

Istraživanje elektronskih pobuđenja pri visokim temperaturama NMR tehnikom u frustriranom 2D antiferomagnetu

Alen Fluksek

Mentor: izv. prof. dr. sc. Mihael Srđan Grbić

(Dated: 21. siječnja 2023.)

Cilj ovog rada je odrediti elektronska pobuđenja u frustriranom 2D antiferomagnetu pri visokim temperaturama. Spoj na kojem se radilo istraživanje je $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ (CCSF). Riječ je o spoju čiji magnetski ioni (ioni bakra) tvore kagome rešetku. Upravo takve rešetke u posljednje vrijeme okupiraju pažnju brojnih istraživača koji se bave proučavanjem svojstava frustriranih sustava. Ispitivanje koje je izvršeno na ovom spoju je mjerenje dinamičke susceptibilnosti tehnikom nuklearne magnetske rezonancije (NMR). Do sada je mjerenje susceptibilnosti bilo napravljeno dc i NMR-om do temperature od oko 300 K pri čemu je kod NMR rezultata uočeno neobično ponašanje na visokim temperaturama ($\frac{1}{T_1T}$ je konstantno a trebalo bi padati sukladno Curie-Weissovom zakonu). Vodeći se rezultatima ostalih istraživanja provedenih na ovom spoju došli smo do zaključka da bi uzrok postojanja konstantne dinamičke susceptibilnosti na ovako visokim temperaturama mogla biti pobuđenja koja nazivamo spinoni i čija je gornja granica energije postojanja oko 50 meV što odgovara temperaturi od oko 300 °C. Cilj istraživanja je dakle bio odrediti dinamičku susceptibilnost na temperaturama u blizini 300 °C te utvrditi radi li se ovdje doista o spinonskim pobuđenjima.

I. UVOD I MOTIVACIJA

Elementarna fizikalna veličina pri promatranju magnetizma i magnetskih materijala je magnetski dipolni moment $\vec{\mu}$. Za početak pogledajmo čemu je jednak magnetski dipolni moment elektrona u atomu. Koristeći semiklasičan Bohrov model atoma u kojem elektroni kruže oko jezgre koja se nalazi u središtu magnetski dipolni moment je jednak:

$$\vec{\mu} = \frac{-e}{2m_e} \vec{L}. \quad (1)$$

Općeniti izraz koji vrijedi za nabijene čestice je:

$$\vec{\mu} = g \left(\frac{q}{2m} \right) \vec{L} \quad (2)$$

gdje je g Landeov g -faktor. Ono što možemo vidjeti iz izraza (2) je proporcionalnost dipolnog magnetskog momenta s orbitalnim angularnim momentom čestice. No, Stern-Gerlachovim eksperimentom utvrđeno je kako orbitalni angularni moment nije jedini angularni moment već čestice posjeduju i intrinzični angularni moment kojeg nazivamo spin. Izraz za magnetski dipolni moment čestica se zbog toga „proširuje“ i glasi:

$$\vec{\mu} = g_L \left(\frac{q}{2m} \right) \vec{L} + g_S \left(\frac{q}{2m} \right) \vec{S}. \quad (3)$$

Landeov g -faktor za orbitalni i spinski angularni moment općenito nije jednak. Npr. za elektrone je $g_L = 1$ a $g_S \approx 2,002$. Izraz (3) napisan je u klasičnom obliku, no za egzaktne račune moramo koristiti operatorski izraz (odnosno moramo iz klasične prijeći u kvantnu fiziku). Promotrimo li operator projekcije magnetskog dipolnog momenta na z os u slučaju u kojem se elektron nalazi u s orbitali ($\vec{L} = 0$) dobivamo izraz:

$$\hat{\mu}_z = \frac{-e}{m_e} \hat{S}_z. \quad (4)$$

Elektroni su čestice spina $\frac{1}{2}$ pa projekcija njihovog spina može biti ili $+\frac{1}{2}$ ili $-\frac{1}{2}$, odnosno svojstvene vrijednosti operatora projekcije magnetskog dipolnog momenta su:

$$\mu_z = \frac{-e}{m_e} m_s \hbar = \pm \frac{e\hbar}{2m_e} \equiv \pm \mu_B. \quad (5)$$

Veličinu μ_B nazivamo Bohrov magneton. Kao što vidimo magnetski dipolni moment elektrona (u s orbitali) je kvantiziran i može poprimiti dvije vrijednosti. U odsustvu magnetskog polja magnetski dipolni moment je nevidljiv tj. energijska stanja su degenerirana. Stavimo li elektrone u magnetsko polje ta će degeneracija nestati odnosno doći će do tzv. Zeemanovog cijepanja energijskih nivoa. Interakcija magnetskih dipolnih momenata s magnetskim poljem naziva se Zeemanova interakcija. Energija koju magnetski dipolni moment ima u vanjskom magnetskom polju dana je relacijom:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}. \quad (6)$$

Pretvaranjem ovog izraza iz klasičnog u kvantnomehanički dobivamo hamiltonijan interakcije magnetskog dipolnog momenta s vanjskim magnetskim poljem koji glasi:

$$\hat{H}_{\text{Zeeman}} = -\vec{B} \cdot \hat{\vec{\mu}}. \quad (7)$$

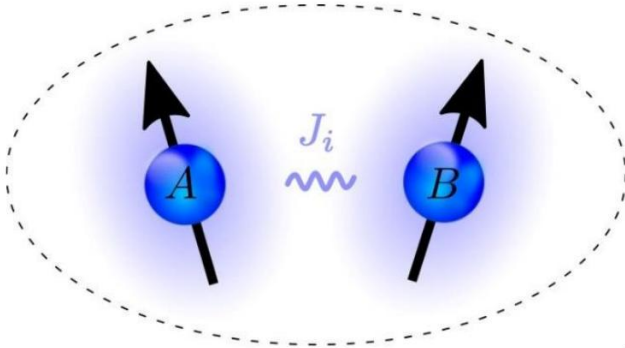
Osim interakcije s vanjskim magnetskim poljem magnetski dipolni momenti mogu također interagirati i međusobno putem dipolne interakcije, putem Heisenbergove interakcije izmjene te s rešetkom preko spin-orbit interakcije. Magnetska dipolna interakcija te Heisenbergova interakcija izmjene su nam ovdje posebno zanimljive jer potencijalno mogu dovesti do uspostave spinskog uređenja. Doprinos magnetske dipolne interakcije ukupnoj energiji sustava jednak je:

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \right]. \quad (8)$$

Vrijednost doprinosa ovog člana ukupnoj energiji možemo procijeniti uzmemo li da je vrijednost magnet-skih dipolnih momenata $|\vec{\mu}_{1,2}| \approx \mu_B$ te da je udaljenost između dipolnih momenata $|\vec{r}| \approx 1 \text{ \AA}$. Konstanta $\frac{\mu_0}{4\pi r^3}$ je reda veličine $\sim 10^{23} \text{ J}$ što za energiju dipolne interakcije daje vrijednost koja je ekvivalentna temperaturi od nekoliko K. Ono što iz ovoga vidimo jest da će na sobnoj temperaturi ($\sim 300 \text{ K}$) te višim temperaturama taj doprinos biti zanemariv i moći ćemo ga eliminirati iz računa, odnosno on tada neće doprinositi spinskom uređenju sustava. On postaje važan na niskim temperaturama koje su reda veličine nekoliko K. Daleko značajnija interakcija koja može dovesti do spinskog uređenja sustava i na višim temperaturama (višim od nekoliko K) je Heisenbergova interakcija izmjene. Kako bismo pojasnili podrijetlo Heisenbergove interakcije izmjene koristit ćemo model sa samo dva elektrona. Interakciju između spinova tih elektrona obrazložit ćemo na modelu u kojem je interakcija opisana hamiltonijanom:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + A \widehat{S}_1 \cdot \widehat{S}_2. \quad (9)$$

Vrijednost konstante A u hamiltonijanu interakcije za model s dva elektrona odredit ćemo eksplicitno te nakon toga iz dobivenih informacija poopćiti hamiltonijan interakcije na sustav s više spinova. Gore definiran hamiltonijan (9) sastoji se od dva dijela. Ta dva dijela oslikavaju efekte koje će na stvarni hamiltonijan (koji se sastoji od kinetičkog dijela te Coulombove interakcije između elektrona) imati kvantno-mehanička posljedica koja slijeđi iz činjenice da je ovdje riječ o fermionskom sustavu čija ukupna valna funkcija mora biti antisimetrična na operator zamjene čestica. Sustav čiju konstantu spinske interakcije želimo izračunati prikazan je na slici 1. Svaki od elektrona opisan je valnom funkcijom koja se



Slika 1. Heisenbergova interakcija između dva spina.

sastoji od prostornog i od spinskog dijela (svaki dio se nalazi u svom prostoru). Prostorne valne funkcije elektrona označavat ćemo oznakama $\psi_a(\vec{r}_1)$ i $\psi_b(\vec{r}_2)$, gdje $\vec{r}_{1,2}$ označava položaj elektrona 1 (odnosno 2). Ukupnu valnu funkciju sustava dobivamo vezanjem valnih funkcija svakog od elektrona, kako u prostornom tako i u spinskom dijelu. No kao što smo već rekli moramo voditi računa o tome da su te čestice fermioni odnosno da

njihova ukupna valna funkcija mora biti antisimetrična na operator zamjene čestica. To znači da ukupna valna funkcija sustava mora biti ili simetrična u prostornom dijelu valne funkcije te antisimetrična u spinskom dijelu ili je antisimetrična u prostornom dijelu te simetrična u spinskom dijelu. Ukupne valne funkcije u oba slučaja dane su izrazima:

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) + \psi_a(\vec{r}_2) \psi_b(\vec{r}_1)] \chi_S \quad (10)$$

$$\psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) - \psi_a(\vec{r}_2) \psi_b(\vec{r}_1)] \chi_T \quad (11)$$

Energije koje posjeduju ta dva stanja (za spin vezan u singlet (S) i triplet (T)) su:

$$E_S = \int \psi_S^* \widehat{H} \psi_S d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (12)$$

$$E_T = \int \psi_T^* \widehat{H} \psi_T d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (13)$$

gdje uzimamo da su valne funkcije u spinskom prostoru normalizirane. Razlika tih dviju energija je:

$$E_S - E_T = 2 \int \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \widehat{H} \psi_a(\vec{r}_2) \psi_b(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (14)$$

Izraz (9) možemo također zapisati u obliku:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \frac{A}{2} \left[\widehat{S}^2 - \widehat{S}_1^2 - \widehat{S}_2^2 \right], \quad (15)$$

gdje je S spin ukupnog sustava. Svojsvene vrijednosti produkta spinova elektrona su jednake:

$$\widehat{S}_1 \cdot \widehat{S}_2 = \begin{cases} -\frac{3}{4}; S = 0 \text{ (singletno stanje)} \\ \frac{1}{4}; S = 1 \text{ (tripletno stanje)} \end{cases} \quad (16)$$

Efektivni hamiltonijan stoga možemo zapisati u obliku:

$$\widehat{H}_{spin} = \frac{1}{4} (E_S + 2E_T) - (E_S - E_T) \widehat{S}_1 \cdot \widehat{S}_2. \quad (17)$$

Prvi konstantni član možemo zanemariti odnosno on će biti apsorbiran u dio hamiltonijana koji ne ovisi o spinu. Iz drugog dijela hamiltonijana sada možemo iščitati čemu je jednak faktor A . On je jednak upravo negativnoj vrijednosti razlike energija singletnog i tripletnog spinskog stanja. Polovicu te razlike označit ćemo slovom J i nju nazivamo konstantom izmjene (odnosno integralom izmjene):

$$J \equiv \frac{E_S - E_T}{2}. \quad (18)$$

Efektivni hamiltonijan spinske interakcije je tada:

$$\widehat{H}_{spin} = -2J \widehat{S}_1 \cdot \widehat{S}_2. \quad (19)$$

Ako je $J > 0$ slijedi da je $E_S > E_T$ što znači da sustav favorizira tripletno stanje, a u suprotnom ($E_S < E_T$ odnosno $J < 0$) sustav favorizira singletno stanje. Dobivene relacije su izvedene za sustav od dva elektrona no kao što je već rečeno cilj ih je poopćiti na sustav s više čestica. Taj problem je znatno kompliciraniji, no vodeći se logikom gore dobivenih relacija za sustav od dva elektrona uvodimo tzv. Heisenbergov model za opis spinske interakcije više čestica čiji je hamiltonijan jednak:

$$\hat{H}_{\text{spin}} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \widehat{S}_i \cdot \widehat{S}_j. \quad (20)$$

Upravo ova interakcija odgovorna je za stvaranje spinskog (magnetskog) reda na višim temperaturama.

Sada kada smo opisali najvažnije interakcije koje djeluju između spinova možemo opisati i moguće spinske strukture kondenzirane materije. Za početak krenimo od najjednostavnijeg slučaja u kojem magnetski dipolni momenti između različitih atoma međusobno ne interagiraju. Takav model nazivamo modelom izoliranih magnetskih momenata. Za opis takvih sustava dovoljno nam je proučiti što se događa na jednom atomu (mikroskopska razina) te njegovo ponašanje proširiti na cijeli sustav (makroskopska razina). Makroskopska veličina koja nas zanima je magnetizacija koja je definirana sljedećim izrazom:

$$\vec{M} = \frac{\sum_i \vec{\mu}_i}{V}. \quad (21)$$

Ona označava ukupni magnetski dipolni moment po jedinici volumena. Općenito ukupna magnetizacija ima oblik:

$$\vec{M}(\vec{r}, t) = \vec{M}_0(\vec{r}) + \vec{M}(\vec{r}, t, \vec{B}) \quad (22)$$

gdje je \vec{M}_0 permanentna magnetizacija u magnetski uređenim sustavima. U teoriji linearnog odziva (za $\vec{M}_0 = 0$) definiramo drugu važnu veličinu a to je tenzor magnetske susceptibilnosti na način da je:

$$M_\alpha(\vec{r}, t) = \sum_\beta \int d\vec{r}' \int dt' \chi_{\alpha\beta}(\vec{r}, t, \vec{r}', t') B_\beta(\vec{r}', t'). \quad (23)$$

Ukoliko je sustav takav da je invarijantan na translacije u vremenu i translacije u prostoru njegov Fourierov transform format je jednak:

$$M_\alpha(\vec{q}, \omega) = \sum_\beta \chi_{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) B_\beta(\vec{q}, \omega). \quad (24)$$

U specifičnim slučajevima magnetizacija može s vanjskim magnetskim poljem biti povezana linearno te je tada relacija za magnetizaciju jednaka:

$$\vec{M} = \chi \vec{B}. \quad (25)$$

Elektronski sustav atoma koji se ne nalazi u vanjskom magnetskom polju opisan je hamiltonijanom:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \hat{V}_i \right). \quad (26)$$

V_i je kristalni potencijal kojeg "osjeća" i -ti elektron. Izraz (26) predstavlja najopćenitije napisan hamiltonijan koji opisuje elektronski sustav i njega uvijek možemo upotrijebiti bez obzira na koji je način elektronski sustav vezan. Stavimo li sada taj kristal u vanjsko magnetsko polje elektroni će s njim početi interagirati. Vanjsko magnetsko polje se na hamiltonijan koji opisuje elektrone veže kroz kinematiku elektrona te na spin elektrona kroz Zeemanov efekt. Interakciju sa spinom ćemo opisati dodajući Zeemanov član interakcije, a kinematički doprinos dobivamo metodom minimalne supstitucije. Minimalnom supstitucijom transformiramo količinu gibanja i -tog elektrona na način:

$$\vec{p}_i \rightarrow \vec{p}_i + e\vec{A}(\vec{r}_i). \quad (27)$$

\vec{A} je vektorski magnetski potencijal. Fizikalna veličina je magnetsko polje, a kako vektorski magnetski potencijal i magnetsko polje nisu jednoznačno povezani možemo vektorski magnetski potencijal s magnetskim poljem povezati i na način da je:

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{\vec{B} \times \vec{r}}{2}. \quad (28)$$

Uvrstimo li gore navedene relacije koje opisuju interakciju s vanjskim magnetskim poljem te ih sredimo dobivamo izraz za hamiltonijan koji glasi:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \mu_B \vec{B} \cdot (\vec{L} + g\vec{S}) + \frac{e^2}{8m} \sum_{i=1}^Z (\vec{B} \times \vec{r}_i)^2. \quad (29)$$

Prvi član je jednak hamiltonijanu bez vanjskog magnetskog polja, drugi član nazivamo paramagnetskim članom (odgovoran za paramagnetska svojstva materijala) dok treći član nazivamo dijamagnetskim članom. Dijamagnetski član je uvijek prisutan (svi materijali pokazuju slabi dijamagnetizam) što se reprezentira kao negativna susceptibilnost no njegov doprinos je u većini slučajeva zanemariv. Paramagnetski član je odgovoran za svojstvo materijala koje nazivamo paramagnetizam. Paramagnetizam kao karakteristiku ima pozitivnu susceptibilnost. Magnetizaciju koja se inducira unutar paramagnetskog materijala određujemo na sljedeći način. Uzmimo da atomi od kojih se sastoji materijal imaju ukupni angularni moment J (koji može poprimiti vrijednost $\frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$). Paramagnetski član nam govori da će prilikom stavljanja tog materijala u vanjsko magnetsko polje doći do cijepanja energijskih razina (koje su u odsustvu magnetskog polja degenerirane) na $2J + 1$ razina različitih energija. Svojevrsne vrijednosti paramagnetskog dijela hamiltonijana su:

$$E_{m_j} = gJ\mu_B m_j, \quad (30)$$

gdje je m_j projekcija ukupnog angularnog momenta. Kada bi taj sustav bio u vakuumu (tj. kada bi se nalazio na $T = 0$ K) svi bi se spinovi atoma spustili u najniže energijsko stanje koje odgovara slučaju kada su

svi spinovi orijentirani u smjeru vanjskog magnetskog polja. No kada se paramagnetski materijal nalazi na nekoj konačnoj temperaturi dolazi do termalnog pobuđenja spinova te se tada svi više ne nalaze u najnižem energijskom stanju. To uzrokuje smanjenje iznosa magnetizacije a samim time i ukupnog magnetskog polja. Dakle za potpuni opis magnetizacije materijala potrebno je odrediti ovisnost magnetizacije o omjeru vanjskog magnetskog polja i temperature. Konačni izraz koji se dobije za magnetizaciju paramagnetskog materijala ukupnog spina J na temperaturi T te u vanjskom magnetskom polju \vec{B} je jednak:

$$M = \frac{M_s}{2J} \left[(2J+1) \coth \left(\left(\frac{2J+1}{2J} \right) y \right) - \coth \left(\frac{y}{2J} \right) \right] = M_s B_J(y). \quad (31)$$

$M_s \equiv \frac{NgJ\mu_B J}{V}$ je oznaka za saturaciju magnetizacije odnosno magnetizaciju koju će imati materijal kada omjer vanjskog magnetskog polja i temperature teži k beskonačnosti. $B_J(y)$ je Brillouinova funkcija gdje je uvedena supstitucija koja glasi $y \equiv \frac{gJ\mu_B JB}{k_B T}$. Feromagnetizam odnosno feromagnetsko uređenje moguće je (unutar Isingovog modela) opisati koristeći gore navedenu funkciju za paramagnetizam. Hamiltonijan koji opisuje uređene sustave uz paramagnetski član sadrži i član Heisenbergove interakcije izmjenjene i on glasi (za $\vec{L} = 0$):

$$\hat{H} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + g\mu_B \vec{B} \cdot \sum_j \vec{S}_j. \quad (32)$$

Ovisno o predznaku koeficijenta J sustav će imati feromagnetsko ($J < 0$) odnosno antiferomagnetsko ($J > 0$) uređenje. Weissov model opisa feromagneta je taj da uvedemo supstituciju koja je jednaka:

$$\vec{B}_{ef} = -\frac{2}{g\mu_B} \sum_j J_{ij} \vec{S}_j, \quad (33)$$

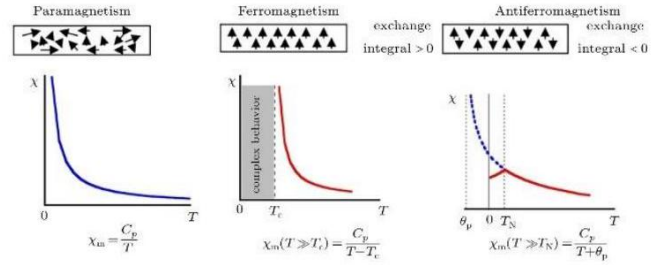
a koja predstavlja efektivno magnetsko polje koje osjeća spin i , a koje stvaraju okolni spinovi. Hamiltonijan interakcije tada možemo zapisati na način:

$$\hat{H} = g\mu_B \sum_i \vec{S}_i \cdot (\vec{B} + \vec{B}_{ef}). \quad (34)$$

Budući da molekularno polje odražava mjeru uređenosti sustava možemo zaključiti kako je to polje također proporcionalno i s magnetizacijom uzorka:

$$\vec{B}_{ef} = \lambda \vec{M}. \quad (35)$$

Koeficijent proporcionalnosti λ za feromagnete je veći od nule. Dakle razlika koja se ovdje javlja s obzirom na paramagnete je da sada postoji polje koje tjera sustav u magnetsko uređenje i kada nema vanjskog magnetskog polja. Weissov model antiferomagneta možemo izvesti na sličan način razdjeljujući antiferomagnetsku rešetku na dvije feromagnetske podrešetke. Susceptibilnosti tih triju vrsta



Slika 2. Susceptibilnosti magnetskih sustava pri visokim temperaturama.

magnetskih materijala pri visokim temperaturama prikazana je na slici 2. Svi sustavi na visokim temperaturama počinju pokazivati paramagnetsko ponašanje. Susceptibilnost im se ponaša sukladno Curie-Weissovom zakonu odnosno relacija koja opisuje njihovu susceptibilnost je:

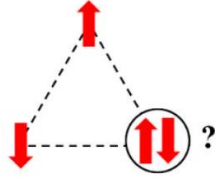
$$\chi \propto \frac{1}{T + \theta}. \quad (36)$$

Ovisno o vrsti sustava θ može biti pozitivan, negativan ili nula. Razlog zbog kojeg svi sustavi imaju takvo ponašanje je taj što su na tim temperaturama termalne fluktuacije dovoljno snažne (imaju dovoljnu energiju) da nadvladaju spinske interakcije koje uređuju sustav te se sustav počinje ponašati kao skup spinski nevezanih čestica (paramagnet). Do sada opisana temperaturna ovisnost magnetizacije, a onda posljedično i temperaturna ovisnost susceptibilnosti predstavlja vrlo pojednostavljen opis sustava unutar Isingovog modela. Da bismo mogli preciznije opisati spinske sustave moramo uvesti preciznije opise pobuđenja spinskih sustava. Bozonski opis pobuđenja Heisenbergovog spinskog sustava temelji se na tzv. Holstein-Primakoff relacijama kojima su kvanti pobuđenja magnoni a koji čine temelj teorije spinskih valova. Magnoni su kvazičestice spina 1 (zbog toga i kažemo da je ovo bozonski opis). Broj magnona u sustavu određuje stupanj pobuđenja sustava. Sustav bez magnona je sustav koji se nalazi u osnovnom (vakuumskom) stanju. Magnoni su u ovom opisu spinskog sustava isto ono što su fotoni u opisu elektromagnetskog sustava. Broj magnona u sustavu na nekoj temperaturi dobivamo koristeći bozonsku distribuciju koja je dana izrazom:

$$\langle \hat{n}_k \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_k}{k_B T}} - 1}. \quad (37)$$

Na taj način možemo dobiti opis sustava u ovisnosti o temperaturi. Ovakav način opisa pobuđenja tipičan je za feromagnetske sustave. Kod frustriranih antiferomagneta (kao što je sustav kojeg mi proučavamo) imamo i drugu vrstu pobuđenja, a to su fermionska pobuđenja kod kojih postoji jedinično pobuđenje ili kvant pobuđenja kojeg nazivamo spinon. Spinon je kvazičestica spina $\frac{1}{2}$ i naboja $q = 0$. Frustraciju te svojstva spinona možemo najlakše objasniti koristeći se trokutastom (heksagonalnom) rešetkom. Naime ako imamo Heisenbergovu inte-

rakciju prvih susjeda (NN) s $J > 0$ onda susjedni spinovi žele biti orijentirani antiparalelno jedan s obzirom na drugi. Posljedica toga je da jedan od spinova ne zna kako se orijentirati jer su njegovi prvi susjedi orijentirani antiparalelno, a on bi se također trebao orijentirati antiparalelno s obzirom na svakog od njih (kako bi bio u stanju najmanje energije). To stanje nazivamo frustracija. Ako za početak promotrimo samo tri spina koji se



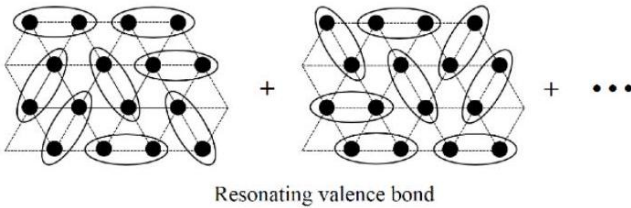
Slika 3. Magnetska frustracija.

nalaze na vrhovima jednakostraničnog trokuta i za taj sustav odredimo karakteristična stanja dobivamo da je općenito osnovno stanje superpozicija stanja u kojima se po dva spina vežu u singlete. Svojstvena stanja tog sustava su:

$$\left| S = \frac{1}{2}, S_z = +\frac{1}{2}, K = 1 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle], \quad (38)$$

$$\left| S = \frac{1}{2}, S_z = +\frac{1}{2}, K = 2 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - 2|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle]. \quad (39)$$

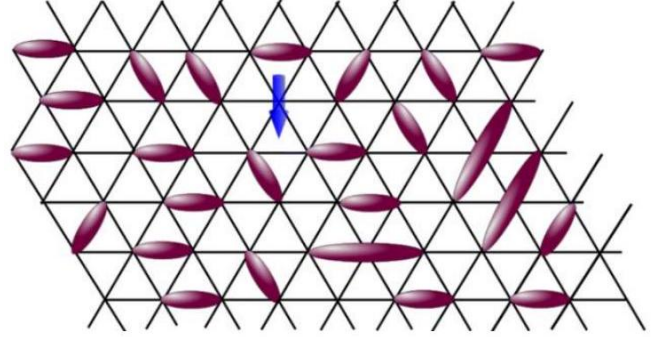
Proširimo li to razmatranje na trokutastu rešetku dobivamo da je osnovno stanje takvo da sustav rezonira između stanja u kojima su po dva spina međusobno spojena u spinske singlete. Takvo osnovno stanje nazivamo rezonantna valentna veza (RVB). Frustracija je u ovom slučaju dovela do pojave specifičnih fluktuacija i u osnovnom stanju. Takve klase sistema općenito nazivamo spinske tekućine. Vezanje spinova u singlete moguće je



Slika 4. Rezonantna valentna veza (RVB).

između prvih susjeda (kratkodosežno sparivanje) ali i između spinova koji nisu prvi susjedi (dugodosežno sparivanje). Spojevi s velikim brojem dugodosežnih sparivanja imaju veći broj niskoenergijskih pobuda jer se te veze lakše razbijaju. Posebnost kvantnih spinskih tekućina je ta što su kod njih moguće ekscitacije s polu-cjelobrojnim kvantnim brojevima kakva je upravo i spinonska ekscitacija. Defekt u osnovnom stanju gdje jedan spin nije

vezan u spinski singlet više ne predstavlja osnovno stanje (stanje najmanje energije) i njega uzimamo kao jedinično pobuđenje. Česticu koja uzrokuje to pobuđenje nazivamo

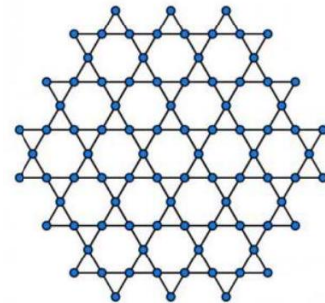


Slika 5. Spinsko pobuđenje u trokutastoj rešetki.

spinonom i ona ima karakteristike da joj je naboj jednak nuli (jer se ukupni naboj sustava prilikom pobuđenja nije promijenio) te da joj je spin $\frac{1}{2}$ (jer je sada ukupni spin sustava za $\frac{1}{2}$ veći od osnovnog stanja sustava u kojem su svi spinovi vezani u singlete tj. u sustave spina 0). Osnovno stanje frustriranog sustava ne mora biti stanje rezonantne valentne veze (RVB) već postoje i druga osnovna stanja kao što je npr. čvrsta valentna veza (VBS).

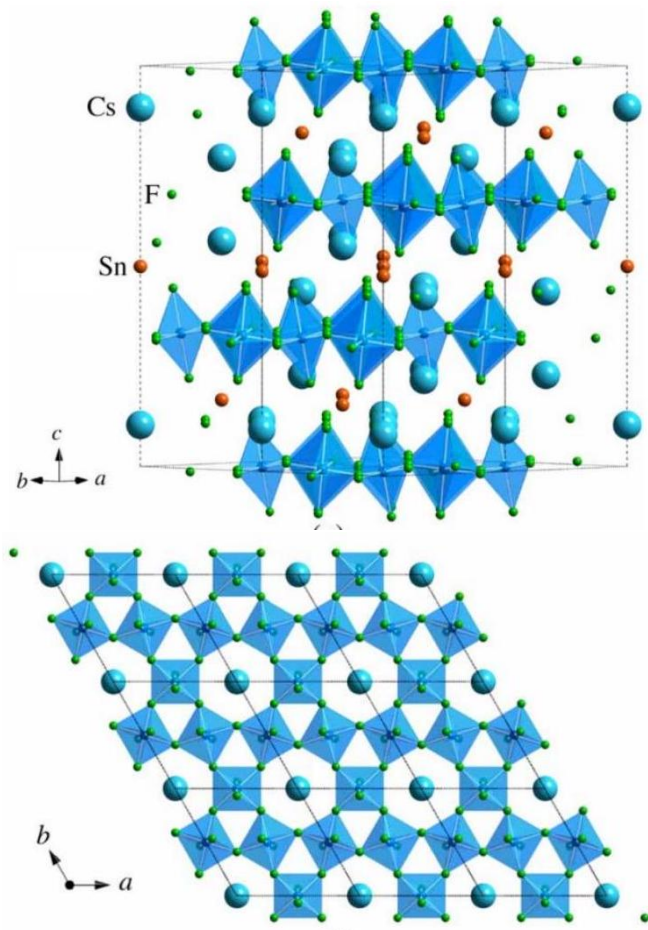
II. KARAKTERISTIKE SPOJA $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ (CCSF)

Spoj na kojem smo radili istraživanje je $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$. On je antiferomagnet spina $\frac{1}{2}$ s gotovo uniformnom kagome rešetkom. Heisenbergova konstanta izmjene za ovaj spoj iznosi $J = 18.6$ meV. Kagome rešetka za jediničnu ćeliju ima šesterokut koji na svakoj svojoj stranici ima po jedan trokut (tj. jedinična ćelija ima izgled Davidove zvijezde). Takve spojeve nazivamo Heisenbergovim kagome antiferomagnetima (HKAF). Izgled HKAF-a prikazan je na slici 6. Spojevi s kagome rešetkom privlače pažnju istraživača jer su pogodni za istraživanje utjecaja magnetskih frustracija na magnetska svojstva materijala. Kod Heisenbergovih trokutastih antiferomagneta



Slika 6. Kagome rešetka.

(HTAF) frustracija će (gledano klasično) dovesti do toga da će se spinovi u trokutu orijentirati tako da međusobno zatvaraju kut od 120° . Kod kagome rešetke tj. HKAF-a je stvar drugačija zbog toga što sada svaki trokut sa svojim susjedom dijeli po jedan vrh što dopušta spinovima u susjednom trokutu da se poslože na dva moguća načina a da je opet kut među njima 120° te ukupan spin jednak nuli. Kako imamo veliki broj jediničnih ćelija, a samim time i trokuta, dolazimo do toga da je osnovno stanje takvog antiferomagneta degenerirano odnosno fluktuiraju između svih mogućih stanja. Numerički izračuni za magnetsku susceptibilnost $S = \frac{1}{2}$ HKAF-a predviđaju maksimum susceptibilnosti na temperaturi $T_{\max} = \frac{1}{6} \frac{J}{k_B}$ i pad susceptibilnosti s porastom temperature. Temperatura maksimuma susceptibilnosti je manja od $\frac{J}{k_B}$ upravo zbog jake frustracije. Dinamička magnetska susceptibilnost ovakvih spojeva općenito nije dovoljno istražena što je cilj ovog istraživanja. Slika 7 prikazuje kristalnu struk-



Slika 7. a) Kristalna struktura spoja $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ gledano duž smjera $[110]$ i b) njegova projekcija na a - b ravninu. Oktaedri prikazuju CuF_6 spoj [3].

turu spoja $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ te njegovu projekciju na a - b ravninu. Na b) dijelu slike 7 možemo vidjeti kako su oktaedri CuF_6 , koji tvore spoj, međusobno povezani dijeleći rubove. Magnetski ioni u ovom spoju su ioni bakra

(Cu^{2+}) koji imaju spin $S = \frac{1}{2}$ i koji se nalaze u središtu oktaedra. Interakcija izmjene između prvih susjeda svakog od iona je ekvivalentna sa svim prvim susjednim ionima jer su svi ioni bakra međusobno kristalografski ekvivalentni. Oktaedri spoja CuF_6 su izduženi u smjeru glavne osi koja sa c osi zatvara kut od 11° . Interakcija između iona bakra duž a - b ravnine odvija se interakcijom superizmjene preko iona fluora (F^-) pri čemu je kut koji zatvaraju ioni $\text{Cu}^{2+} - \text{F}^- - \text{Cu}^{2+}$ aproksimativno 140° . Interakcija izmjene između slojeva je puno slabija nego interakcija unutar slojeva jer se između slojeva bakra nalaze nemagnetski Cs i Sn ioni koji dovoljno odvajaju ione bakra da međuslojnu interakciju čine zanemarivom. S tim na umu ovaj spoj možemo gledati kao kvazi-dvodimenzionalan (2D) antiferomagnetski spoj.

III. NMR TEHNIKA

Tehnika nuklearne magnetske rezonancije temelji se na interakciji nuklearnih jezgara s vanjskim statičkim magnetskim poljem, kristalnim električnim poljem te njihovim međusobnim interakcijama. Kada dominantan doprinos dolazi od interakcije s vanjskim magnetskim poljem govorimo o nuklearnoj magnetskoj rezonanciji (NMR) dok u situaciji kada je dominantni doprinos podrijetlom od kristalnog polja govorimo o nuklearnoj kvadrupolnoj rezonanciji (NQR). Mi smo u ovom istraživanju koristili NQR tehniku. Najdominantnija interakcija kod NMR-a je Zeemanova interakcija. Kao što elektroni imaju magnetski dipolni moment tako ga imaju i atomske jezgre. Relacija koja opisuje vezu između ukupnog spina jezgre I i dipolnog momenta jezgre je jednaka relaciji (3) uz naravno Landeov g -faktor koji je karakterističan za svaku jezgru. Konstanta proporcionalnosti između njih zove se giromagnetska konstanta, a označava se s γ . Do sada smo već opisali svojstvene vrijednosti hamiltonijana Zeemanove interakcije no sada nas zanima i vremenska evolucija svojstvenih stanja. Uzmemo li da je smjer vanjskog magnetskog polja u smjeru osi z , hamiltonijan interakcije je tada jednak:

$$\hat{H}_z = -\gamma B_0 \hat{I}_z. \quad (40)$$

Rješavajući vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu za rješenje dobivamo:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\omega_L t \hat{I}_z} |\psi(0)\rangle, \quad (41)$$

gdje je $|\psi(0)\rangle$ svojstveno stanje gore navedenog hamiltonijana, a ω_L Larmorova frekvencija koja je jednaka $\omega_L = \gamma B_0$. Klasična interpretacija dobivenog rezultata bila bi rotacija jezgre Larmorovom frekvencijom oko osi z . No cjelokupni hamiltonijan koji opisuje stanje atomske jezgre sadrži i dodatne članove:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{Zeeman}} + \hat{H}_{\text{Knight}} + \hat{H}_{\text{kemijski}} + \hat{H}_{\text{kvad}}. \quad (42)$$

Dakle osim Zeemanove interakcije prisutni su i drugi efekti koje jezgra osjeća kao što su zasjenjenje vanjskog

magnetskog polja vezanim elektronima (kemijski pomak) te hiperfina interakcija sa spinovima nesparenih elektrona (spinski pomak). Posljednji član u hamiltonijanu dolazi od kvadrupolne interakcije jezgre (tj. njezinog kvadrupolnog momenta) s gradijentom kristalnog električnog polja (član koji je dominantan kod nuklearne kvadrupolne rezonancije). Tu interakciju možemo (klasično) opisati promatrajući interakciju jezgre s lokalnim poljem. Energija te interakcije je:

$$U = \int \rho(\vec{r})V(\vec{r})d\vec{r}. \quad (43)$$

Razvijanjem potencijala kojeg osjeća jezgra do kvadratnog člana oko točke u kojoj se središte jezgre nalazi ($\vec{r} = 0$) dolazimo do sljedećeg izraza:

$$U = V(0) \int \rho(\vec{r})d\vec{r} + \sum_{\alpha} V_{\alpha} \int x_{\alpha}\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} \int x_{\alpha}x_{\beta}\rho(\vec{r})d\vec{r} + \dots, \quad (44)$$

gdje su uvedene supstitucije:

$$V_{\alpha} \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}} \right)_{r=0}, \quad (45)$$

$$V_{\alpha\beta} \equiv \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha}\partial x_{\beta}} \right)_{r=0}.$$

Prvi član u izrazu (44) je konstantan i on nam nije važan jer ne doprinosi cijepanju energijskih razina, drugi član je pak jednak nuli jer je ukupna sila (gradijent potencijala) koju osjeća jezgra jednaka nuli. Prvi netrivialni član (kod jezgara koje imaju kvadrupolno izobličenje odnosno imaju eliptični oblik) je treći član i on opisuje interakciju jezgre s gradijentom električnog polja (EFG). Kvantno-mehanički izraz (kojeg dobijemo zamjenjujući varijable s operatorima u gornjem izrazu te uvođenjem odgovarajućih supstitucija) koji opisuje ovu interakciju je jednak:

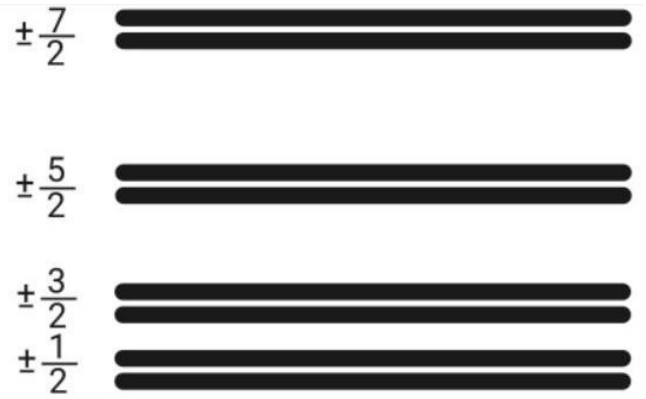
$$\hat{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} \hat{Q}_{\alpha\beta}. \quad (46)$$

Kvadrupolni moment u ovom izrazu definiran je na sljedeći način:

$$Q_{\alpha\beta} = \int (3x_{\alpha}x_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}r^2) \rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (47)$$

Doprinosi gradijentu magnetskog polja dolaze od ionske rešetke te nepotpunih elektronskih orbitala. Izraz koji je praktičniji za upotrebu (dobiven raspisom izraza (46) u sustavu u kojem je tenzor EFG-a dijagonalan) glasi:

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \left[(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \right], \quad (48)$$

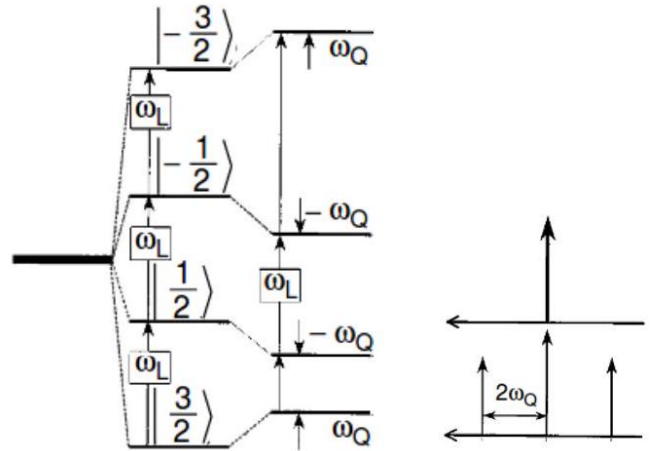


Slika 8. Cijepanje energijskih razina kvadrupolnom interakcijom za jezgru spina $I = \frac{7}{2}$.

gdje su uvedene sljedeće supstitucije:

$$eQ \equiv V_{ZZ}, \quad \eta \equiv \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}. \quad (49)$$

Magnetski dio hamiltonijana (Zeeman + Knight + kemijski član) u općenitom slučaju nije separabilan s kvadrupolnim članom. Kvadrupolni član nam daje vrlo važne informacije o elektronskoj strukturi sustava. Efekt kvadrupolnog člana na izgled energijskog spektra jezgre prikazan je na slici 9. Sustav atomskih jezgara se kao i sve



Slika 9. Utjecaj Zeemanovog i kvadrupolnog hamiltonijana na energijski spektar (lijevo) te izgled frekvencijskog spektra kojeg mjerimo (desno).

ostalo termalizira s okolinom odnosno jezgre zauzimaju energijska stanja sukladno Boltzmannovoj raspodjeli. Za sustav spina $I = \frac{1}{2}$ (naš sustav je $I = \frac{3}{2}$) raspodjela spina po projekcijama na temperaturi T izgleda:

$$\frac{n_{\uparrow}}{n_{\downarrow}} = e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} = e^{\frac{\gamma B_0}{k_B T}} \quad (50)$$

Poremećaj (promjenu) u toj raspodjeli možemo uzrokovati primjenom radiofrekventnog (RF) impulsa. Ono što

RF impuls uzrokuje je dakle induciranje prijelaza iz jednog svojstvenog spinskog stanja u drugo koristeći ac magnetsko polje okomito na smjer vanjskog dc magnetskog polja. Relacija (41) nam govori kako jezgra, klasično govoreći, rotira frekvencijom ω_L pa je promatranje utjecaja vanjske pobude jednostavnije u sustavu koji rotira zajedno s jezgrom. Zeemanov hamiltonijan u sustavu koji rotira s nekom proizvoljnom frekvencijom ω_R poprima izgled:

$$\hat{H}_{z,R} = -(\omega_L - \omega_R) \hat{I}_z = \Delta\omega \hat{I}_z. \quad (51)$$

Ono što iz ovoga vidimo jest da promatrano iz sustava koji rotira frekvencijom koja je jednaka frekvenciji ω_L atomska jezgra ne osjeća vanjsko magnetsko polje. Izložimo sada sustav linearno polariziranom RF impulsu frekvencije ω_I . Magnetsku komponentu tog elektromagnetskog vala možemo zapisati kao superpoziciju dva kružno polarizirana magnetska člana:

$$\begin{aligned} \vec{B}_I(t) &= \frac{1}{2} B_I (\hat{x} \cos \omega_I t + \hat{y} \sin \omega_I t) \\ &+ \frac{1}{2} B_I (\hat{x} \cos \omega_I t - \hat{y} \sin \omega_I t). \end{aligned} \quad (52)$$

Ukupan hamiltonijan u sustavu koji rotira frekvencijom $\omega_R \approx \omega_L$ je tada:

$$\begin{aligned} H_{z,R} &= \gamma \vec{I} \cdot (\vec{B}_0 + \vec{B}_I) \\ &= \Delta\omega I_z + \omega_x (I_{x,R} \cos(\omega_I - \omega_R)t + I_{y,R} \sin(\omega_I - \omega_R)t). \end{aligned} \quad (53)$$

Kada je frekvencija RF impulsa jednaka Larmorovoj frekvenciji hamiltonijan u sustavu koji rotira Larmorovom frekvencijom postaje vremenski neovisan i poprima izgled Zeemanovog hamiltonijana samo ovaj put za operator projekcije spina na os x :

$$\hat{H}_{z,R} = \omega_x \hat{I}_{x,R}. \quad (54)$$

Evolucija valne funkcije u tom sustavu je tada:

$$|\psi(t)\rangle_R = e^{i\omega_x t \hat{I}_{x,R}} |\psi(0)\rangle_R, \quad (55)$$

što klasično možemo shvatiti ponovno kao rotaciju oko osi x u sustavu koji rotira. Gledano iz laboratorijskog sustava atomska jezgra počinje ostvarivati spiralno gibanje odnosno sustav počinje ostvarivati magnetski moment i u x-y ravnini. Kvantno-mehanička očekivana vrijednost magnetskog momenta u x smjeru više nije iščezavajuća :

$$\langle \mu_x(t) \rangle = \gamma \langle \psi(t) | I_x | \psi(t) \rangle \neq 0. \quad (56)$$

Ukupan magnetski dipolni moment po jedinici volumena koji smo definirali kao magnetizaciju uzorka pobudjenjem se mijenja u vremenu. Prema Faradayevom zakonu to dovodi do induciranja elektromotorne sile na zavojnici prijemnika NMR uređaja. Kada je frekvencija RF impulsa različita od rezonantne frekvencije $\omega_I \neq \omega_L$ nuklearna jezgra „rotira“ oko sve tri osi pri čemu je kut koji zatvara vektor spina s osi z jednak:

$$\tan \theta = \frac{\omega_{x,y}}{\Delta\omega}. \quad (57)$$

Daleko od rezonancije osi se gotovo poklapaju tj. magnetizacija je konstantna pa nema izlaznog signala na prijemniku. Signal se pojavljuje tek kada se približimo rezonantnoj frekvenciji. Ukupni kut rotacije oko x osi u rotirajućem sustavu pod djelovanjem RF impulsa jednak je $\theta = \omega_x t$. Dva karakteristična kuta rotacije spina su $\frac{\pi}{2}$ zbog čega takav impuls nazivamo $\frac{\pi}{2}$ impulsom te π zbog čega takav impuls nazivamo π impulsom. $\frac{\pi}{2}$ impuls dakle spušta vektor spina u x-y ravninu u laboratorijskom sustavu dok π impuls zrcali projekciju spina. Ako je jezgra u početnom trenutku bila u stanju $S_z = \frac{1}{2}$ nakon π impulsa ona je u stanju $S_z = -\frac{1}{2}$. Nakon što sustav pobudimo (tj. nakon vremena trajanja RF impulsa) sustav se nastoji ponovno vratiti u termodinamičku ravnotežu. Iz dosad izloženog vidjeli smo kako odrediti Larmorovu frekvenciju te kako dobiti informacije o statičkoj interakciji preko kvadrupolne korekcije frekvencije. No i iz relaksacije sustava možemo saznati brojne karakteristike sustava jer se sustav relaksira upravo interagirajući sa svojom okolinom (dinamički). Relaksacija pobuđenih stanja opisana je Blochovim sustavom jednadžbi koje glase:

$$\begin{aligned} \frac{dM_{x,y}}{dt} &= \gamma (\vec{M}(t) \times \vec{B}(t))_{x,y} - \frac{M_x(t)}{T_2}, \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma (\vec{M}(t) \times \vec{B}(t))_z - \frac{M_z(t) - M_z(0)}{T_1} \end{aligned} \quad (58)$$

Navedene jednadžbe su fenomenološke te ih karakteriziraju dva parametra T_1 i T_2 koji označavaju vrijeme potrebno da se sustav vrati u spinsku ravnotežu te vrijeme potrebno da se izgubi koherentnost u precesiji spinova u x-y ravnini. Interakcije koje dovode do ovih pojava su spin-spin interakcija i interakcije spina s rešetkom. Za nas je posebno važna interakcija koja uključuje međudjelovanje spina i rešetke kojoj je pridruženo karakteristično vrijeme T_1 . Izmjena energije koja se pri tome događa temelji se na magnetskoj ili (iako rjeđe) kvadrupolnoj interakciji. Teorija nuklearne magnetske relaksacije za sustav koji nas zanima (nuklearna magnetska relaksacija u antiferomagnetima [1]) već je dugo poznata (od 1956.) i ona nam govori nekoliko za ovaj rad vrlo važnih stvari. Prva stvar je da je relaksacijsko vrijeme T_1 sa susceptibilnošću povezano na način da vrijedi:

$$\frac{1}{T_1} = 2\gamma_n^2 A^2 kT \sum_q \frac{\chi''_{\perp}(q, \omega_0)}{\omega_0} \propto T \sum_q \chi''_{\perp}(q, \omega_0). \quad (59)$$

Sumu koja se pojavljuje u ovom izrazu $\left[\sum_q \chi''_{\perp}(q, \omega_0) \right]$ nazivamo dinamička susceptibilnost. Ona je za razliku od statičke susceptibilnosti (koju mjerimo drugim metodama npr. SQUID) koja je jednaka:

$$\chi(q=0, \omega=0) \quad (60)$$

osjetljiva i na pojave za q vrijednosti veće od 0. Druga bitna stvar je da $\frac{1}{T_1}$ na visokim temperaturama (kada je sustav paramagnet) poprima konstantnu vrijednost:

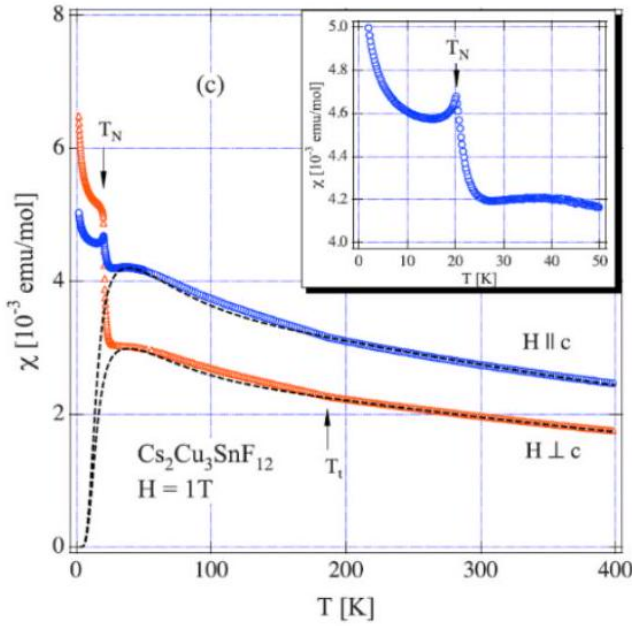
$$\lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T_1} = \text{const.} \quad (61)$$

odnosno da $\frac{1}{T_1 T}$ (veličina koja je proporcionalna dinamičkoj susceptibilnosti) pada s temperaturom sukladno Curie-Weissovom zakonu:

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T_1 T} \propto \frac{1}{T - T_{CW}}. \quad (62)$$

IV. FIZIKA PROBLEMA

Magnetska susceptibilnost za CCSF uzorak izmjerena je dc metodom pomoću SQUID magnetometra u temperaturnom rasponu do 400 K. Rezultat tih mjerenja prikazan je na slici 10. Na grafu sa slike 10 može se uočiti mala



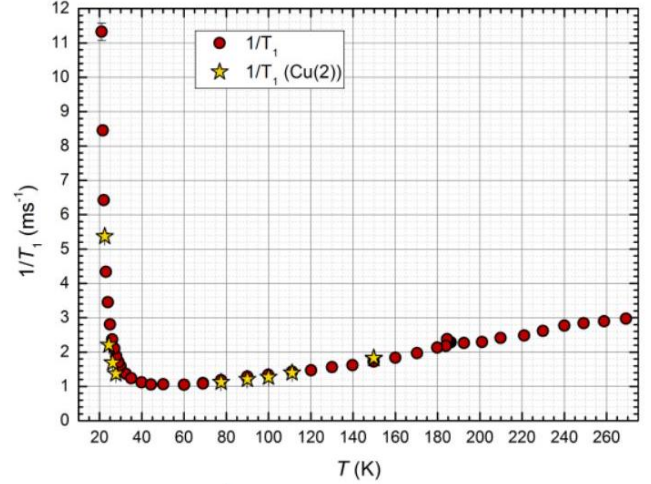
Slika 10. Ovisnost magnetske susceptibilnosti o temperaturi za CCSF spoj dobivena mjerenjem pomoću SQUID magnetometra [2].

anomalija u susceptibilnosti na $T_t = 185$ K za koju je odgovoran strukturni fazni prijelaz. Izmjerena susceptibilnost ima lokalni maksimum na temperaturi $T_{\max} = 38$ K te pokazuje naglo povećanje na $T_N = 20.2$ K i za magnetsko polje paralelno i okomito s kagome ravninama. Taj skok karakterističan je za 3D magnetska uređenja što znači da na dovoljno niskim temperaturama sustav prestaje biti kvazi 2D i prelazi u 3D. Daljnji skok u susceptibilnosti na nižim temperaturama posljedica je nečistoća u uzorku kojih ima u svakom realnom spoju. Crtkana krivulja prikazuje teorijsko predviđanje a dobivena je egzaktnom dijagonalizacijom hamiltonijana čije je osnovno stanje singletno. Teorijsko predviđanje gotovo savršeno opisuje susceptibilnost za $T > T_t$, odnosno magnetska susceptibilnost se ponaša sukladno Curie-Weissovom zakonu što je i očekivano jer na visokim temperaturama svi materijali postaju paramagneti. Slaganje s teorijom je dobro i za temperature ispod T_t . Maksimum koji se

pojavljuje na temperaturi $T_{\max} = 38$ K upravo koincidira s teorijskom predikcijom koja kaže da bi taj maksimum trebao biti na temperaturi:

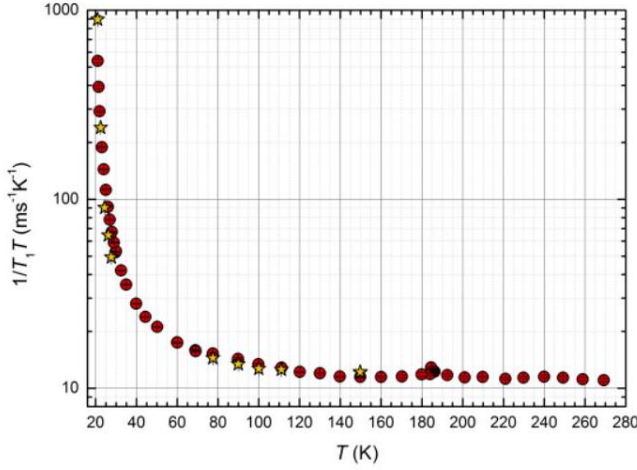
$$T_{\max} \cong \frac{1}{6} \frac{J}{k_B} = 40 \text{ K}. \quad (63)$$

Ovako niska temperatura lokalnog maksimuma (u usporedbi s $\frac{J}{k_B}$) karakteristika je visoko frustriranih $S = \frac{1}{2}$ HKAF-a i označava stvaranje singleta. Do sada je mjerenje dinamičke susceptibilnosti (NMR metodom) napravljeno u temperaturnom rasponu do 270 K. Rezultati tih mjerenja prikazani su na slici 11. Ono što je kod ovog



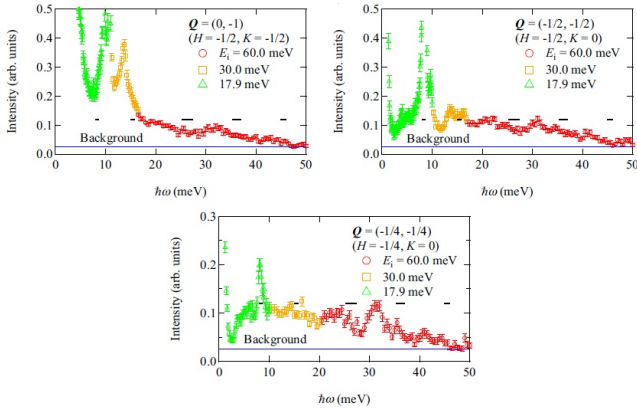
Slika 11. Ovisnost $\frac{1}{T_1}$ o temperaturi za spoj CCSF dobivena NMR metodom.

mjerenja neobično jest da i na ovako visokim temperaturama $\frac{1}{T_1}$ nije konstantno već raste proporcionalno s temperaturom što se može vidjeti na slici 12 gdje je prikazana ovisnost $\frac{1}{T_1 T}$ i ona je na visokim temperaturama konstantna. Kao što je prethodno rečeno $\frac{1}{T_1}$ na dovoljno visokim temperaturama mora biti konstantno što znači da u našem spoju postoje pobuđenja koja egzistiraju i na ovako visokim temperaturama. Usporedimo li statički izmjerenu susceptibilnost i susceptibilnost dobivenu dinamičkom metodom mjerenja odnosno mjerenjem vremena nuklearne relaksacije T_1 (susceptibilnost izmjerenu NMR tehnikom) vidjet ćemo da dobivamo drugačije rezultate. Kod dinamičkog mjerenja susceptibilnosti na visokim temperaturama sustav ima konstantnu susceptibilnost iako bi na tim temperaturama susceptibilnost trebala padati sukladno Curie-Weissovom zakonu. Kako je T_1 osjetljiv i na pojeve za $q > 0$ (dok dc susceptibilnost nije) ovo ukazuje na fenomen koji se javlja na nekom konačnom q faktoru. Ono što iz ovoga možemo zaključiti je da postoje pobuđenja koja egzistiraju i na ovako visokim temperaturama a da nisu magnetska. Za ta pobuđenja pretpostavljamo da su spinonska. Kao što je već rečeno graf dobiven statičkom analizom susceptibilnosti govori nam da dolazi do stvaranja singleta. Teorije koje nastoje objasniti ovu pojavu



Slika 12. Ovisnost $\frac{1}{T_1 T}$ o temperaturi za CCSF spoj dobivena mjerenjem pomoću NMR tehnike.

uglavnom podržavaju tvrdnju da je osnovno stanje spoja stanje spinske tekućine. Ispitivanja provedena metodom neelastičnog neutronske raspršenja (NNS) dala su rezultate koji podupiru tu tvrdnju. Na slici 13 prikazani



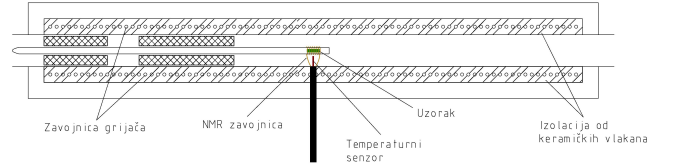
Slika 13. Spektar pobuđenja spoja CCSF dobiven NNS metodom [3].

su podaci dobiveni NNS-om. Ispitivanje je provedeno na različitim pozicijama u q -prostoru kristala s neutronima različitih energija čiji rezultati su međusobno spojeni kako bi se dobio širi spektar. Ono što možemo primijetiti je kako se ekscitacijski kontinuum proteže sve do oko 50 meV što je približno oko $2.5J$. Kako nam je donja granica kontinuiranog pobuđenja oko $0.15J \approx 3$ meV možemo govoriti kako imamo spektar koji je bez izražene strukture u širokom rasponu energija. Teorije koje se bave fermionskim pristupom spinskih pobuđenja (tj. gdje se pobuđenja opisuju pomoću spinona) iz osnovnog stanja koje je spinska tekućina pokazuju upravo da je njihov ekscitacijski spektar kontinuiran i gotovo bez obilježja u širokom rasponu do $2.7J$. Ova teorijska gor-

nja granica je u skladu s gornjom granicom utvrđenom NNS-om. Dakle pretpostavljamo kako pobuđenja u ovakvim spojevima potječu od spinonskih ekscitacija i da je stanje kvantne spinske tekućine (RVB) osnovno stanje HKAF sustava. Sada kada znamo da je gornja granica spinonskih ekscitacija oko 50 meV (što kod termalnih pobuđenja odgovara otprilike temperaturi od oko 300 °C) želimo ispitati ponašanje T_1 vremena na temperaturama višim od tih 300 °C jer bi iznad te temperature sustav trebao ostati bez mogućnosti daljnjih pobuđenja te bi trebao početi pokazivati svojstva paramagneta odnosno $\frac{1}{T_1 T}$ bi trebala početi padati s temperaturom. Izmjerimo li takvu ovisnost dobit ćemo potvrdu da se ovaj sustav zaista pobuđuje preko spinona, no ako pak susceptibilnost ne počne padati to bi značilo da u sustavu postoje još neka pobuđenja koja egzistiraju i na višim temperaturama nego što je maksimalna temperatura za spinone.

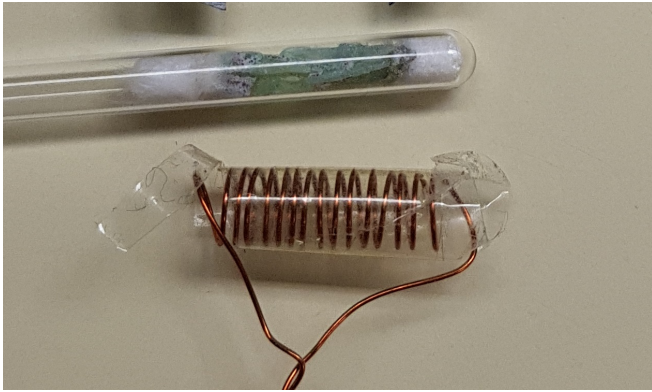
V. POSTAV ZA MJERENJE

U svrhu mjerenja izrađena je visokotemperaturna pećnica za eksperimente s nuklearnom magnetskom rezonancijom. Procijenjeni temperaturni raspon rada ove pećnice je od sobne temperature pa do 1000 °C. Za hlađenje pećnice nisu potrebni dodatni uređaji već se ona hladi sama kroz okolinu. Shematski prikaz konstrukcije same pećnice prikazan je na slici 14. Prednost ovakvog



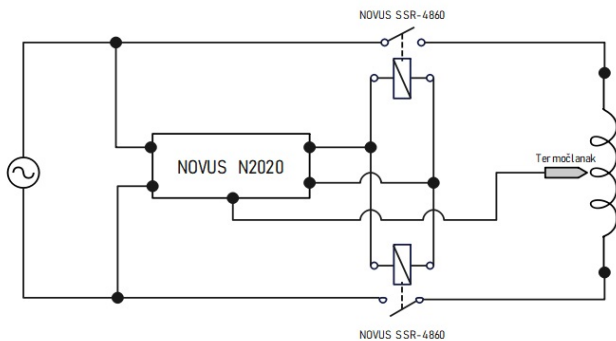
Slika 14. Pećnica za nuklearnu magnetsku rezonanciju.

dizajna pećnice je taj da nam omogućava kontrolu atmosfere oko kapilare s uzorkom gdje se nalaze termočlanak i zavojnica NMR-a što je u našem slučaju vrlo važno. Naime ispitivanje provodimo na visokim temperaturama a kako kisik ima svojstvo vezanja s ostalim elementima moglo bi prilikom ispitivanja doći do oksidacije vodiča zavojnice NMR-a pomoću koje vršimo mjerenje. Samim time bi došlo i do grešaka u rezultatima dobivenih takvim mjerenjem. Kako bi to izbjegli standardnu atomsfere zamjenit ćemo plinom dušika. Glavne dijelove pećnice čine namotaji grijaača, termoelement i NMR zavojnica. Peć je konstruirana koncentrično s obzirom na kapilaru u kojoj se nalazi ispitni uzorak. Dimenzije uzorka na kojem se radilo ispitivanje su $1 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ a nalazio se u zataljenoj kapilari od kvarcnog stakla vanjskog promjera 3 mm ispunjenoj plinom argona. RF zavojnica cilindrično je namotana direktno na kapilaru s uzorkom i ima ukupno 14 namotaja. Žica od koje su načinjeni namotaji je od bakra. Kako bi namotaji ostali na mjestu učvršćeni su pomoću mase otporne na vatru do 1200 °C



Slika 15. Uzorak u kapilari i NMR zavojnica.

(TKK Tekadom 1200 °C). Zavojnica grijača namotana je na cijev od alumine (Al_2O_3) vanjskog promjera 24 mm i unutrašnjeg promjera 19 mm. Na sredini te cijevi nalazi se prorez veličine 6 mm kroz koji prolaze izvodi NMR zavojnice i termoelement. Zavojnica grijača ima otpor od 36 Ω . Vanjska površina cijevi od alumine je ohrapvljena (pjeskarenjem) kako bi zavojnica grijača ostala fiksirana na željenom mjestu. Termočlanak se postavlja blizu kvarcne cijevi s uzorkom. Na taj način osiguravamo ispravno mjerenje temperature na kojoj se nalazi uzorak. Kontrolu temperature vršimo pomoću spoja prikazanog na slici 16. On se sastoji od 2 releja Novus SSR-4860, kontrolera Novus N2020 te termočlanka. Cijeli se sklop zatvara tako da ga stavimo u kočište izrađeno od čelika. Optimalni frekvencijski raspon ovako izrađene NMR pećnice je od 45 MHz do 65 MHz. Kako bi otklonili utjecaj okoline (elektromagnetske smetnje) pećnicu zajedno s pratećom elektronikom zatvaramo u metalno kućište (Faradayev kavez). Svi kabeli unutar tog kućišta



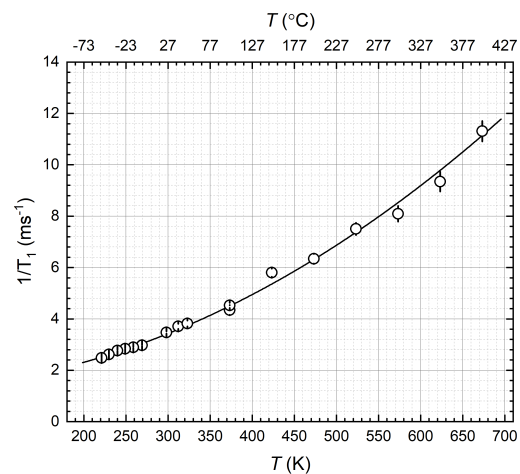
Slika 16. Shematski prikaz spoja za kontrolu temperature.

su koaksijalni, a svi kabeli od napajanja izvan kućišta su omotani aluminijskom folijom kako bi spriječili da se ponašaju kao antene i da onečišćuju izmjereni signal. Osim pećnice postav se sastoji i od prateće elektronike za obradu signala kao što su: Tuning-Matching kutija, usmjerni spreznik, NMR spektrometar (Tecmag Redstone), kW pojačalo, predpojačalo i računalo. Računalni pro-

gram pomoću kojeg upravljamo mjerenjem je TNMR. Parametri mjerenja su sljedeći: vrijeme trajanja $\pi/2$ impulsa je $t_{\pi/2} = 3.5$ ms, vrijeme trajanja π impulsa je $2t_{\pi/2}$ a vremenski period između ta dva impulsa je $\sigma = 10$ μs . Repetitive (ponavljanja) se događaju svakih 10 ms na ukupno 5000 akvizicija.

VI. REZULTATI MJERENJA

NMR mjerenje na uzorku provedeno je na više temperatura u rasponu od 200 K do 700 K. Izmjerene vrijednosti prikazane su na slici 17. Dobivene rezultate možemo promatrati i kao nadogradnju rezultata dobivenih NMR mjerenjem pri niskim temperaturama prikazanih na slikama 11 i 12. Rezultati koje smo dobili razlikuju



Slika 17. Ovisnost $\frac{1}{T_1}$ o temperaturi u rasponu od 200 K do 700 K. Krivulja prikazana na slici dobivena je prilagodbom izmjerenih podataka na funkciju oblika $f(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2$.

se od onih koje smo očekivali. Naime, kao što je u prethodnim poglavljima objašnjeno, očekivali smo da će $\frac{1}{T_1}$ nakon što prijeđemo gornju granicu energije postojanja spinona (čiji je temperaturni ekvivalent otprilike 600 K) postati konstantno no to se nije dogodilo. Rezultati koje smo dobili pokazuju upravo suprotno ponašanje. Naime kao što je i vidljivo sa slike 17, $\frac{1}{T_1}$ ne samo da nije s porastom temperature ostalo konstantno nego je na visokim temperaturama taj rast još i izraženiji nego kod niskih temperatura. Osim izmjerenih podataka na slici 17 prikazana je i krivulja dobivena "fitanjem" funkcije oblika $f(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2$ na podatke dobivene mjerenjem. Slaganje dobivene krivulje s izmjerenim podacima je vrlo dobro. Ono što nam izgled ove funkcije govori jest da osim spinonskih pobuđenja (koja se manifestiraju kroz član a_0) postoje i dodatna pobuđenja koja ne dopuštaju sustavu pa prijeđe u paramagnetsku fazu. Postavlja se pitanje koja? Kako bi to objasnili moramo se vratiti na opis nuklearne magnetske relaksacije. Opis koji je dan u poglavlju 5 odnosio se na opis spinonskih ekscitacija, no

postoji i drugi doprinos u toj interakciji a to je doprinos od vibracija kristalne rešetke. Pobuđenja kod vibracija kristalne rešetke opisuju kvazi-čestice koje nazivamo fononi (oni predstavljaju kvant energije mehaničkih vibracija kristalne rešetke). Vezanje između vibracija kristalne rešetke i spinova možemo općenito opisati s hamiltonijanom koji glasi:

$$\hbar H_I = \hbar \sum_q F^{(q)} A^{(q)}, \quad (64)$$

gdje su $F^{(q)}$ i $A^{(q)}$ operatori rešetke i spina. Operator rešetke, kojeg ćemo radi jednostavnosti označavati bez indeksa q , općenito je funkcija relativnih položaja

$$\vec{R}_{12} = \vec{R}_1 - \vec{R}_2 = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 + \vec{u}_1(\vec{r}_1) - \vec{u}_2(\vec{r}_2) \quad (65)$$

susjednih atoma (iona) u rešetci. U dugovalnoj aproksimaciji $(\vec{u}_1 - \vec{u}_2)_x$ možemo aproksimirati s prvim članom u razvoju koji glasi $(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \frac{\partial \vec{u}_1}{\partial x}$. Sukladno tome F možemo zapisati kao funkciju tenzora deformacije rešetke:

$$W_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right), \quad (66)$$

na način da je:

$$F = F_0 + F_1 W + F_2 W^2 + F_3 W^3 + \dots \quad (67)$$

U ovom izrazu F_1 je tenzor drugog reda a izraz $F_1 W$ označava $\sum_{i,k} F_{1,ik} W_{ik}$; F_2 je tenzor četvrtog reda ... U kvantnoj teoriji vibracija rešetke F_1, F_2, F_3 itd. su kompleksni brojevi dok je W operator emisije ili apsorpcije fonona. Prvi član u izrazu (67), $F_1 W$, tada označava apsorpciju ili emisiju jednog fonona (direktan proces) dok drugi član označava apsorpciju (emisiju) dva fonona ili pak apsorpciju jednog fonona te emisiju drugog (Ramanov proces). Relaksacijsko vrijeme NMR-a kod direktnog procesa (procesu direktnog rasprišenja fonona) dano je izrazom:

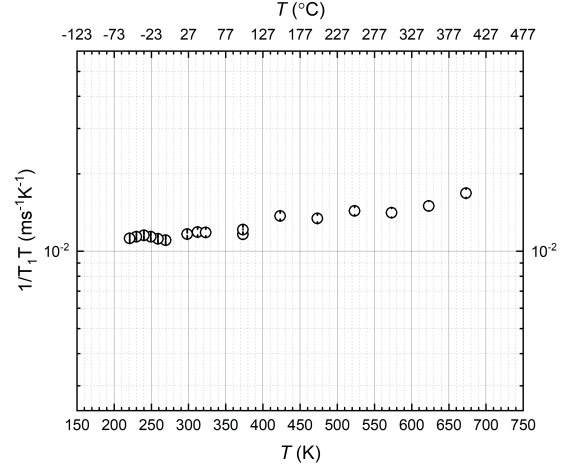
$$\frac{1}{T_1} \approx 9\pi\Omega \left(\frac{F_1}{\Omega} \right)^2 \left(\frac{\omega_0}{\Omega} \right)^2 \left(\frac{k\Theta}{mv^2} \right) \left(\frac{T}{\Theta} \right) \propto T. \quad (68)$$

Interakcije koje se pak odvijaju putem Ramanovog procesa imaju relaksacijsko vrijeme T_1 opisano izrazom:

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{81\pi}{10} \left(\frac{F_2}{\Omega} \right)^2 \left(\frac{k\Theta}{mv^2} \right)^2 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^2 \Omega \propto T^2. \quad (69)$$

U izrazima (68) i (69) v je brzina zvuka, Θ Debyeova temperatura, $\hbar\omega_0$ energija nuklearnog spina a $k_B\Theta = \hbar\Omega$. Usporedimo li funkciju za "fitanje" na dobivene rezultate s ovisnostima o temperaturi recipročnog vremena NMR relaksacije za direktni te Ramanov proces, vidimo da su upravo to procesi koji na visokim temperaturama dominiraju u ovom spoju. Dakle spinonski doprinos relaksaciji očito postoji (u obliku člana a_0), ali on je zasjenjen s fononskim doprinosima koji se aktiviraju pri sličnim temperaturama. U korist te teze govori i to da

na grafovima sa slike 13 možemo vidjeti fononske vrhove koji se javljaju na energiji od 31 meV (na svim izmjenjenim pozicijama u q -prostoru) što znači da je taj doprinos prisutan i kod sobnih temperatura i on već tada dijelom određuje izgled dinamičke susceptibilnosti. Na temelju svega izrečenog možemo zaključiti kako su uzrok neobičnosti koju smo primijetili u dinamičkoj susceptibilnosti fononska pobuđenja. Dinamička susceptibilnost dobivena NMR metodom kod ovog mjerenja prikazana je na slici 18. Kao što možemo vidjeti zbog toga što fo-



Slika 18. Ovisnost $\frac{1}{T_1}$ o temperaturi u rasponu od 200 K do 700 K.

nonska pobuđenja doprinose $\frac{1}{T_1}$ i u članovima višeg reda u temperaturi, susceptibilnost ne samo da neće padati sukladno Curie-Weissovom zakonu nego će doći i do dodatnog rasta dinamičke susceptibilnosti s porastom temperature. Ovim mjerenjem smo dakle uspjeli odrediti uzrok postojanja konstantne dinamičke susceptibilnosti na temperaturama blizu sobne te odrediti njezino ponašanje i na još višim temperaturama.

VII. ZAKLJUČAK

Prethodnim istraživanjem dinamičke susceptibilnosti spoja $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ utvrđeno je postojanje neobičnog ponašanja susceptibilnosti na temperaturama blizu sobne. Iz rada koji se bavi NNS ispitivanjem ovog spoja saznali smo da su magnetska pobuđenja u ovom spoju spinoni čija je gornja granična energija postojanja približno 50 meV što odgovara temperaturi od oko 600 K. Dakle temperatura do koje postoje ta pobuđenja je puno veća nego što je do tada bilo provedeno ispitivanje dinamičke susceptibilnosti. Kako bi proveli ispitivanje na tim višim temperaturama izrađena je visokotemperaturna pećnica za NMR i izvršeno je mjerenje relaksacijskog vremena T_1 (koje je sukladno relaciji (59) obrnuto proporcionalno dinamičkoj susceptibilnosti) do temperatura bliskih temperaturi granice pobuđenja spinona. Ono

što su nam rezultati mjerenja rekli jest da i na tim temperaturama $\frac{1}{T_1}$ ne postane konstantno već je njezin rast još izraženiji. Na kraju smo zaključili da neobičnost u dinamičkoj susceptibilnosti koju smo primijetili nije is-

ključivo porijeklom od spinona već da na tim temperaturama počinju značajnije doprinosti interakcije preko fonona. Oni su dakle razlog postojanja neobične dinamičke susceptibilnosti na višim temperaturama.

-
- [1] T. Moriya, Nuclear magnetic relaxation in antiferromagnetics, *Progress of Theoretical Physics* **16**, 23 (1956).
- [2] T. Ono, K. Morita, M. Yano, H. Tanaka, K. Fujii, H. Uekusa, Y. Narumi, and K. Kindo, Magnetic susceptibilities in a family of $s=1/2$ kagome antiferromagnets, *Physical Review B* **79**, 174407 (2009).
- [3] M. Saito, R. Takagishi, N. Kurita, M. Watanabe, H. Tanaka, R. Nomura, Y. Fukumoto, K. Ikeuchi, and R. Kajimoto, Structures of magnetic excitations in the spin-1/2 kagome-lattice antiferromagnets Cs₂Cu₃SnF₁₂ and Rb₂Cu₃SnF₁₂, *Physical Review B* **105**, 064424 (2022).
- [4] W. Warren Jr and W. Clark, Simple furnace for high temperature nuclear magnetic resonance experiments, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **1**, 1019 (1968).
- [5] H. Ehrenreich, Magnetic States: Theory of Magnetism in Transition Metals. Proceedings of the International School of Physics " Enrico Fermi," Course 37, Varenna, Italy, June 1966. W. Marshall, Ed. Academic Press, New York, 1967. xiv+ 454 pp., *Science* **161**, 154 (1968).
- [6] A. Abragam, *The principles of nuclear magnetism*, 32 (Oxford university press, 1961).