanej a_{ZF} na podstawie wartości amplitud i pól lokalnych wyznaczonych w pomiarach ZF.

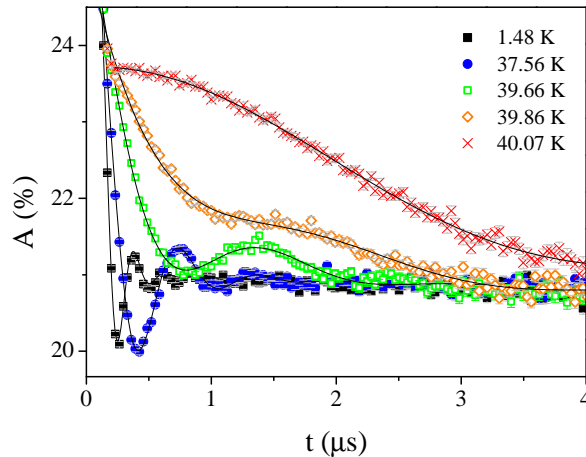
spinów w płaszczyźnie łatwego magnesowania, tak iż układ wewnętrznych pól \vec{B}_0 jest bliższy kierunkowi \vec{B}_{ext} niż ma to miejsce w przypadku statycznym. Widoczny na rysunku 8.5 b, szybki wzrost Δa dla wartości B_{LF} powyżej 50 G, odpowiada metamagnetycznemu przejściu typu spin-flip prowadzącemu do pełnego ferromagnetycznego uporządkowania dwuwarstw. Jego

punkt środkowy widoczny jest dla wartości B_{LF} ca. 75 G, podczas gdy nasycenie Δa osiągane jest dla wartości pola podłużnego rzędu 150 G. Uzyskane metodą μ SR dane, pozwalają dostrzec lokalne zmiany w strukturze spinów Cu4W4, które nie są widoczne w pomiarach makroskopowego namagnesowania, przy użyciu innych technik doświadczalnych. Dalsze badanie owych zmian opiera się na oddzielnej analizie zależności poszczególnych składowych sygnału precesji mionów od zewnętrznego pola magnetycznego [88].

8.2 Cu7W4

Próbka $\{\text{Cu}_{2+x}^{\text{II}}\text{Cu}_4^{\text{II}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_{4-2x}[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_{2x}\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ o masie ok. 1 g była przedmiotem eksperymentu przeprowadzonego na spektrometrze **MuSR**, przy źródle ISIS-RAL. Miał on na celu zbadanie zachowania krytycznego trójwymiarowego magnetyka Cu7W4 oraz porównanie wyników z tymi uzyskanymi dla próbki quasi dwuwymiarowej sieci magnetycznej Cu4W4. Wyniki badań namagnesowania Cu7W4 nie wskazywały na metamagnetyczny charakter tego materiału. Przeprowadzony metodą μ SR eksperyment objął jedynie pomiary w geometrii ZF w zakresie temperatur od 1.4 K do 41 K.

Rysunek 8.6 przedstawia relaksację spinu mionów zarejestrowaną podczas pomiaru ZF- μ SR, w pobliżu temperatury przejścia do fazy uporządkowanej magnetycznie.



Rysunek 8.6: Temperaturowa zależność relaksacji spinu mionu w eksperymencie ZF- μ SR dla próbki Cu7W4, w pobliżu przejścia do fazy wykazującej uporządkowanie momentów magnetycznych Cu^{II} i W^{IV} .

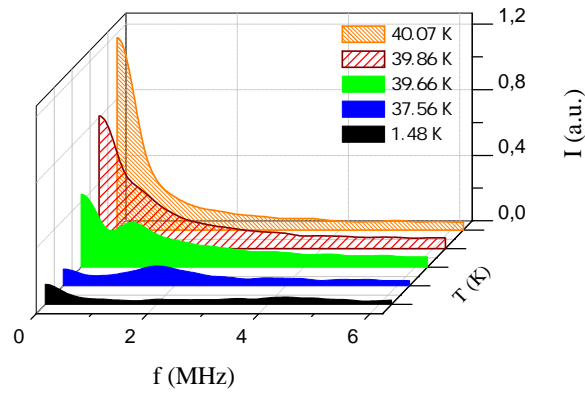
Spontaniczne oscylacje widoczne na przebiegu $A(t)$ poniżej temperatury 39.86 K wskazują, na obecność lokalnego pola magnetycznego, statycznego

dla czasów obserwacji rzędu mikrosekund. Dla wartości $t < 4 \mu\text{s}$ krzywe asymetrii mogą być opisane zależnością 8.7.

$$A(t) = A_0 + A_1 \cos(\omega t + \phi) e^{-\lambda t}, \quad (8.7)$$

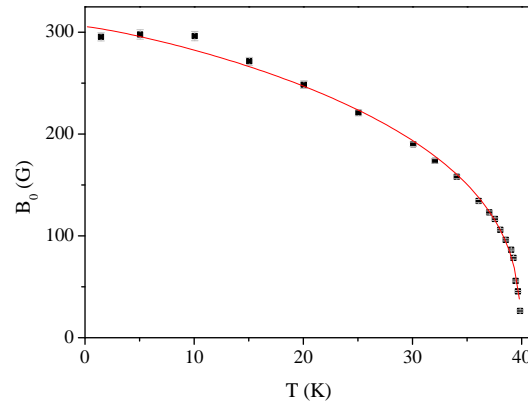
gdzie $\omega = \gamma_\mu B$, $\gamma_\mu = 2\pi \times 1.355 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$, λ określa tempo relaksacji.

Widmo częstości tego sygnału (rysunek 8.7) ujawniło obecność jednej, wyróżnionej składowej.



Rysunek 8.7: Widma częstości sygnału $A(t)$ w pobliżu przejścia do fazy paramagnetycznej, dla próbki Cu7W4.

Temperaturowa zależność lokalnego pola magnetycznego związanego z tą częstością jest widoczna na rysunku 8.8.

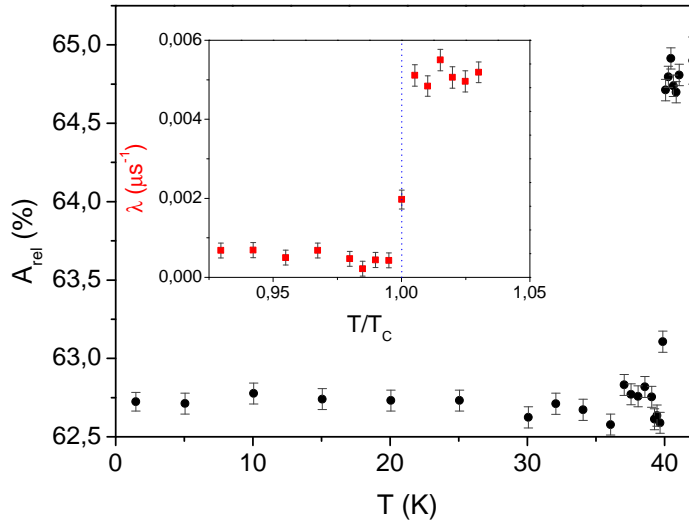


Rysunek 8.8: Temperaturowa zależność lokalnego pola magnetycznego obserwowanego dla Cu7W4 w fazie uporządkowanej magnetycznie. Ciągła linia odpowiada dopasowaniu zależności 8.2.

W celu wyznaczenia wartości wykładnika krytycznego β , do powyżej pre-

zentowanych danych dopasowano funkcję opisaną równaniem 8.2. Najlepsza zgodność krzywej teoretycznej i danych doświadczalnych otrzymano dla następujących wartości parametrów dopasowania: $\sigma = 1.10(9)$, $\beta = 0.373(8)$, $T_c = 39.86$ K, i $B(0) = 294(2)$ G. Wartość wyznaczonego wykładnika krytycznego β jest bliska tej odpowiadającej klasie uniwersalności izotropowego, trójwymiarowego modelu Heisenberga (3D HSB).

Badając przebieg funkcji $A(t)$ po wygaśnięciu oscylacji, dla $3 \leq t \leq 31 \mu s$, dopasowano zależności opisane równaniami 8.3 a i 8.3 b. Wyznaczona na tej podstawie zależność tempa relaksacji polaryzacji wiązki mionów od temperatury (rysunek 8.9) ujawnia gwałtowny spadek wartości λ przy przejściu z fazy paramagnetycznej do uporządkowanej w T_c .



Rysunek 8.9: Temperaturowa zależność asymetrii dla próbki Cu7W4, wyznaczona dla nieoscylującej części funkcji $A(t)$.

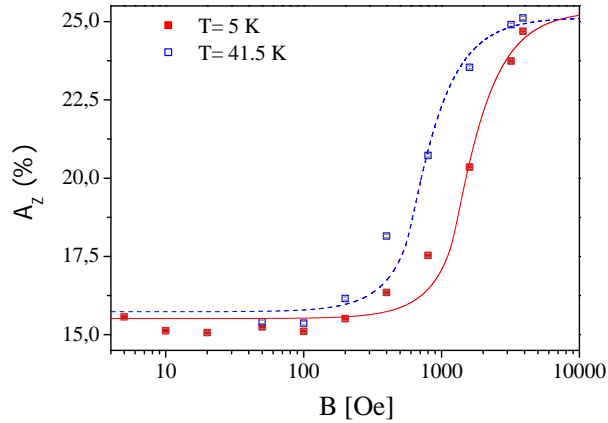
Podobne zachowanie przejawia również relaksacyjna składowa asymetrii (rysunek 8.9). Ze względu na brak danych pomiarowych dla szerszego zakresu temperatur powyżej T_c , nie było możliwe określenie zachowania szybkości relaksacji mionów dalej w fazie paramagnetycznej.

Wyniki przedstawionego tutaj eksperymentu nie pozwalają na głębszą analizę własności magnetycznych Cu7W4. Z pewnością przeprowadzenie pomiarów w geometrii TF i LF ($B_{ext} > 0$) pozwoliłoby na bardziej dokładną charakteryzację struktury magnetycznej badanej substancji. W szczególności bezpośrednio wyznaczenie wartości wykładników krytycznych γ oraz w .

8.3 Mn2Nb

Związek $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{pydz})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, był badany metodą μSR na spektrometrze ARGUS, przy impulsowym źródle ISIS oraz spektrometrze GPS, przy pseudo ciągłym źródle S μS , PSI

Pierwotny eksperyment prowadzono na spektrometrze ARGUS (ISIS), zarówno bez jak i w obecności zewnętrznego pola magnetycznego w geometrii LF i TF. Zaobserwowano wyraźną zmianę nieoscylującej składowej polaryzacji A_z (rysunek 8.10) w pobliżu temperatury krytycznej, której wartość oszacowano na 42 K



Rysunek 8.10: Polaryzacja podłużna w funkcji zewnętrznego, podłużnego pola magnetycznego zarejestrowana dla związku Mn2Nb w temperaturze 5 i 41.5 K.

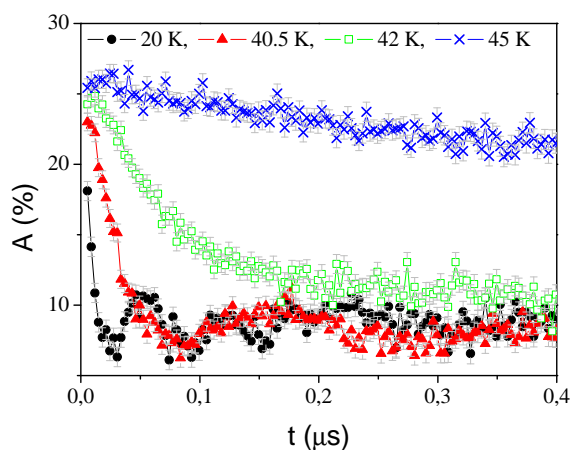
Jednak podczas pomiaru ZF, w zakresie temperatur niższych od 42 K nie zaobserwowano spontanicznych oscylacji funkcji asymetrii mimo, że ich zaniku oczekiwano dopiero w temperaturze bliskiej 42 K. W obecności zewnętrznego pola magnetycznego $\vec{B}_{ext} \parallel \vec{S}_\mu(0)$, dla próbki polikrystalicznej, funkcja polaryzacji podłużnej A_z może być wrażona równaniem [86]

$$A_z(b) = \frac{3}{4} - \frac{1}{4b^2} + \frac{(b^2 - 1)^2}{8b^3} \ln \left| \frac{b+1}{b-1} \right|, \quad (8.8)$$

gdzie $b = \frac{B_{ext}}{B_0}$.

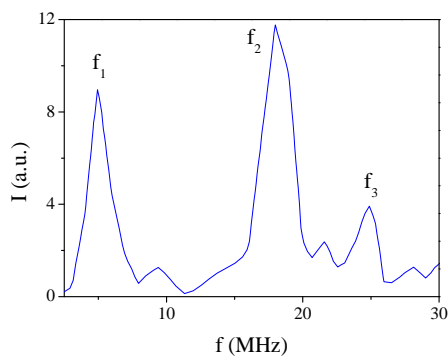
Dopasowanie funkcji $A = A_z(b) + A_{bg}$ do danych pomiarowych pozwoliło wyznaczyć wielkości wewnętrznych pól magnetycznych $B_0(5\text{ K}) = 1196(8)\text{ G}$ i $B_0(41.5\text{ K}) = 525(6)\text{ G}$. Impulsowa natura μ^+ generowanych przy źródle ISIS, limituje możliwość obserwacji oscylacji sygnału $A(t)$ w przypadku zbyt wysokich wartości B_0 lub zbyt szybkiej dekoherencji spinu mionów w substancji. W przypadku Mn2Nb uniemożliwiło to wykonanie niskotemperaturowych pomiarów $A(t)$ w geometrii ZF.

Spektrometr GPS (przy źródle $S\mu S$, PSI), oferujący odpowiednio wysoką czasową zdolność rozdzielczą, pozwolił zarejestrować sygnał precesji spinu mionów w geometrii ZF, dla uporządkowanej magnetycznie fazy związku Mn2Nb (rysunek 8.11).



Rysunek 8.11: Czasowa zależność asymetrii spinu mionów, w geometrii ZF dla próbki Mn2Nb.

Spontaniczne oscylacje $A(t)$ widoczne w zakresie temperatur $T < 42$ K, i dla wartości $t < 0.6 \mu s$, wskazują na proces koherentnej precesji spinu implantowanych mionów, będąc ewidencją długo-zasięgowego uporządkowania momentów magnetycznych substancji w tym zakresie temperatur. Częstota rejestrowanych oscylacji związana jest z amplitudą wewnętrznych pól magnetycznych \vec{B}_0 , zależnością $f_\mu = \gamma_\mu B_0 / 2\pi$. Fourierowska analiza często-

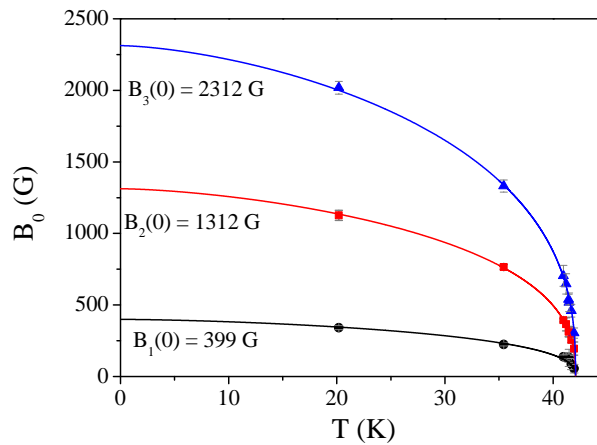


Rysunek 8.12: Dla Mn2Nb widmo częstości sygnału $A(t)$ w temperaturze 20.18 K ujawnia trzy dominujące składowe.

ści sygnału precesji spinu mionów pozwoliła na wyodrębnienie jego trzech

dominujących składowych (rysunek 8.12). Sugeruje to istnienie trzech, odmiennych z punktu widzenia lokalnych pól magnetycznych, pozycji mionów w sieci krystalicznej Mn2Nb. Wraz ze wzrostem temperatury w kierunku T_c owe składowe fourierowskiego widma częstości precesji zanikają, przesuując się w kierunku zera.

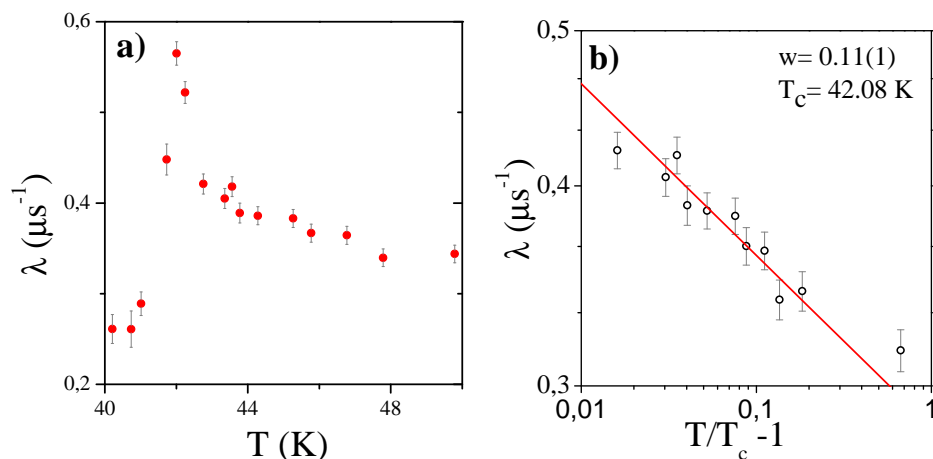
Temperaturowa zależność lokalnych pól magnetycznych, odpowiadających trzem wyróżnionym składowym powyższego widma, pokazana jest na rysunku 8.13



Rysunek 8.13: Temperaturowa zależność lokalnych pól magnetycznych obserwowanych w eksperymencie ZF μ SR dla próbki Mn2Nb. Linie ciągłe obrazują dopasowanie zależności 8.2 do danych pomiarowych.

Parametry dopasowania zależności 8.2 do danych pomiarowych są następujące: $\sigma = 1.55(5)$, $\beta = 0.38(1)$, $T_c = 42.08(3)$ K, $B_1(0) = 399(12)$ G, $B_2(0) = 1312(20)$ G, $B_3(0) = 2312(38)$ G. Wartość wykładnika krytycznego β jest bardzo bliska tej przewidzianej przez teoretyczny model odpowiadający 3D HSB.

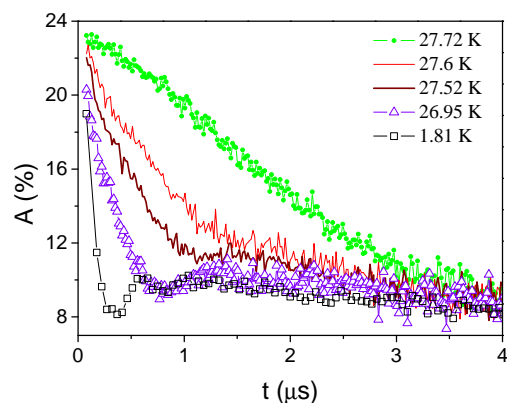
Przeprowadzony na spektrometrze GPS pomiar temperaturowej zależności tempa relaksacji podłużnej (rysunek 8.14 a), związanej z oddziaływaniem mion-sieć, uwidacznia ostre maksimum $\simeq 42$ K, odzwierciedlające przejście do fazy uporządkowanej magnetycznie. W obszarze szybkich fluktuacji tempo relaksacji jest wprost proporcjonalne do czasu korelacji spinów $\tau \propto |T - T_c|^{-w}$, związanego ze zjawiskiem krytycznego spowolnienia fluktuacji. Skalowanie λ w pobliżu T_c (rysunek 8.14 b) pozwoliło na wyznaczyć wartość wykładnika krytycznego $w = 0.11(1)$, opisującego dynamikę spinów badanego układu.



Rysunek 8.14: a) Temperaturowa zależność tempa relaksacji podłużnej spinu mionów λ w ZF. b) Skalowanie λ dla $T > T_c$ pozwala wyznaczyć wartość wykładnika krytycznego w .

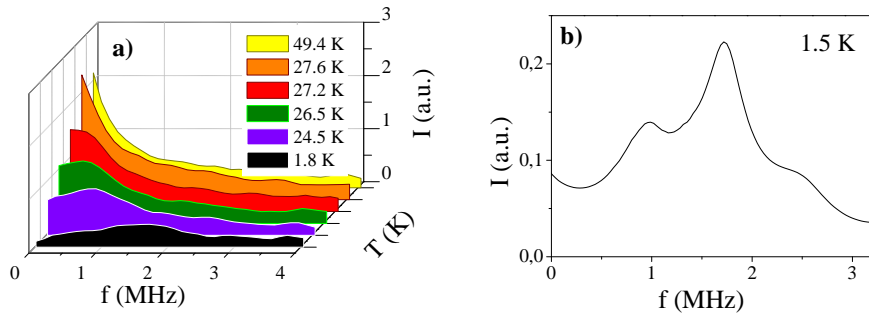
8.4 Cu3Mo3

Próbkę związku $\{(\text{dienH}_3)\text{Cu}_3^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$, o centrach magnetycznych związanych z atomami Cu^{II} ($S=1/2$) i Mo^{V} ($S=1/2$) badano na spektrometrze ARGUS (ISIS). Celem eksperymentu była charakteryzacja zachowania krytycznego owego związku, w pobliżu temperatury przejścia do fazy wykazującej dalekozasięgowe uporządkowanie momentów magnetycznych. Wykonano pomiary ZF w zakresie temperatur od 1.4 do 50 K, oraz w obecności pola $B_{TF} = 50$ G w zakresie temperatur od 27.6 do 49.4 K.



Rysunek 8.15: Relaksacja spinu mionów dla próbki Cu_3Mo_3 , w pobliżu przejścia do fazy uporządkowanej magnetycznie, dla $B_{ext} = 0$.

Rysunek 8.15 przedstawia wybrane krzywe $A(t)$ uzyskane w geometrii ZF. W temperaturze 27.6 K pojawiają się (dla $t < 4 \mu\text{s}$) oscylacje funkcji asymetrii, których częstość rośnie wraz z obniżaniem temperatury próbki. Wskazuje to, że w zakresie temperatur niższych niż 27.72 K, powstaje struktura magnetyczna o daleko-zasięgowym uporządkowaniu momentów magnetycznych miedzi i molibdenu. Oscylującą część funkcji $A(t)$ można w zakresie dla $t < 3 \mu\text{s}$, zadowalająco opisać wyrażeniem postaci 8.7, co pozwala wnioskować o obecność jednej, dominującej składowej sygnału częstości precesji spinu mionów. Przeprowadzona z pomocą dyskretnej transformaty Fouriera analiza sygnału $A(t)$ (rysunek 8.16 b) potwierdziła istnienie 1.5 K dominującej częstości precesji, której pozycja na skali częstości przesuwa się w lewo wraz ze wzrostem temperatury próbki (rysunek 8.16 a). Wskazuje to na obecność jednej charakterystycznej wielkości wewnętrznego pola magnetycznego \vec{B}_0 , działającego na miony usadowione w strukturze próbki.



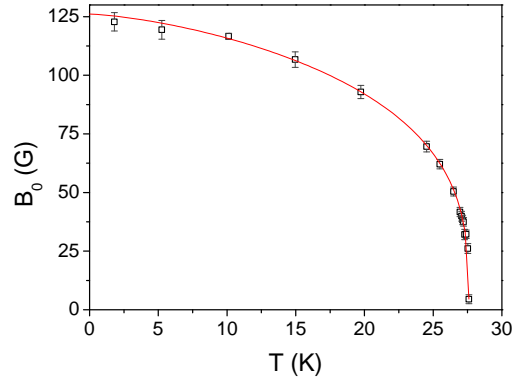
Rysunek 8.16: Dyskretna transformata Fouriera czasowej zależności asymetrii, zarejestrowanej w pomiarach ZF- μSR dla kilku temperatur próbki Cu3Mo3.

Podobnie jak to miało miejsce dla trzech wcześniej opisanych magnetyków, korzystając z parametrów dopasowania równania 8.7 do zmierzonych krzywych $A(t)$, wyznaczono punkty temperaturowej zależności lokalnego pola magnetycznego, oddziałującego na miony w strukturze Cu3Mo3 (rysunek 8.17). Wykładnik krytyczny β obliczono korzystając z dopasowania fenomenologicznej zależności 8.2, które na rysunku 8.17 przedstawiono w postaci ciągłej linii.

Najlepszą zgodność krzywej teoretycznej i danych doświadczalnych uzyskano dla następujących parametrów dopasowania: $\beta = 0.28(1)$, $\sigma = 1.4(2)$, $B(0) = 126.1(2)$ G, $T_c = 27.5(1)$ K.

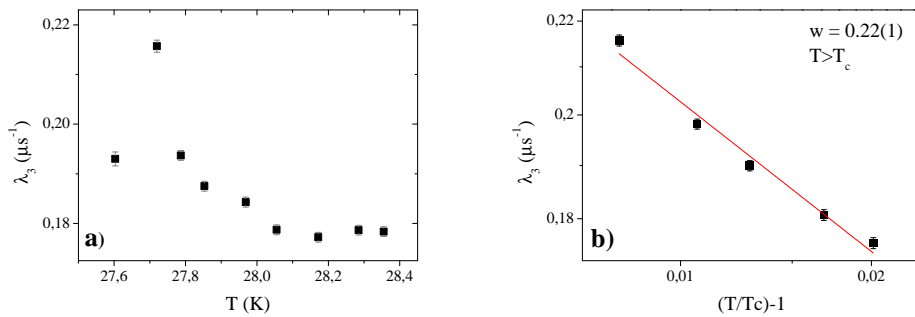
Dla zakresu temperatur próbki wyższych od T_c funkcja asymetrii może być opisana zależnością postaci

$$A(t) = A_{bg} + A_{rel} \exp(-\lambda_3 t), \quad (8.9)$$



Rysunek 8.17: Temperaturowa zależność lokalnego pola magnetycznego, wyznaczona w pomiarze ZF- μ SR dla Cu3Mo3. Ciągła linia ilustruje dopasowanie zależności 8.2.

gdzie λ_3 określa tempo relaksacji, a A_{rel} jej amplitudę. Rysunek 8.18 a przedstawia zależność tempa relaksacji asymetrii spinu mionów w zakresie temperatur $T > T_c$. Charakter przedstawionej zależności $\lambda_3(T)$ może wskazywać



Rysunek 8.18: a) Tempo relaksacji spinu mionów powyżej temperatury porządkowania dla Cu3Mo3; b) Wykres log-log tempa relaksacji spinu mionów w funkcji temperatury zredukowanej. Ciągła linia ilustruje dopasowanie relacji 6.12 służące wyznaczeniu wartości wykładnika krytycznego w .

na występowanie zmiennych fluktuacji wewnętrznego pola magnetycznego \vec{B}_0 w miejscach implantacji mionów, lub na proces dyfuzji samych mionów w strukturze próbki. Zgodnie z relacją 6.12, wiążącą dynamiczny wykładnik krytyczny w z tempem relaksacji podłużnej spinu mionów, wartość w będzie opisywał współczynnik nachylenia prostej, dopasowanej do przedstawionej na wykresie log-log, zależności $\lambda_3(\tau)$ (rysunek 8.18 b), gdzie τ jest tempera-

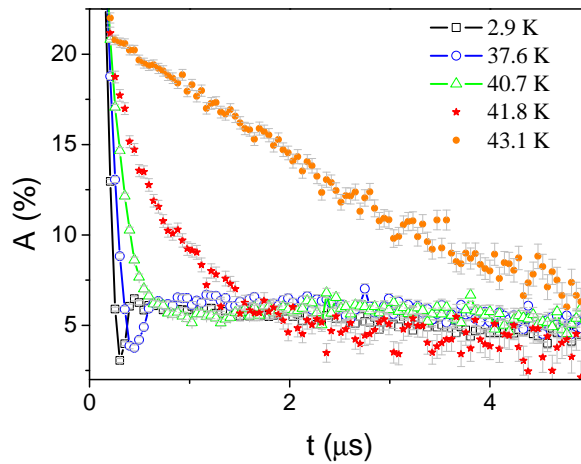
turą zredukowaną 6.2.

Wyznaczona tutaj wartości temperatury krytycznej jest bliska wartości $T_c = 28$ K wyznaczonej innymi metodami doświadczalnym [53]. Wartość wykładnika krytycznego β jest nieco wyższa od tej wyznaczonej w niniejszej pracy dla związku Cu4W4, i jest bliższa wartości 0.29 przewidywanej dla uporządkowanej w trzech wymiarach, chiralnej/niekolinarnej struktury magnetycznej [87]. Tezę tę wspiera także, wyznaczona na podstawie pomiarów w zerowym polu magnetycznym, wartość dynamicznego współczynnika krytycznego w , nieznacznie mniejsza od tej przewidzianej w modelu dla magnetyka o trójwymiarowej strukturze odchylonych momentów magnetycznych.

8.5 Cu3W2

Związek $\{\text{Cu}_3^{\text{II}}(\text{pirazyna})[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2\}$ był przedmiotem eksperymentu prowadzonego metodą μSR przy źródle ISIS na spektrometrze MuSR, w celu charakteryzacji jego zachowania krytycznego w pobliżu przejścia do fazy o daleko zasięgowym uporządkowaniu momentów magnetycznych miedzi i wolframu. W toku badań przeprowadzono pomiary mionowe w geometrii ZF oraz TF, w zakresie temperatur próbki z przedziału od 3 do 45 K (geometria ZF) oraz dla wartości $\vec{B}_{\text{TF}} = 50$ G i temperatury z przedziału od 41 do 50 K.

Wartość temperatury krytycznej ca. 41 K oszacowano na podstawie obser-



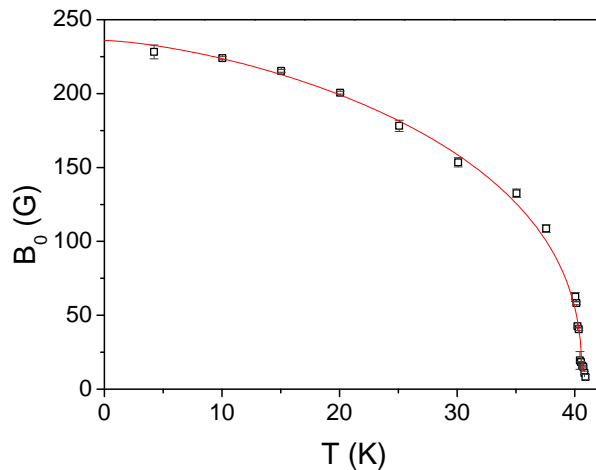
Rysunek 8.19: Wybrane krzywe funkcji asymetrii mionów w geometrii ZF, w zakresie $T < T_c$ (pełne symbole) i $T > T_c$ (puste symbole) dla Cu3W2.

wacji krzywych funkcji asymetrii $A(t)$ rejestrowanych w geometrii ZF dla różnych wartości temperatury próbki (rysunek 8.19).

Podobnie jak w przypadku uprzednio omawianych związków, tak i tutaj widoczne w zakresie $T < T_c$ oraz dla wartości $t < 2 \mu\text{s}$ oscylacje funkcji $A(t)$ są ewidencją obecności spontanicznych wewnętrznych pól magnetycz-

nych związanych z uporządkowaną strukturą momentów magnetycznych badanej substancji. Fourierowska analiza owych krzywych pozwoliła dostrzec w temperaturze 3 K jedną dość szeroką składową widma częstości sygnału asymetrii, której maksimum amplitudy przypada dla wartości ca. 4.2 MHz i maleje w kierunku zera wraz ze wzrostem temperatury próbki.

Oscylującą część funkcji $A(t)$ można opisać przy pomocy funkcji postaci 8.7. W oparciu o wyznaczone w wyniku takiego dopasowania wartości częstości precesji spinu mionów wyznaczono następnie temperaturę zależność lokalnego spontanicznego pola magnetycznego \vec{B}_0 oddziałującego na miony implantowane w strukturze Cu3W2. W tym celu dopasowano w zakresie 0-3 μs wspomnianą już wcześniej funkcję postaci 8.2, uzyskując najlepszą zgodność dopasowania dla następujących wartości parametrów: $\beta = 0.38(2)$, $\sigma = 1.46(1)$, $B_0 = 236.0(5)$ G $T_c = 40.76(4)$ K. Wyznaczona tutaj wartości temperatury krytycznej jest około 2 K niższa od wartości wyznaczonej innymi metodami doświadczalnym [94]. Wartość wykładnika krytycznego β pozostaje bliska wartości przewidywanej dla modelu 3D HSB [41, 87].

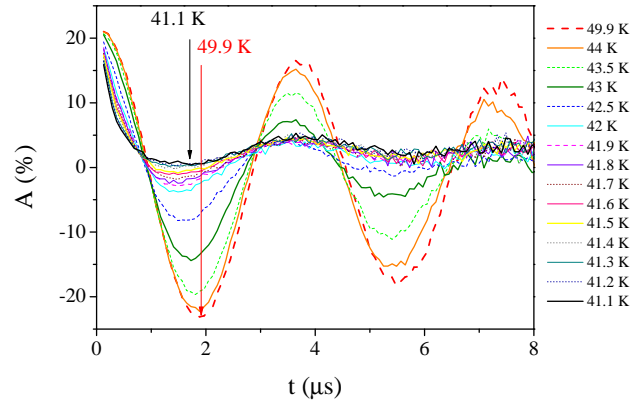


Rysunek 8.20: Temperaturowa zależność lokalnego pola magnetycznego wyznaczona metodą ZF- μ SR dla próbki Cu3W2.

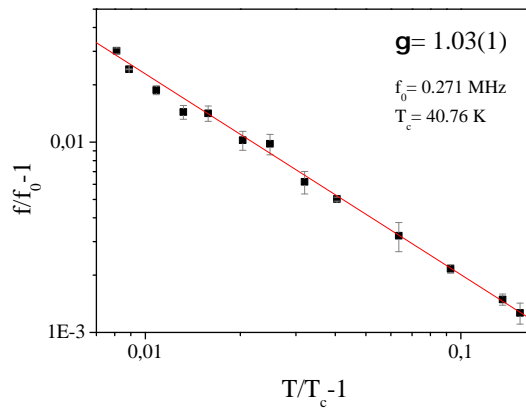
W celu uzyskania informacji o wykładniku krytycznym γ , rozpoczęto serię pomiarów w polu $B_{TF} = 20$ G, dla temperatur próbki z przedziału od 41 do 50 K.

Obserwowano przesunięcie częstości rotacji spinu mionów w polu \vec{B}_{TF} , związane ze zmianą dynamiki fluktuacji magnetycznych w pobliżu temperatury krytycznej (rysunek 8.21).

Przesunięcie obserwowanej częstości rotacji spinu mionów względem wartości odpowiadającej wielkości przykładanego pola \vec{B}_{TF} znajduje swoje odzwierciedlenie w wartości wykładnika krytycznego γ (rozdział 6.3). Wyzna-



Rysunek 8.21: Temperaturowa zależność częstości precesji spinu mionów w geometrii TF dla próbki Cu₃W₂. Przesunięcie częstości precesji spinu mionów w polu $B_{TF} = 20$ G związane jest ze zmianami dynamiki fluktuacji spinów próbki w pobliżu przejścia fazowego.



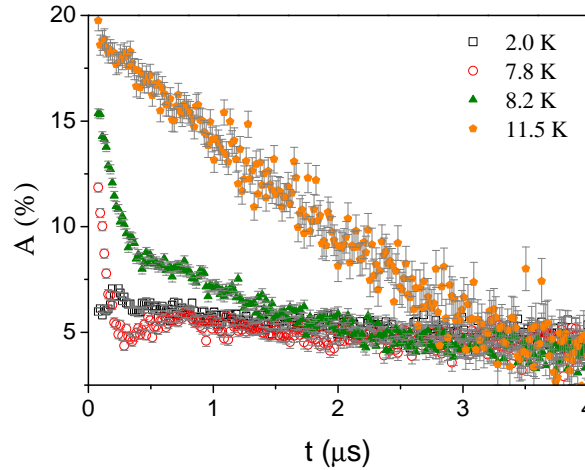
Rysunek 8.22: Skalowanie częstości rotacji spinu mionów dla Cu₃W₂ w poprzecznym polu magnetycznym $B_{TF} = 20$ G. Nachylenie dopasowanej linii odpowiada wartości wykładnika krytycznego γ .

czona dla Cu₃W₂ wartość $\gamma = 1.03(1)$ (rysunek 8.22) jest znacznie mniejsza od tej przewidywanej dla modelu trójwymiarowego ferromagnetyka Heisenberga ($\gamma = 1.396$ [87]) i lokuje się bliżej wartości wiązanych z 2-wymiarowymi strukturami o odchylonych momentach magnetycznych lub modelem średniego pola, dla których wartości γ wynoszą odpowiednio 1.07 i 1 [87, 41]. Teza o istnieniu niekolinearnej struktury momentów magnetycznych Cu₃W₂, jest trudna do sprawdzenia wobec braku jednoznacznie określonej struktury

krystalicznej tego związku i możliwości wykonania pomiarów własności magnetycznych dla monokryształu.

8.6 Fe2Nb

Na Rysunku 8.23 przedstawiono kilka widm uzyskanych dla próbki Fe2Nb podczas pomiarów techniką ZF- μ SR. Charakterystyczne oscylacje funkcji



Rysunek 8.23: Ewolucja asymetrii dla kilku temperatur poniżej (pełne punkty) i powyżej (puste symbole) przejścia do fazy uporządkowanej magnetycznie, zarejestrowana dla próbki Fe2Nb w pomiarze mionowym ZF.

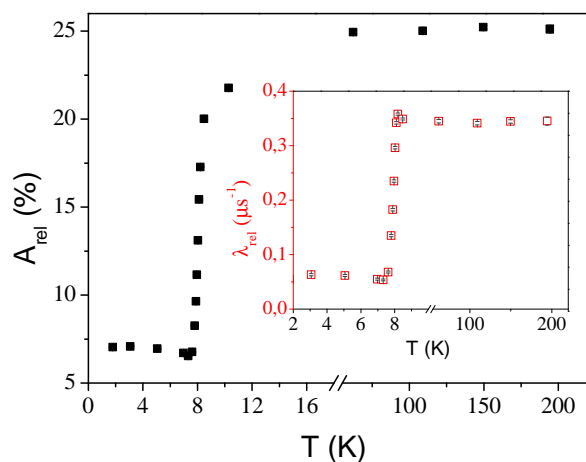
asymetrii są widoczne dla wartości czasu obserwacji poniżej $1 \mu\text{s}$ oraz dla temperatur próbki mniejszych od $8,2 \text{ K}$. Oscylacje funkcji $A(t)$ potwierdzają obecność pseudo statycznych pól magnetycznych w pozycjach zajmowanych przez miony w strukturze próbki, wskazując na daleko zasięgowe uporządkowanie momentów magnetycznych próbki.

W celu wyznaczenia temperatury przejścia zbadano zachowanie relaksującej składowej asymetrii, dopasowując do danych doświadczalnych zależność $A(t) = A_{rel} \exp(-\lambda_{rel}t)$, dla $0 \leq t \leq 31 \mu\text{s}$ (rysunek 8.24). Można zauważyć gwałtowny spadek amplitudy A_{rel} oraz szybkości relaksacji λ_{rel} tuż poniżej 8 K . Fourierowska analiza zarejestrowanych przebiegów $A(t)$ pozwoliła na wyróżnienie kilku dominujących składowych sygnału pomiarowego w domenie częstotliwości (rysunek 8.25).

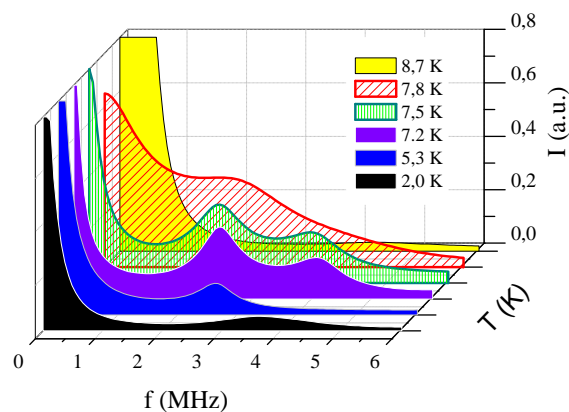
Dla jednej z tych składowych możliwe było wykonanie dopasowania funkcji teoretycznej w całym zakresie mierzonych temperatur próbki. W zakresie temperatur od 2 do 8 K oraz czasów $t < 10 \mu\text{s}$, do zmierzonych w zerowym polu magnetycznym funkcji asymetrii (rysunek 8.23) dopasowano równanie

$$A(t) = A_{bg} + A_{rel} \left(\frac{1}{3} \exp(-\lambda_1 t) + \frac{2}{3} \exp(-\lambda_2 t) \cos(\gamma_\mu B t + \varphi) \right), \quad (8.10)$$

gdzie A_{bg} - tło asymetrii o stałej wartości, A_{rel} - relaksująca składowa $A(t)$



Rysunek 8.24: Zachowanie relaksującej składowej asymetrii w pobliżu przejścia do fazy uporządkowanej dla próbki Fe2Nb, widoczne w pomiarze ZF. Spadek wartości A_{rel} świadczy o porządkowaniu momentów magnetycznych próbki poniżej 8 K.



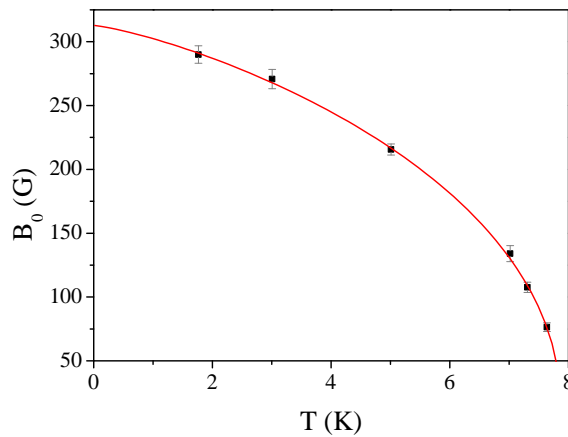
Rysunek 8.25: Fragment widma częstości sygnału asymetrii dla próbki Fe2Nb zarejestrowany w pomiarze ZF dla kilku wartości temperatury. Widocznych jest kilka wyróżnionych składowych widma.

(odpowiedź próbki), λ_1 , λ_2 - szybkości depolaryzacji spinów implantowanych mionów, γ_μ - stosunek żyromagnetyczny mionu (Tabela 1.1), B - amplituda lokalnego pola magnetycznego w pozycjach zajmowanych przez mion w strukturze próbki. W zakresie temperatur wyższych od T_c funkcja asymetrii posiada jedną składową relaksacyjną, a rejestrowane w tym zakresie temperatur dane eksperymentalne można opisać funkcją postaci

$$A(t) = A_{bg} + A_{rel} \exp(-\lambda_3 t) , \quad (8.11)$$

gdzie λ_3 określa tempo relaksacji, a A_{rel} jej amplitudę.

Rysunek 8.26 przedstawia temperaturową zależność lokalnego pola magnetycznego w pozycji zajmowanej przez mion w strukturze badanej substancji. W celu wyznaczenia wykładnika krytycznego β , do danych doświadczalnych dopasowano zależność 8.2

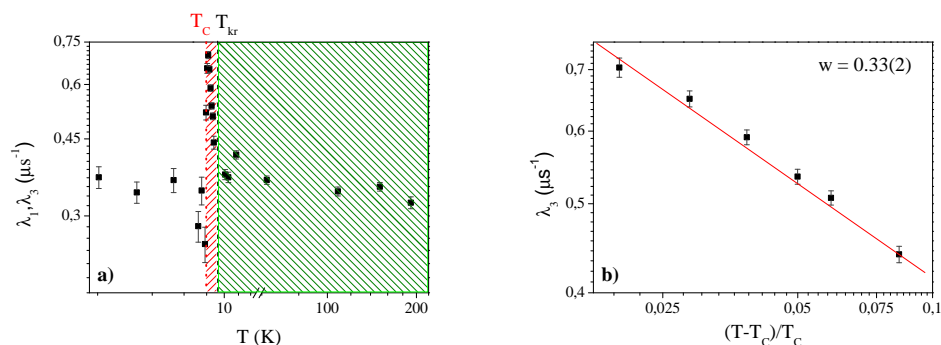


Rysunek 8.26: Temperaturowa zależność lokalnego pola magnetycznego w miejscu implantacji mionu dla próbki Fe2Nb.

Najlepsza zgodność danych doświadczalnych i krzywej teoretycznej uzyskano dla następujących wartości parametrów: $B(0) = 313(11)$ G, $T_c = 7,81(7)$ K, $\sigma = 1,27(1)$, $\beta = 0,43(1)$. Wyznaczona tutaj wartość wykładnika β jest bliska wartości $\beta = 0,37$, oczekiwanej w przypadku modelu trójwymiarowego magnetyka Heisenberga (3D HSB) [41, 21].

Rysunek 8.27a przedstawia zależność parametrów λ_1 (dla wartości $T < T_c$ i λ_3 ($T > T_c$) od temperatury próbki. Temperaturowa ewolucja λ_3 ma charakter eksponencjalny co może wskazywać na występowanie dynamicznych fluktuacji lokalnego pola magnetycznego w miejscach implantacji mionów [13]. Związane z tym procesem tempo relaksacji można opisać wyrażeniem $\lambda_3 \sim (\Delta B_{loc})^2 \tau$, gdzie ΔB_{loc} jest wariancją lokalnego pola magnetycznego, a τ jest czasem korelacji [59]. Inną przyczyną obserwowanego zachowania mogłaby być dyfuzja mionów w próbce. Odpowiedzi na pytanie który ze wspomnianych mechanizmów tutaj zachodzi mogłyby dać wyniki pomiarów w geometrii LF dla wartości $B_{ext} > 0$. Niestety takimi wynikami nie dysponujemy w chwili obecnej.

Można wyróżnić dwa obszary wartości λ_3 na prawo od maksimum tempa



Rysunek 8.27: a) Tempa relaksacji spinu mionów poniżej (λ_1) i powyżej (λ_3) temperatury porządkowania momentów magnetycznych (T_c) dla próbki Fe2Nb. Widoczne są dwa obszary wartości λ_3 związane odpowiednio ze słabą ($T_c < T < T_{kr}$) lub silną ($T > T_{kr}$) dynamiką momentów magnetycznych; b) Zależność λ_3 od temperatury zredukowanej w skali podwójnie logarytmicznej. Na podstawie dopasowania reprezentowanego na wykresie linią ciągłą wyznaczono wartość wykładnika $w = 0.33(2)$.

relaksacji widocznego w pobliżu temperatury przejścia fazowego (rysunek 8.27 a). Dla wartości temperatury z przedziału $T_c < T < T_{kr}$ punkty położone na prawym zboczach piku odpowiadają słabej dynamice (wysokim wartościom τ), podczas gdy te widoczne w przedziale $T > T_{kr}$ odpowiadają silnej dynamice (małym wartościom τ). Wartość T_{kr} oszacowano na poziomie 9 K. Wartości λ_3 związane z obszarem słabej dynamiki wykorzystano w celu określenia wartości dynamicznego wykładnika krytycznego w (rysunek 8.27 b), który charakteryzuje krytyczne zachowanie czasów korelacji $\tau \approx |T - T_c|^{-w}$ w pobliżu punktu przejścia fazowego. Wyznaczona wartość wykładnika $w = 0.33(2)$ jest zgodna z przewidywaniami modelu trójwymiarowego magnetyka Heisenberga o antyferromagnetycznym sprzężeniu momentów ($w_H = 0.328$) [87]. Można powiedzieć, że w zakresie temperatur $T < T_c$ istnieje faza o ferrimagnetycznym, dalekozasięgowym uporządkowaniu momentów magnetycznych Fe^{II} i Nb^{IV} , co pozostaje w zgodności z wynikami opublikowanymi w [80].

Rozdział 9

Podsumowanie wyników

W niniejszej pracy, przedstawiono wyniki systematycznych badań zachowania krytycznego układów magnetycznych o strukturze molekularnej, posiadających dobrze zlokalizowane momenty magnetyczne. Badane substancje objęły rodzinę związków o budowie opartej o kompleksy $[M(\text{CN})_8]^{3-/4-}$ ($M = \text{W}, \text{Mo}, \text{Nb}$) i $[M'(\text{L})]^{n+}$ ($M' = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Fe}$), zdolnych do tworzenia rozległych sieci koordynacyjnych, o zero-, jedno-, dwu- lub trójwymiarowej strukturze przestrzennej. Pomiary metodą rotacji/relaksacji spinu mionów, przeprowadzono dla sześciu różnych związków (rozdział 7.1), łącząc trzy typy pomiarów μSR : precesji w zerowym polu (ZF), relaksacji podłużnej (LF) oraz przesunięcia częstości w poprzecznym polu (TF). Analiza danych uzyskanych w toku ośmiu eksperymentów μSR , pozwoliła na wyznaczenie wartości temperatur magnetycznych przejść fazowych oraz wykładników krytycznych β , γ , w , użytych następnie w celu przypisania badanych magnetyków do określonych klas uniwersalności. W przypadku związków Cu_4W_4 , Cu_7W_4 , Mn_2Nb i Fe_2Nb wyniki mionowe były cennym uzupełnieniem informacji dotyczących uporządkowania momentów magnetycznych i natury obserwowanych przejść fazowych, uzyskanych innymi metodami eksperymentalnymi. Umożliwiło to szerszą dyskusję własności i zachowania krytycznego tych związków, przedstawione w szeregu opublikowanych prac [88, 27, 96, 77, 52, 78].

Szczególnie owocne okazało się zastosowanie techniki mionowej w odniesieniu do nisko-wymiarowego magnetyka Cu_4W_4 . Wyznaczona wartość wykładnika β , w połączeniu z wykładnikami krytycznymi pochodzącymi z pomiarów ciepła właściwego, namagnesowania w polu oraz podatności magnetycznej, pozwalają wnioskować o rzadko spotykanej, topologicznej naturze, typu Berezinski-Kosterlitz-Thouless [55, 54] tego przejścia fazowego. W przypadku tego związku metoda μSR pozwoliła na bezpośrednią obserwację, indukowanego zewnętrznym polem magnetycznym, złożonego procesu reorientacji spinów (typu spin-flop i spin-flip) [88]. Wedle naszej wiedzy jest to pierwszy przykład obserwacji przejścia metamagnetycznego z wykorzystaniem metody precesji spinu mionów.

Dodatek A

Inne odmiany metody μ SR

Do tego miejsca, w niniejszej monografii skupiono się na przedstawieniu dwóch odmian metody μ SR. Mianowicie, tzw. geometrii poprzecznego (TF) i podłużnego (LF) pola (rozdział 4.1). Przeważająca większość badań, wykorzystujących metodę rotacji, relaksacji spinu mionów, prowadzona jest w ten właśnie sposób. Jednak warto pamiętać także o innych odmianach techniki μ SR, np. *radio-frequency μ SR spectroscopy* (RF- μ SR) czy *avoided level crossing spectroscopy* (ALC- μ SR), których zastosowanie może być cenne w określonych przypadkach. Podczas gdy pomiary mionowe w geometrii poprzecznego i podłużnego pola magnetycznego, przebiegają w domenie czasu, to techniki RF- μ SR i ALC- μ SR umożliwiają pomiary w domenie energii.

Poddanie badanej substancji działaniu pola elektromagnetycznego o częstotliwości radiowej (RF), powszechne w przypadku metody NMR, jest niezmiernie rzadko praktykowane w przypadku spektroskopii mionów. Pierwszy eksperyment RF- μ SR datuje się na rok 1958 [23]. Jednak rozwój tej odmiany techniki mionowej przebiegał wolno, prawdopodobnie ze względu na brak odpowiednio intensywnych, impulsowych źródeł mionów w owym czasie. W przypadku tej techniki, rozważa się czasową ewolucję funkcji polaryzacji $P_\alpha(t)$ w obecności działających jednocześnie, statycznego pola magnetycznego \vec{B}_{ext} i zmiennego pola magnetycznego, o częstotliwości radiowej. Szczegółowe omówienie tej odmiany metody μ SR można znaleźć w monografii [99].

Poniższe uzupełnienie zawiera krótki opis techniki ALC- μ SR.

A.1 ALC- μ SR

Jednym z podstawowych zadań, prowadzonych w skali mikroskopowej badań układów fizycznych, jest wyznaczenie poziomów energetycznych. Metody oparte o pomiary lokalnych własności (ang. *local probe techniques*) bazują na obserwacji odpowiedzi badanego układu na wpływ zewnętrznego pola magnetycznego, dla którego określonych wartości wymuszany jest rezonans po-

ziomów energetycznych próbki. Takie techniki znane są pod nazwą ALC²⁶.

Spektroskopię ALC- μ SR zaproponował w 1984 roku Abragam [2] jako metodę pomiaru m. in. rozszczepienia poziomów energetycznych w solach paramagnetycznych, z wykorzystaniem mionów.

Antymiony (μ^+) o polaryzacji sięgającej 100% są implantowane w materii próbki. Zasadniczo, przyłożenie dostatecznie silnego, zewnętrznego pola magnetycznego ($B_{ext} \gg B_0$) równoległe do kierunku wektora polaryzacji spinu wiązki mionów, nie spowoduje depolaryzacji spinu tych mionów. Jeśli jednak rozszczepienie Zeemana poziomów energetycznych mionu w polu \vec{B}_{ext} będzie się pokrywało np. z sumą rozszczepienia Zeemana i kwadrupolowego atomów próbki, wówczas może dojść do obrócenia spinów mionu i jądra atomu próbki, co z kolei spowoduje mierzalną depolaryzację spinu mionów. Zasadniczo, depolaryzacja spinu mionów na skutek wspomnianego, rezonansowego procesu przeskoków spinów w wysokim polu \vec{B}_{ext} będzie porównywalna z depolaryzacją spinu mionów w zerowym polu. Warunek rezonansowy w domenie częstotliwości można wyrazić w postaci

$$\omega_Z^\mu \simeq \omega_q \quad (\text{A.1})$$

,gdzie ω_Z^μ jest częstością Larmora mionu w polu \vec{B}_{ext} , a ω_q odpowiada różnicy energii jądrowych kwadrupolowych poziomów energetycznych pomnożonych przez $1/\hbar$. W skali pola magnetycznego warunek ten odpowiada polu rezonansowemu o wartości

$$B_{rez} \simeq \frac{\omega_q}{\gamma_\mu} \quad (\text{A.2})$$

Polaryzacja spinu mionów będzie się zmieniała wraz ze zmianami przykładanego pola \vec{B}_{ext} , a sam rezonans będzie widoczny w postaci minimum rejestrowanej krzywej polaryzacji.

Spektroskopia ALC- μ SR może być wykorzystywana do badań różnych układów, jeśli tylko możliwe jest dopasowanie energii przejść Zeemana mionu μ^+ lub Mu , do struktury poziomów energetycznych spinów badanej materii, związanej np. z elektrycznym oddziaływaniem kwadrupolowym [56] lub nadsubtelnym jądrowych momentów magnetycznych [48]. Obecnie jest często stosowana jako narzędzie analityczne do badania oddziaływania pierwiastków chemicznych z ich otoczeniem, dynamiki spinów w układach magnetycznych, badania miejsc lokalizacji implantowanych mionów w strukturze badanej substancji. Metoda ALC może być stosowana zarówno w oparciu o impulsowe jak i pseudociągłe źródła mionów. Spektrometr **HiFi**, oferujący możliwość pomiarów w polach magnetycznych \vec{B}_{ext} o wartości do 5 T, dostępny przy źródle ISIS, szczególnie dobrze nadaje się do badań metodą ALC.

²⁶W literaturze przedmiotu używane są także nazwy *Level Crossing Resonance (LCR)* [71] lub *Avoided Level Crossing Resonance (ALCR)* [19]

Spis rysunków

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | Czas życia i masa wybranych cząstek elementarnych. | 6 |
| 1.2 | Generacja i rozpad spolaryzowanych mionów. | 9 |
| 1.3 | Asymetria rozpadu i widmo energii cząstek generowanych w rozpadzie mionów. | 10 |
| 1.4 | Rozkład kątowy pozytonów w rozpadzie μ^+ | 11 |
| 2.1 | Rozpad $\pi^+ \rightarrow \mu^+$ | 15 |
| 2.2 | Struktura czasowa dwóch rodzajów wiązek mionów. | 16 |
| 2.3 | Miony powierzchniowe. | 18 |
| 2.4 | Miony generowane w kanale rozpadu. | 19 |
| 2.5 | Dwuwymiarowy rozkład wektora \vec{S}_μ mionów generowanych w kanale rozpadu. | 20 |
| 2.6 | Ośrodki badawcze dysponujące intensywnymi źródłami mionów. | 22 |
| 2.7 | Struktura czasowa wiązek spolaryzowanych mionów dostępnych w ośrodkach badawczych. | 25 |
| 3.1 | Mechanizmy depolaryzacji i utraty energii μ^+ w ciele stałym. | 28 |
| 3.2 | Podstawowe stany mionów w ciele stałym. | 30 |
| 4.1 | Koncepcja prowadzenia eksperymentu metodą μ SR. | 36 |
| 4.2 | Eksperyment μ SR przy użyciu jednego detektora pozytonów. | 38 |
| 4.3 | Najczęściej stosowane geometrie eksperymentów metodą μ SR. | 41 |
| 4.4 | Symulacja funkcji polaryzacji spinu mionów w przypadku geometrii TF. | 45 |
| 4.5 | Symulacja funkcji Kubo-Toyabe dla eksperymentu w zerowym polu. | 46 |
| 4.6 | Wpływ zewnętrznego pola \vec{B}_{ext} na kształt funkcji Kubo-Toyabe dla eksperymentu w geometrii LF. | 48 |
| 4.7 | Wpływ częstości przeskoków mionu na kształt funkcji relaksacji dla eksperymentu w geometrii LF. | 48 |
| 4.8 | Przedziały czasów korelacji momentów magnetycznych dostępnych wybranym metodom doświadczalnym. | 49 |

| | | |
|------|---|-----|
| 5.1 | Lokalne pole magnetyczne \vec{B}_{loc} obecne w miejscu lokalizacji mionu. | 53 |
| 5.2 | Zachowanie amplitud funkcji repolaryzacji spinu mionów w geometrii TF i LF. | 54 |
| 5.3 | Prosta reprezentacja wkładów do pola dipolowego w nasyconym magnetyku. | 60 |
| 7.1 | Struktury ligandów obecnych w badanych magnetykach molekularnych. | 83 |
| 7.2 | Struktura krystaliczna związku Cu4W4. | 84 |
| 7.3 | Struktura krystaliczna związku Cu7W4. | 85 |
| 7.4 | Struktura krystaliczna związku Mn2Nb. | 86 |
| 7.5 | Model struktury związku Cu3W2. | 87 |
| 7.6 | Struktura krystaliczna związku Fe2Nb. | 88 |
| 8.1 | Krzywe $A(t)$ dla związku Cu4W4 w pomiarze ZF. | 90 |
| 8.2 | Transformata Fouriera sygnału asymetrii, w geometrii ZF, dla związku Cu4W4. | 91 |
| 8.3 | Temperaturowa zależność lokalnych pól magnetycznych dla związku Cu4W4. | 91 |
| 8.4 | Temperaturowe zależności nieoscylującej składowej asymetrii oraz szybkości relaksacji dla związku Cu4W4. | 92 |
| 8.5 | Spin-flip obserwowany dla związku Cu4W4 w pomiarze LF- μ SR. | 94 |
| 8.6 | Krzywe $A(t)$ dla związku Cu7W4 w pomiarze ZF. | 95 |
| 8.7 | Widma częstości precesji spinu mionów dla związku Cu7W4. | 96 |
| 8.8 | Temperaturowa zależność lokalnego pola magnetycznego dla związku Cu7W4. | 96 |
| 8.9 | Temperaturowa zależność nieoscylującej składowej asymetrii Cu7W4. | 97 |
| 8.10 | Funkcja $P_z(t)$ zarejestrowana dla związku Mn2Nb w 5 i 41,5 K. | 98 |
| 8.11 | Krzywe $A(t)$ dla związku Mn2Nb w pomiarze ZF. | 99 |
| 8.12 | Składowe widma częstości precesji spinu mionów w temperaturze 20.18 K dla związku Mn2Nb. | 99 |
| 8.13 | Temperaturowa zależność lokalnych pól magnetycznych dla związku Mn2Nb. | 100 |
| 8.14 | a) Temperaturowa zależność tempa relaksacji podłużnej spinu mionów λ w ZF. b) Skalowanie λ dla $T > T_c$ pozwala wyznaczyć wartość wykładnika krytycznego w | 101 |
| 8.15 | Funkcje asymetrii zarejestrowane metodą ZF- μ SR dla próbki Cu3Mo3 | 101 |
| 8.16 | Widmo częstości funkcji $A(t)$ dla kilku temperatur próbki Cu3Mo3 | 102 |
| 8.17 | Zależność wewnętrznego pola magnetycznego od temperatury dla Cu3Mo3 | 103 |

| | | |
|------|---|-----|
| 8.18 | Tempo relaksacji funkcji $A(t)$ oraz zależność tego tempa od temperatury zredukowanej na wykresie log-log dla Cu_3Mo_3 . . . | 103 |
| 8.19 | Ewolucja funkcji asymetrii próbki Cu_3W_2 , dla wybranych wartości temperatury | 104 |
| 8.20 | Temperaturowa zależność lokalnego pola magnetycznego obserwowanego dla Cu_3W_2 | 105 |
| 8.21 | Temperaturowa zależność częstości precesji spinu mionów w geometrii TF dla próbki Cu_3W_2 | 106 |
| 8.22 | Skalowanie częstości rotacji spinu mionów dla Cu_3W_2 w polu $B_{TF} = 20 \text{ G}$ | 106 |
| 8.23 | Funkcja $A(t)$ w pobliżu przejścia do fazy uporządkowanej magnetycznie dla próbki Fe_2Nb | 108 |
| 8.24 | Zachowanie relaksującej składowej asymetrii w pobliżu przejścia do fazy uporządkowanej magnetycznie dla próbki Fe_2Nb | 109 |
| 8.25 | Widmo częstości sygnału asymetrii zarejestrowanego w pomiarze ZF dla próbki Fe_2Nb | 109 |
| 8.26 | Temperaturowa zależność lokalnego pola magnetycznego dla próbki Fe_2Nb | 110 |
| 8.27 | a) Temperaturowa zależność tempa relaksacji spinu mionów dla próbki Fe_2Nb powyżej i poniżej T_c ; b) Zależność szybkości relaksacji spinu mionów od temperatury zredukowanej powyżej T_c | 111 |

Spis tablic

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | Podstawowe własności mionu [9],[75] | 6 |
| 2.1 | Spektrometry μ SR dostępne przy źródle S μ S. | 22 |
| 2.2 | Spektrometry μ SR dostępne przy źródle ISIS. | 23 |
| 2.3 | Spektrometry μ SR dostępne przy źródle MLF,J-PARC. | 24 |
| 2.4 | Podstawowe parametry wiązek mionów dostępnych przy źródle CMMS, TRUIMF. | 24 |
| 6.1 | Wartości statycznych wykładników krytycznych dla wybranych klas uniwersalności. | 72 |
| 6.2 | Wartości teoretyczne dynamicznego wykładnika krytycznego z | 73 |

Bibliografia

- [1] A. Abragam. *International Series of Monographs on Physics 32*. Oxford University Press, USA, 1983.
- [2] A. Abragam. Résonance magnétique - spectrométrie par croisements de niveaux en physique du muon. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 299:95, 1984.
- [3] V. R. Akylas and P. Vogel. Cascade depolarization of the negative muons. *Hyperfine Interactions*, 3:77, 1977.
- [4] L. W. Alvarez. Search for hidden chambers in the pyramids. *Science*, 167:832, 1970.
- [5] A. Amato. Heavy-fermion systems studied by μ sr technique. *Reviews of Modern Physics*, 69:1119, 1997.
- [6] M Bałanda, R. Pełka, T. Wasiutyński, M. Rams, Y. Nakazawa, Y. Miyazaki, M. Sorai, R. Podgajny, T. Korzeniak, and B. Sieklucka. Magnetic ordering in the double-layered molecular magnet Cu(tetren)[W(CN)₈]: single-crystal study. *Physical Review B*, 78:174409, 2008.
- [7] A. Badertscher, P.O. Egan, M. Gladisch, M. Greene, V.W. Hughes, F.G. Marian, D.C. Lu, G. Putlitz, M.W. Ritter, G. Sanders, P.A. Souder, and R. Werbeck. Development of „subsurface” positive muon beam at lampf. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 238:200, 1985.
- [8] J. Bailey, K. Borer, F. Combley, H. Drumm, F. Krienen, F. Lange, E. Picasso, W. von Ruden, F. J. M. Farley, J. H. Field, W. Flegel, and P. M. Hattersley. Measurements of relativistic time dilatation for positive and negative muons in a circular orbit. *Nature*, 268:301, 1977.
- [9] J. et al. Beringer. Review of particle physics. *Phys. Rev. D*, 86:010001, 2012.
- [10] S. J. Blundell. *Muon-Spin Rotation Studies of Molecule-Based Magnets*, pages 235–256. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

- [11] S. J Blundell, P. A Pattenden, F. L Pratt, R. M Valladares, T Sugano, and W Hayes. μ +SR of the organic ferromagnet p-npnn: Diamagnetic and paramagnetic states. *Europhysics Letters*, 31:573, 1995.
- [12] S. J. Blundell, F. L. Pratt, T. Lancaster, I. M. Marshall, C. A. Steer, S. L. Heath, J. F. Létard, T. Sugano, D. Mihailovic, and A. Omerzu. μ sr studies of organic and molecular magnets. *Polyhedron*, 22:1973, 2003.
- [13] S.J. Blundell. Spin-polarized muons in condensed matter physics. *Contemporary Physics*, 40:175, 1999.
- [14] S.J Blundell, A. Husmann, Th. Jestadt, F.L Pratt, I.M Marshall, B.W Lovett, M Kurmoo, T Sugano, and W Hayes. Muon studies of molecular magnetism. *Physica B: Condensed Matter*, 289:115, 2000.
- [15] S.J. Blundell, P.A. Pattenden, R.M. Valladares, F.L. Pratt, T. Sugano, and W. Hayes. Observation of a magnetic transition in para-pyridyl nitronyl nitroxide using zero-field μ sr. *Solid State Communications*, 92:569, 1994.
- [16] S.J. Blundell, F.L. Pratt, C.A. Steer, I.M. Marshall, and J-F. Létard. A μ sr study of the spin-crossover. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65:25 – 28, 2004.
- [17] S. Bramwell and P. Holdsworth. Magnetization and universal sub-critical behaviour in two-dimensional XY magnets. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 5:L53, 1999.
- [18] J. Brewer, K. Crowe, F. Gygax, and A. Schenck. Positive muons and muonium in matter. In V. Hughes and C. Wu, editors, *Muon Physics.*, volume 3. Academic Press, Inc., New York, 1975.
- [19] J. H. Brewer. Problems and opportunities: The early history of μ sr. *Physics Procedia*, 30:2, 2012. <ce:title>12th International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance (ÎLSR2011)</ce:title>.
- [20] R. Brown, U. Camerini, P. H. Fowler, H. Muirhead, C. F. Powell, and D. M. Ritson. Observations with electron-sensitive plates exposed to cosmic radiation. *Nature*, 163:47, 1949.
- [21] Massimo Campostrini, Martin Hasenbusch, Andrea Pelissetto, Paolo Rossi, and Ettore Vicari. Critical exponents and equation of state of the three-dimensional heisenberg universality class. *Phys. Rev. B*, 65:144520, 2002.

- [22] T. L. Chow. *Mathematical Methods for Physicists: A Concise Introduction*. Cambridge University Press, July 2000.
- [23] T. Coffin, R. L. Garwin, S. Penman, L. M. Lederman, and A. M. Sachs. Magnetic moment of the free muon. *Phys. Rev.*, 109:973, 1958.
- [24] M. F. Collins. *Magnetic Critical Scattering*. Oxford University Press, New York, May 1989.
- [25] D. A. Cottingham, W. M. Greenwood and W. N. Cottingham. *Introduction to the Standard Model of Particle Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, January 1999.
- [26] S. F. J. Cox. Implanted muon studies in condensed matter science. *Journal of Physics C*, 20:3187, 1987.
- [27] M. Czapla, R. Pełka, P. M. Zieliński, A. Budziak, M. Bałanda, M. Makarewicz, A. Pacyna, T. Wasiutyński, Y. Miyazaki, Y. Nakazawa, A. Inaba, M. Sorai, F. L. Pratt, R. Podgajny, T. Korzeniak, and B. Sieklucka. Critical behavior of two molecular magnets probed by complementary experiments. *Physical Review B*, 82:094446, 2010.
- [28] P. Dalmas de Réotier, A. Yaouanc, and E. Frey. Wave-vector region probed by zero-field muon-spin-relaxation measurements in paramagnets near the curie temperature. *Phys. Rev. B*, 50:3033, 1994.
- [29] S. Estreicher and P. F. Meier. Hyperfine fields at impurities in ferromagnetic metals. *Phys. Rev. B*, 25:297, 1982.
- [30] Agafonova et al. Observation of a first ν_τ candidate event in the opera experiment in the cngs beam. *Physics Letters B*, 691:138, 2010.
- [31] Caso C. et al. The 1998 review of particle physics. *The European Physical Journal*, C3:1, 1998.
- [32] M. Fitta, R. Pełka, M. Bałanda, M. Czapla, M. Mihalik, M. Pinkowicz, B. Sieklucka, T. Wasiutyński, and M. Zentkova. Magnetocaloric effect in a Mn_2 – Pyridazine – $[\text{Nb}(\text{CN})_8]$ molecular magnetic sponge. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 2012.
- [33] G. W. Ford and C. J. Mullin. Scattering of polarized dirac particles on electrons. *Physical Review*, 108:477, 1957.
- [34] Y. et al Fukuda. Measurements of the solar neutrino flux from superkamiokande's first 300 days. *Physical Review Letters*, 81:1158, 1998.
- [35] Lattes C. M. G., Occhialini G. P. S., and Powell C. F. Observations on the tracks of slow mesons in photographic emulsions*. *Nature*, 160:453, 1947.

- [36] Richard L. Garwin, Leon M. Lederman, and M. Weinrich. Observations of the failure of conservation of parity and charge conjugation in meson decays: the magnetic moment of the free muon. *Phys. Rev.*, 105:1415–1417, 1957.
- [37] Brewer J. H. *Encyclopaedia of Applied Physics 11*, pages 23 – 53. VCH Publishers, Inc., New York, 1994.
- [38] R. S. Hayano, Y. J. Uemura, J. Imazato, N. Nishida, T. Yamazaki, and R. Kubo. Zero-and low-field spin relaxation studied by positive muons. *Phys. Rev. B*, 20:850, 1979.
- [39] R. S. Hayano, Y. J. Uemura, J. Imazato, N. Nishida, T. Yamazaki, and R. Kubo. Zero-and low-field spin relaxation studied by positive muons. *Phys. Rev. B*, 20:850, 1979.
- [40] P. C. Hohenberg and B. I. Halperin. Theory of dynamic critical phenomena. *Rev. Mod. Phys.*, 49:435, 1977.
- [41] C. Hohenemser, N. Rosov, and A. Kleinhammes. Critical phenomena studied via nuclear techniques. *Hyperfine Interactions*, 49:267, 1989.
- [42] E. Ising. Contribution to the theory of ferromagnetism. *Z.Phys.*, 31:253, 1925.
- [43] B. D. Josephson. Inequality for the specific heat: I. derivation. *Proceedings of the Physical Society*, 92:269, 1967.
- [44] R. Kadono. Quantum diffusion of muon and muonium in solids. *Applied Magnetic Resonance*, 13:37, 1997.
- [45] G. Kane. *Modern Elementary Particle Physics: The Fundamental Particles and Forces*. Perseus Press, New York, April 1993.
- [46] Y. Kato, T. Nakane, M. Nomura, T. Okamura, T. Otomo, N. Saito, T. Shiina, T. Suzuki, H. Takada, and K. Tsujimoto. J-parc annual report 2010. Technical report, Japan Proton Accelerator research Complex, 2010.
- [47] H. Kawamura. Universality of phase transitions of frustrated antiferromagnets. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10:4707, 1998.
- [48] R. F. Kiefl, M. Celio, T. L. Estle, G. M. Luke, S. R. Kreitzman, J. H. Brewer, D. R. Noakes, E. J. Ansaldo, and K. Nishiyama. Determination of the electronic structure of anomalous muonium in gas from nuclear hyperfine interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 58:1780, 1987.
- [49] T. Kinoshita and A. Sirlin. Radiative corrections to fermi interactions. *Phys. Rev.*, 113:1652, 1959.

- [50] C. Kittel. *Quantum Theory of Solids*. Willey, New York, August 1963.
- [51] W. D. Knight. Nuclear magnetic resonance shift in metals. *Phys. Rev.*, 76:1259, 1949.
- [52] P. Konieczny, R. Pełka, P. M. Zieliński, F. L. Pratt, D. Pinkowicz, B. Sieklucka, and T. Wasiutyński. Scaling analysis of $[\text{Fe}(\text{pyrazole})_4]_2[\text{Nb}(\text{CN})_8]$ molecular magnet. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 344:105, 2013.
- [53] T. Korzeniak, R. Podgajny, W. N. Alcock, K. Lewiński, M. Bałanda, T. Wasiutyński, and B. Sieklucka. A new family of magnetic 2d coordination polymers based on $[\text{M}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$ (m=mo, w) and pre-programmed Cu^{2+} centres. *Polyhedron*, 22:2183, 2003.
- [54] J. M. Kosterlitz. The critical properties of the two-dimensional xy model. *J. Phys. C: Solid State Physics*, 7:1046, 1974.
- [55] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless. Absence of ferromagnetism or anti-ferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic heisenberg model. *J. Phys. C: Solid State Physics*, 6:1181, 1973.
- [56] S. R. Kreitzman, J. H. Brewer, D. R. Harshman, R. Keitel, D. Ll. Williams, K. M. Crowe, and E. J. Ansaldo. Longitudinal-field μ^+ spin relaxation via quadrupolar level-crossing resonance in Cu at 20 K. *Phys. Rev. Lett.*, 56:181, 1986.
- [57] R. Kubo and T. Toyabe. *Magnetic Resonance and Relaxation*, page 810. North-Holland, Amsterdam, 1967.
- [58] P. Kunze. Untersuchung der ultrastrahlung in der wilsonkammer. *Z Physic.*, page 1, 1933.
- [59] T. Lancaster, S. J. Blundell, P. J. Baker, F. L. Pratt, W. Hayes, I. Yamada, M. Azuma, and M. Takano. A muon-spin relaxation study of BiMnO_3 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19:376203, 2007.
- [60] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. Quantum mechanics. non-relativistic theory. In *Course of Theoretical Physics...*, volume 3. Pergamon Press, London., New York, 1958.
- [61] L.P. Le, A. Keren, G.M. Luke, W.D. Wu, Y.J. Uemura, M. Tamura, M. Ishikawa, and M. Kinoshita. Searching for spontaneous magnetic order in an organic ferromagnet. μSR studies of β -phase p -npnn. *Chemical Physics Letters*, 206:405, 1993.
- [62] T. D. Lee and C. N. Yang. Question of parity conservation in weak interactions. *Physical Review*, 104:254, 1956.

- [63] T. D. Lee and C. N. Yang. Parity nonconservation and a two-component theory of the neutrino. *Physical Review*, 105:1671, 1957.
- [64] B. W. Lovett, S. J. Blundell, F. L. Pratt, Th. Jest'adt, W. Hayes, S. Tagaki, and M. Kurmoo. Spin fluctuations in the spin-peierls compound $\text{mem}(\text{tcnq})_2$ studied using muon spin relaxation. *Phys. Rev. B*, 61:12241, 2000.
- [65] H. U. Martyn. TEST OF QED BY HIGH-ENERGY ELECTRON - POSITRON COLLISIONS. *Adv.Ser.Direct.High Energy Phys.*, 7:92–161, 1990.
- [66] P. Meier. *Muons and Pions in Materials Research*. North_Holland, Amsterdam, 1984.
- [67] N. D. Mermin and H. Wagner. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic heisenberg model. *Phys. Rev. Lett.*, 17:113, 1966.
- [68] L. Michel. Interaction between four half-spin particles and the decay of the μ -meson. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 63:514, 1950.
- [69] E. Morenzoni, Th. Prokscha, A. Hofer, B. Matthias, M. Meyberg, Th. Wutzke, H. Glückler, M. Birke, J. Litterst, Ch. Neidermayer, and Schatz G. Characteristics of condensed gas moderators for the generation of very slow polarized muons. *Journal of Applied Physics*, 81:3340, 1997.
- [70] A. H. Morrish. *The Physical Principles of Magnetism*. Willey, New York, April 1965.
- [71] K. Nagamine. *Introductory Muon Science*. Cambridge University Press, November 2003.
- [72] K. Nagamine, M. Iwasaki, K. Shimomura, and K. Ishida. Search for hidden chambers in the pyramids. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 356:585, 1970.
- [73] Seth H. Neddermeyer and Carl D. Anderson. Note on the nature of cosmic-ray particles. *Physical Review*, 51:884, 1937.
- [74] Seth H. Neddermeyer and Carl D. Anderson. Cosmic-ray particles of intermediate mass. *Physical Review*, 54:88, 1938.
- [75] National Institute of Standards and Technology. The NIST reference on constants, units, and uncertainty, September 2012.

- [76] L. Onsager. Crystal statistics. i. a two-dimensional model with an order-disorder transition. *Phys. Rev.*, 65:117, 1944.
- [77] R. Pełka, M. Czapla, P. M. Zieliński, M. Fitta, M. Bałanda, D. Pinkowicz, F. L. Pratt, M. Mihalik, J. Przewoźnik, A. Amato, B. Sieklucka, and T. Wasiutyński. Critical behavior of the $\text{Mn}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8]$ molecular magnet. *Physical Review B*, 85:224427, 2012.
- [78] R. Pełka, M. Fitta, M. Czapla, P. M. Zieliński, M. Bałanda, T. Wasiutyński, Y. Miyazaki, A. Inaba, D. Pinkowicz, and B. Sieklucka. Magnetic systems at criticality: Different signatures of scaling. *Acta Physica Polonica A*, 124:977, 2013.
- [79] A. Pelissetto and E. Vicari. Critical phenomena and renormalization-group theory. *Physics Reports*, 368:549, 2002.
- [80] D. Pinkowicz, R. Pełka, Drath, O., W. Nitek, M. Bałanda, A. M. Majcher, G. Poneti, and B. Sieklucka. Nature of magnetic interactions in 3d $\{[\text{M}^{\text{II}}(\text{pyrazole})_4]_2[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($m = \text{mn, fe, co, ni}$) molecular magnets. *Inorganic Chemistry*, 49:7565, 2010.
- [81] D. Pinkowicz, R. Podgajny, M. Bałanda, M. Makarewicz, Gawel, B., W. Łasocha, and B. Sieklucka. Magnetic spongelike behavior of 3d ferromagnetic $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{imH})]_2[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_n$ with $t_c = 62$ k. *Inorganic Chemistry*, 47:9745, 2008.
- [82] D. Pinkowicz, R. Podgajny, Gawel, B., W. Nitek, W. Łasocha, M. Oszejca, M. Czapla, M. Makarewicz, M. Bałanda, and B. Sieklucka. Double switching of a magnetic coordination framework through intraskeletal molecular rearrangement. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 50:3973, 2011.
- [83] R. Podgajny, N. P. Chmel, M. Bałanda, P. Tracz, B. Gawel, D. Zając, M. Sikora, Cz. Kapusta, W. Łasocha, T. Wasiutyński, and B. Sieklucka. Exploring the formation of 3D ferromagnetic cyano-bridged $\text{Cu}_{2+x}^{\text{II}}\text{Cu}_4^{\text{II}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_{4-2x}[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_{2x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ networks. *Journal of Materials Chemistry*, 17:3308, 2007.
- [84] R. T. Podgajny, T. Korzeniak, M. Bałanda, T. Wasiutynski, W. Errington, T. J. Kemp, N. W. Alcock, and B. Sieklucka. 2-d soft ferromagnet based on $[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$ and Cu^{II} with a T_c of 34 k. *Chem. Commun.*, page 1138, 2002.
- [85] F. L. Pratt. Wimda: a muon data analysis program for the windows {PC}. *Physica B: Condensed Matter*, 289-290:710, 2000.
- [86] F. L. Pratt. Field dependence of μsr signals in polycrystalline magnet. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19:456207, 2007.

- [87] F. L. Pratt, T. Lancaster, P. Baker, S. Blundell, W. Kaneko, M. Ohba, S. Kitagawa, S. Ohira-Kawamura, and S. Takagi. Muon spin relaxation studies of critical fluctuations and diffusive spin dynamics in molecular magnets. *Physica B: Condensed Matter*, 404:585, 2009.
- [88] F. L. Pratt, P. M. Zieliński, M. Bałanda, R. Podgajny, T. Wasiutyński, and B. Sieklucka. A μ sr study of magnetic ordering and metamagnetism in a bilayered molecular magnet. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19:456208, 2007.
- [89] J. Rodriguez, A. Amato, and E. Pomjakushina. Zero-and low-field spin relaxation studied by positive muons. *ArXiv e-prints*, December 2011.
- [90] G. S. Rushbrooke. On the thermodynamics of the critical region for the ising problem. *The Journal of Chemical Physics*, 39:842, 1963.
- [91] B. Sieklucka, R. Podgajny, D. Pinkowicz, B. Nowicka, T. Korzeniak, M. Bałanda, T. Wasiutyński, R. Pełka, M. Makarewicz, M. Czapla, M. Rams, B. Gaweł, and W. Łasocha. Towards high t_c octacyanometalate-based networks. *CrystEngComm*, 11:2032, 2009.
- [92] D. Skobelzyn. Die intensitätsverteilung in dem spektrum der γ -strahlen von rac. *Z Physic.*, page 354, 1943.
- [93] J. E. Sonier, K. F. Poon, G. M. Luke, P. Kyriakou, R. I. Miller, R. Liang, C. R. Wiebe, P. Fournier, and R. L. Greene. Superconductivity and field-induced magnetism in $\text{pr}_{2-x}\text{ce}_x\text{cuo}_4$ single crystals. *Physical Review Letters*, 91:147002, 2003.
- [94] O. Stefańczyk, R. Podgajny, T. Korzeniak, M. Rams, M. Kozieł, W. Łasocha, D. Zając, and B. Sieklucka. X-ray absorption spectroscopy study of novel inorganic-organic hybrid ferromagnetic $\text{Cu} - \text{pyz} - [\text{M}(\text{CN})_8]^{3-}$ assemblies. *Inorganic chemistry*, 51:11722, 2012.
- [95] M.Z. Uritskii and V.Yu. Irkhin. Calculation of dipole fields at interstices of rare-earth metals. *Physics of the Solid State*, 42:399, 2000.
- [96] T. Wasiutyński, M. Bałanda, M. Czapla, R. Pełka, P. M. Zieliński, F. L. Pratt, T. Korzeniak, R. Podgajny, D Pinkowicz, and B. Sieklucka. Studies of critical phenomena in molecular magnets by μ sr spectroscopy. *Journal of Physics: Conference Series*, 303:012034, 2011.
- [97] B. Widom. Equation of state in the neighborhood of the critical point. *The Journal of Chemical Physics*, 43:3898, 1965.
- [98] A. Yaouanc, P. Dalmas de Réotier, and E. Frey. Zero-field muon-spin-relaxation depolarization rate of paramagnets near the curie temperature. *Phys. Rev. B*, 47:796, 1993.

-
- [99] A. Yaouanc and P Dalmas de Réotier. *Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance*. Oxford University Press, December 2010.
- [100] H. Yukawa. On the interaction of elementary particles. *Proceedings of the Physico-Mathematical Society of Japan*, 17:48, 1935.

Piotr Lichner