

# Niskodimenzionalni kvantni magnetizam u $\text{SeCuO}_3$ i $m\text{-NO}_2\text{PhBNO}$

---

Cvitanić, Tonči

Doctoral thesis / Disertacija

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:449246>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-14**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Tonči Cvitanić

**NISKODIMENZIONALNI KVANTNI  
MAGNETIZAM U  $\text{SeCuO}_3$  i  $m\text{-NO}_2\text{PhBNO}$**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2020.



Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet, Fizički odsjek

Tonči Cvitanić

# **NISKODIMENZIONALNI KVANTNI MAGNETIZAM U $\text{SeCuO}_3$ i $m\text{-NO}_2\text{PhBNO}$**

DOKTORSKI RAD

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

Zagreb, 2020.



University of Zagreb

Faculty of Science, Department of Physics

Tonči Cvitanić

# **LOW DIMENSIONAL QUANTUM MAGNETISM IN $\text{SeCuO}_3$ AND $m\text{-NO}_2\text{PhBNO}$**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor:  
izv. prof. dr. sc. Mihael S. Grbić

Zagreb, 2020



*Istraživanje koje je dovelo do ove disertacije u cijelosti je izvršeno na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu u Laboratoriju za nuklearnu magnetsku rezonanciju pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Mihaela S. Grbića.*

## Informacije o mentoru

Mihael S. Grbić je rođen 13. siječnja 1982. u Sisku. Stječe titulu diplomirani inženjer fizike na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta (PMF) Sveučilišta u Zagrebu 2005. godine, polje fizika kondenzirane materije. Na istom fakultetu (i u istom polju) doktorirao je 2011. godine. Tijekom doktorata boravi kao gostujući znanstvenik na Laboratoire National des Magnétiques Intenses u Grenoblu (Francuska), a zatim iza doktorata tamo boravi i na poslijedoktorskom usavršavanju do kolovoza 2012.godine. Potom odlazi na drugo postdoktorsko usavršavanje na Institute of Solid State Physics u Kashiwi (Japan) gdje boravi do travnja 2014. Iste godine, prilikom povratka na PMF, bira se u znanstveno-nastavno zvanje docent, a krajem 2019. stječe titulu višeg znanstvenog suradnika na PMF-u u Zagrebu. U 2020. godini bira se u znanstveno-nastavno zvanje izvandrednog profesora. Dosad je sudjelovao na dva međunarodna i dva domaća projekta, od kojih su najznačajniji projekt Unity through Knowledge Fund-a Quantum CorES (međunarodni), te infrastrukturni projekt PMF-a CeNIKS (domaći), gdje je na oba bio koordinator. U istraživačkom radu se orijentirao na proučavanje jako koreliranih sustava tehnikom nuklearne magnetske rezonancije od kojih specifično supravodiče, kvantne magnetne, frustrirane sustave i sustave teških fermiona, a dosad je objavio 19 radova u časopisima s međunarodnom recenzijom. Izv. prof. dr. sc. Grbić član je Hrvatskog fizikalnog društva i Europskog fizikalnog društva.

*Tko se uvije ostat će čitav,  
Tko se prigne, bit će ispravljen,  
Tko prazan ostane bit će ispunjen,  
Tko se istroši, obnovit će se,  
Tko malo sazna znanje će jamačno steći,  
Tko puno sazna na sumnji će se peći.*  
Lao-tse, Knjiga puta i vrline, XXII

## Zahvale

Zahvaljujem se svima koji su mi pomogli na mom putu ka doktorskom radu: Prof. Miroslavu Požeku na mogućnosti da radim u laboratoriju za Nuklearnu magnetsku rezonanciju kao i na mnogim konstruktivnim primjedbama i savjetima tijekom znanstvenog rada; Damjanu Pelcu na suradnji i pomoći u provođenju istraživanja te na brojnim savjetima vezanim uz fiziku; dr. sc. Ivanu Kupčiću koji je prenio široko znanje iz fizike čvrstog stanja mnogim studentima, kao i meni.

Hvala i svim osobama koje su nesebično pomogle i sudjelovale u istraživanjima vezanim uz ovaj rad: dr. sc. Ivici Živkoviću, koji nam je ustupio uzorak i sudjelovao u brojnim diskusijama, kolegi Vinku Šuriji koji je zajedno sa mnom sudjelovao u istraživanju  $\text{SeCuO}_3$  spoja, dr. sc. Mladenu Horvatiću za pomoć pri razumijevanju tetramerske fizike, prof. Dominiku Cinčiću, za kristalnu karakterizaciju uzoraka i dr. sc. Nađi Došlić za proračun elektronske orbitale.

Posebna zahvala ide i inženjeru Marinu Lukasu te inženjeru Zlatku Kvočiću koji su s bogatim znanjem iz mehanike i s velikom preciznošću izradili dijelove za rotator.

Zahvaljujem svojim roditeljima na pomoći i razumijevanju tijekom studija. Neizmjereno hvala Moniki jer mi je pomogla kada mi je bilo najteže i podupirala cijelo vrijeme: bez nje ovog rada ne bi bilo.

Najveću zahvalu upućujem mentoru, izv. prof. Mihaelu Grbiću na strpljivosti, upornosti, svesrdnoj pomoći koja je nadišla granice mentorstva, te brojnim komentarima i ispravkama tijekom pisanja ovog rada.

## Sažetak

Niskodimenzionalni kvantni magnetizam važna je grana istraživanja u fizici kondenzirane tvari. Materijali niskodimenzionalne magnetske strukture često imaju bogate fazne dijagrame kao posljedicu kvantnih fluktuacija i prostorne ograničenosti, te nude izvrsnu platformu za testiranje teorijskih predviđanja poput kvantno-kritičnih točaka i Bose-Einstein kondenzacije. U sklopu fizike niskih dimenzija proučavani su magnetski izolirani klasteri, jednodimenzionalni lanci poput Haldaneovog lanca, spinske ljestve i dvodimenzionalne ravnine, od kojih je možda najpoznatija grupa visokotemperaturnih supravodiča. Nuklearna magnetska rezonancija, uparena s nuklearnom kvadrupolnom rezonancijom, nezaobilazna je u razumijevanju fizike takvih materijala. Tim tehnikama dobiva se direktan uvid u magnetsko i električno polje u blizini atomske jezgre od interesa. Spektroskopska i relaksacijska mjerenja tih tehnika nam omogućuju uvid u statičku i dinamičku spinsku susceptibilnost.

U ovom radu proučavat ćemo dvije niskodimenzionalne magnetske strukture: spinski klaster  $\text{SeCuO}_3$  i Haldaneov lanac  $m\text{-NO}_2\text{PhBNO}$  tehnikama nuklearne magnetske i kvadrupolne rezonancije. S obzirom da su uzorci monokristali, u sklopu ovog rada izrađen je i goniometar koji omogućuje preciznu orijentaciju uzorka. Ovisnost o orijentaciji parametar je na koji je NMR tehnika osjetljiva, stoga je mogućnost ugađanja tog parametra vrijedan dodatak već postojećoj eksperimentalnoj tehnici. Oba spoja karakterizirana su rendgenskom difrakcijom i određen im je fazni dijagram mjerenjem toplinskog kapaciteta. Glavna saznanja dobivena tijekom istraživanja koje je rezultiralo ovim radom su dublji lokalni uvid u spinsku strukturu tetramera, s posebnim naglaskom da su središnji spinovi ti koji se singletno uređuju, što je direktno potvrđeno, te na snažne fluktuacije vanjskih spinova. Za haldane sustav potvrđena je izotropnost uzorka, te je mapiran fazni dijagram. Istraživanja u području Luttingerove tekućine pokazuju da se radi o privlačnoj interakciji, kao što je i predviđeno Haldaneovom teorijom.

**Ključne riječi:** NMR spektroskopija, NQR spektroskopija, dvoosni rotator, niskodimenzionalni magnetizam, tetramer, Bose-Einstein kondenzat, Luttingerova tekućina, Haldaneov lanac.

## Extended Abstract

Low-dimensional quantum magnetism is an important branch of research in the condensed matter physics. Materials that have a low-dimensional magnetic structure often have rich phase diagrams as a consequence of quantum fluctuations and spatial constraints and offer an excellent platform for testing of the theoretical predictions. Quantum transitions between phases, which can be caused by mechanical or magnetic effects, deserve special mention since they are also the subject of a lot of research. In the vicinity of such a transition, quantum fluctuations determine the physical system, and the system behaves universally, independent of the chemical and other specifics of the system itself. As a part of the low-dimensional physics, magnetically isolated clusters like one-dimensional chains such as the Haldane chain, the spin ladders, and two-dimensional planes of which perhaps the most well-known is the group of high-temperature superconductors, have been studied.

Nuclear magnetic resonance technique, paired with the Nuclear quadrupole resonance technique, is indispensable in understanding the physics of such materials. These techniques provide direct insight into the magnetic and electric field near the atomic nucleus of interest. The spectroscopic and relaxation measurements of these techniques allow insight into static and dynamic spin susceptibility. Using single crystal samples for the experiment is extremely beneficial, for the NMR technique can resolve angle, and thus provide angle-related information that is lost if the sample is in a powder form. However, to be able to use the single crystal samples, a goniometer must be able to orient the sample in the desired orientation. Thus, in the scope of this thesis, a goniometer was designed and manufactured. This goniometer proved to be very reliable, made to withstand high magnetic fields and to be able to rotate in the low temperature environment.

This paper will present the study of two low-dimensional magnetic structures: the spin cluster  $\text{SeCuO}_3$  and the Haldane chain  $m\text{-NO}_2\text{PhBNO}$  ( $\text{BoNO}$ ) by nuclear magnetic and quadrupole resonance techniques.

Spin clusters possess simple intracenter interactions that can be well described theoretically and confirmed experimentally.  $\text{SeCuO}_3$  compound cluster is worth studying because of its elusive simplicity. It is characterized by a wide temperature range of low-dimensional physics, from 8 K when the antiferromagnetic phase arises, to the room temperature at which it still doesn't follow the Curie-Weiss magnetism model. The behavior of a com-

pound over a wide temperature range, from the antiferromagnetic phase to the activation behavior within tetramer spins, will be studied in the scope of this thesis. The Haldane system m-NO<sub>2</sub>PhBNO is interesting because it is a good candidate for an ideal Haldane chain, given the complete isotropy of the spin. Previous realizations of the Haldane chain of integer spin have a large anisotropy because the spin carrier is an ion of a transition metal group. In contrast, this system is a completely organic compound, where the integer spin is achieved in a molecular electron orbital. In addition, the two critical magnetic fields at which the quantum phase transitions, characteristic of such systems, occur are relatively low, with the upper field at  $H_{c2} \leq 40$  T. We have characterized the phase diagram of the system at low magnetic fields and studied the one-dimensional physics region of the phase diagram described by the Luttinger fluid.

In the first chapter of this thesis, *Introduction*, a brief overview of the magnetism was presented, with special emphasis on low dimensional physics regarding magnetic interactions. Motivation is given for this thesis.

In the second chapter, *The NMR experiment*, overview of the experimental setup is given – the physics of the NMR, electronics and different measurement techniques that were used during the experimental research that is described in this thesis. Design and manufacturing, as well as using the rotator is described in details there.

Third and fourth chapters cover experimental research of the tetramer compound SeCuO<sub>3</sub> and Haldane chain system m-NO<sub>2</sub>PhBNO, respectively. Structural overview is described at the beginning, followed by theoretical description of expected physics and previous measurements. Main part of these chapters is the presentation of the experimental data generated in the scope of this thesis and its analysis. A vast amount of data was gathered during this doctoral research. The SeCuO<sub>3</sub> was characterized and its orientation determined by the crystallographic X-ray measurements. Phase transition to 3D ordered state was mapped with respect to magnetic field using homemade heat capacity method. Nuclear quadrupolar resonance spectrum was measured in the ordered phase, as well as relaxations. Small magnetic field was used as a perturbation to the quadrupolar Hamiltonian to determine the spin site responsible for the resonance signal. Nuclear magnetic resonance measurements were conducted and line shift was taken. An effort was made to completely understand complicated NMR spectrum, but to no avail at the time of the writing of this thesis. For the m-NO<sub>2</sub>PhBNO, characterisation and orientation was also done by the crys-

tallographic X-ray. Phase diagram was mapped with homemade heat capacity method at very low temperatures,  $T < 0.5$  K. Nuclear magnetic resonance spectrum was measured, and used to determine the best possible NMR line to conduct relaxation measurements on. Relaxation measurements were conducted at varying magnetic fields and temperatures in the phase region of Luttinger-liquid physics.

Fifth chapter is the conclusion and outlook of the entire thesis. Main findings regarding  $\text{SeCuO}_3$  are determination of the critical exponent connected to phase transition into anti-ferromagnetic state, lack of the NQR signal for the Cu2 crystal position, determination of the Cu1 crystal position to the visible NQR signal and relaxation and line shift measurements that both provide irrefutable evidence of singlet pairing of the inner tetramer spins, and their activation as the temperature is raised. This activation energy is consistent with spin interaction determined from a non-local methods. For the  $\text{BoNO}$  compound, a plethora of characterisation methods has been done, including the cooperation with chemistry department and Ruđer Bošković Institute, but also the heat capacity measurement setup made in-house. In the scope of this thesis, Luttinger liquid region of the phase diagram has been studied. It was shown that inside the Luttinger liquid region of the phase diagram the interaction is attractive, as was theoretically predicted for the Haldane chain system. These findings will provide a good basis for the start of measurements at low temperature and high magnetic field facilities, required to fully understand this compound.

Additionally, Appendix A contains specifics of the calculations for the eigenvalues and eigenstates for the  $\text{SeCuO}_3$  tetramer model.

**Keywords:** NMR spectroscopy, NQR spectroscopy, two axis goniometer, low-dimensional magnetism, tetramer, Bose-Einstein condensate, Luttinger liquid, Haldane chain.

# Sadržaj

<b>1 Uvod</b>	<b>1</b>
1.1 Pregled fizike magnetizma	1
1.2 Niskodimenzionalna fizika	4
1.3 Motivacija i pregled dosadašnjih istraživanja	6
<b>2 NMR eksperiment</b>	<b>9</b>
2.1 Teorija nuklearne magnetske rezonancije	9
2.1.1 Zeemanovo cijepanje	9
2.1.2 Hiperfina interakcija	15
2.1.3 Kvadrupolna interakcija	17
2.1.4 Mjerenja na monokristalu – rotacija uzorka	18
2.2 Eksperimentalni postav	19
2.2.1 <i>Bottom- i top-tuning</i> metoda	21
2.3 Izrada dvoosnog rotatora	23
<b>3 SeCuO<sub>3</sub></b>	<b>30</b>
3.1 Struktura	32
3.2 Teorijsko razmatranje tetramera i dosadašnja mjerenja	34
3.3 Toplinski kapacitet – mjerenja faznog prijelaza	40
3.4 NQR i NMR mjerenja	41
3.4.1 Određivanje pozicije vidljivog bakra	41
3.4.2 Antiferomagnetska faza	44
3.4.3 1D i tetramersko ponašanje	48
3.4.4 NMR mjerenja	49



3.5	Implikacije rezultata	52
<b>4</b>	<b>BoNO</b>	<b>54</b>
4.1	Struktura	54
4.2	Teorijski fazni dijagram	56
4.2.1	Tomonaga – Luttingerova tekućina	57
4.2.2	Haldaneov lanac	58
4.2.3	BEC	61
4.3	Dosadašnja mjerenja	63
4.4	Karakterizacija toplinskim kapacitetom	65
4.5	Rezultati	69
4.5.1	Orijentacija uzorka	72
4.5.2	Relaksacijska mjerenja	75
4.6	Implikacije rezultata	78
<b>5</b>	<b>Zaključak</b>	<b>80</b>
<b>A</b>	<b>Račun energetskih stanja tetramera</b>	<b>82</b>
A.1	Matrični izraz za tetramerski hamiltonijan	82
A.2	Rješenja hamiltonijana	85
A.3	$J_{11} = 0$	86
A.4	$J_{12} = 0$	86
A.5	Fizikalni prikaz osnovnog i pobuđenih stanja tetramera	87
	<b>Literatura</b>	<b>89</b>

# Poglavlje 1

## Uvod

### 1.1 Pregled fizike magnetizma

Još u prapovijesno doba, čovjek je zasigurno naišao na kamen koji ima čudna svojstva. Kamen bi privlačio neka zrnca zemlje i drugih kamena bez ikakve vidljive spona među njima. Ako bi slučajno tom kamenu približio drugi, sličan kamen, ta dva kamena bi se jako privlačila u jednoj orijentaciji, ali okretanjem jednog kamena moglo bi se postići i da se odbijaju. Kamen s takvom sposobnosti ljudi su prozvali magnetom, a nevidljivo djelovanje među njima magnetskom silom. [1]

Nakon puno stoljeća, ljudi su otkrili da magneti mogu pokazati i određeni smjer prilikom kretanja Zemljom, te da im takav kamen može pomoći u navigaciji. Tako su, davno prije moderne ere i moderne fizike te možda njezine najčudnije grane, kvantne mehanike, ljudi otkrili magnetizam i koristili njegova svojstva za pomoć u navigaciji. Ipak, za objašnjenje te čudne sile trebalo je čekati upravo na kvantnu mehaniku.

U kvantnoj fizici, magnetizam nastaje iz nabijene čestice koja posjeduje kutnu količinu gibanja  $\mathbf{L}$  i iz intrinzičnog svojstva gotovo svih čestica, nabijenih i nenabijenih, spina  $\mathbf{S}$ . Spin je posebna vrsta kutne količine gibanja svojstvene pojedinoj čestici koja nema pravu klasičnu analogiju te se mora promatrati kvantno.

Magnetsku tvar, s obzirom na odziv magnetizacije ( $\mathbf{M}$ ) u vanjskom magnetskom polju ( $\mathbf{H}$ ), možemo podijeliti na dijamagnetsku, paramagnetsku i feromagnetsku. U teoriji linearnog odziva pišemo:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} ; \quad (1.1)$$

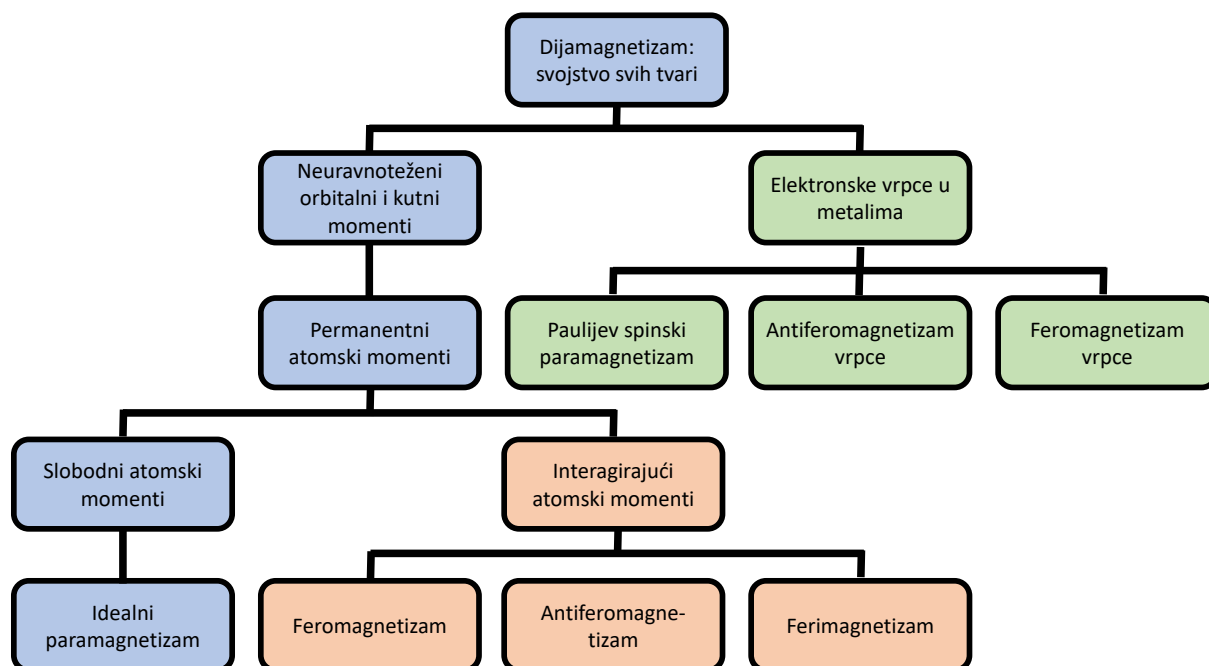
gdje je ukupna magnetska indukcija:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{M} \quad (1.2)$$

dana kao zbroj utjecaja vanjskog magnetskog polja  $\mathbf{H}$  i magnetizacije materijala  $\mathbf{M}$ . Dijamagnetski materijali ( $\chi < 0$ ) stvaraju magnetizaciju suprotnog smjera vanjskom magnetskom polju te se trude smanjiti ukupnu indukciju  $\mathbf{B}$ . Paramagnetski materijali ( $\chi > 0$ ) stvaraju magnetizaciju u smjeru vanjskog magnetskog polja te pojačavaju indukciju. Feromagnetski materijali izlaze iz okvira linearnog odziva budući da je njihova magnetizacija  $\mathbf{M} = \mathbf{M}_0$  konačna i u slučaju izbivanja vanjskog magnetskog polja. Feromagnetski materijali zato su uređeni magnetski sustavi, a feromagnetsko uređenje nastupa kroz fazni prijelaz.

Takva podjela opisuje najčešće susretane materijale u svakodnevnom životu s početka dvadesetog stoljeća. U novije vrijeme, fizika je otkrila neobične i još kompleksnije oblike magnetskih uređenja i ponašanja koji se ne mogu jednostavno svrstati u ove tri kategorije.

Točnije bi bilo podijeliti sve materijale kao na slici 1, s hijerarhijskom podjelom po nastanku i relativnoj jakosti. [2]



Slika 1.1: Izvori magnetizma i magnetskih interakcija u tvarima. Slika prilagođena iz [2].

Sve zatvorene ljuske u atomu stvaraju dij magnetski odziv na vanjsko polje, što je opisano teorijom Langevinovog dij magnetsizma. Elektroni koji nisu u nesparenim ljuskama reagiraju na različite načine. U sustavima s itinerantnim elektronima (metali, poluvodiči, ...) odziv elektronskih vrpca također je dij magnetski, ali postoji i paramagnetski doprinos koji je u principu jači i opisan Paulijevim spinskim paramagnetizmom. U sustavima gdje su elektroni više lokalizirani, nespareni elektroni imaju konačan ukupan spin koji stvara permanentni magnetski moment na lokaciji tog atoma. Permanentni momenti se, bez međusobne interakcije, ponašaju paramagnetski (dipol se orijentira u smjeru vanjskog polja). Najvažniji dio fizike magnetizma počiva na interakcijama među spinovima, lokaliziranim ili itinerantnim. Bogatstvo interakcija koje proizlaze iz *jednostavnih* elektrostatskih sila i Paulijevog principa i dan danas čine ovo područje fizike živim i plodnim. Na tim interakcijama zasniva se feromagnetizam – možda najpoznatiji oblik magnetskog uređenja, kao i antiferomagnetizam, ferimagnetizam i još nekoliko drugih oblika magnetizma koje ćemo spomenuti.

Jedna od prvih proučavanih interakcija opisana je Isingovim modelom. [3] Dva spina međusobno interagiraju ovisno o  $z$ -projekciji pojedinog spina, a interakcija se može zapisati preko sljedećeg hamiltonijana:

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_z^i S_z^j - \mu \sum_j h_j S_z^j ; \quad (1.3)$$

gdje je  $S_z^j = \{-1, 1\}$  vrijednost koja opisuje orijentaciju spina na položaju  $j$ ,  $J_{ij}$  interakcija među spinovima  $i$  i  $j$ ,  $\langle i, j \rangle$  označava sumu po svim parovima spinova  $i$  i  $j$ , a  $h_j$  magnetsko polje na položaju spina  $j$ . Ovaj teorijski i pojednostavljeni model svodi interakciju među spinovima na binarnu vrijednost, no izvrstan je model za prikaz jednostavne feromagnetske ( $J_{ij} > 0$ ) i antiferomagnetske interakcije ( $J_{ij} < 0$ ) među prvim susjedima  $i, j$ .

Složeniji Heisenbergov model uzima u obzir kvantnomehaničku prirodu spinova pa je interakcija opisana s:

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i J_{ij} \mathbf{S}_j - \mu \sum_j \mathbf{h}_j \cdot \mathbf{S}_j . \quad (1.4)$$

Heisenbergova interakcija  $J$  izotropna je, što se može prikazati raspisom prvog člana izraza

**1.4** na komponente:

$$-\sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i J_{ij} \mathbf{S}_j = -\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} (S_x^i S_x^j + S_y^i S_y^j + S_z^i S_z^j) \quad (1.5)$$

odakle je očito da interakcija  $J$  jednako djeluje na sve komponente spina.

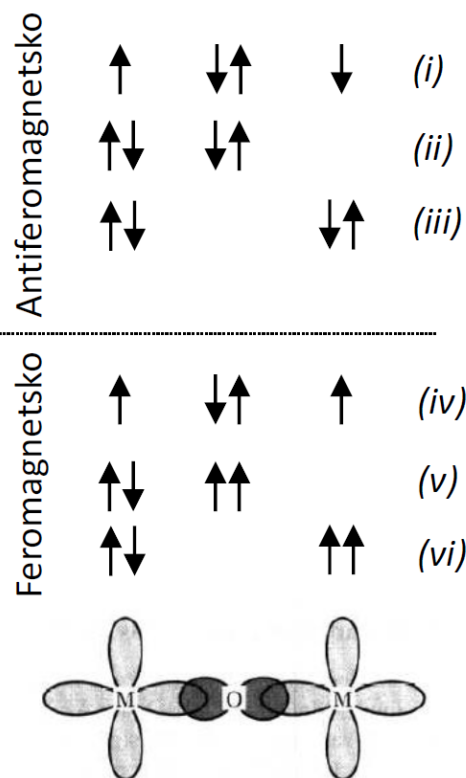
Priroda interakcije  $J$  također je kvantnomehaničkog podrijetla, a naziva se još i interakcija izmjene. Interakcija izmjene posljedica je simetrije interakcije među identičnim česticama. Ovisno o prirodi čestica (fermioni ili bozoni) ta interakcija može biti privlačna ili odbojna. Dodamo li spin čestice u razmatranje, energija sustava se mijenja ovisno jesu li spinovi međusobno paralelni ili antiparalelni jer to utječe na simetriju valne funkcije. Stoga sustav često favorizira, ovisno o prirodi interakcije izmjene, paralelnu ili antiparalelnu konfiguraciju spinova, što Heisenbergov model dobro opisuje. Direktnom izmjenom nazivamo interakciju između dvije identične čestice koje međusobno direktno interagiraju. Takva interakcija je najzastupljenija u izolatorima, posebno molekulama, gdje su čestice lokalizirane.

Najčešće u fizici čvrstog stanja proučavamo izolatorske sustave s prijelaznim metalima, kod kojih su aktivni magnetski spinovi međusobno udaljeni izolatorskim atomima te direktna izmjena ne dolazi do izražaja. U takvim sustavima odvija se druga interakcija izmjene, tzv. superizmjena (*super-exchange*). Superizmjena se odvija preko medijatora, koji je često u takvim sustavima atom kisika. Takva interakcija prikazana je na slici **1.2**, gdje se vidi preklap između  $d$ -orbitala prijelaznih metala i  $p$ -orbitale kisika.

Interakcija superizmjene prikazana na slici **1.2** favorizira antiparalelnu orijentaciju spinova jer ta konfiguracija snižava ukupnu energiju. S obzirom na kut koji međusobno zatvaraju gore navedene tri orbitale i na popunjenost pojedinih orbitala, interakcija može favorizirati i paralelnu orijentaciju spinova. Niz pravila koji definiraju orijentaciju spinova u međusobno preklapajućim orbitalama nazivaju se Goodenough – Kanamori pravila. **4**, **5**

## 1.2 Niskodimenzionalna fizika

Niskodimenzionalnim sustavima podrazumijevamo sve one sustave kojima su dominantne interakcije (one koje nas u tom trenu interesiraju) reducirane na dvije ili jednu dimenziju. Niskodimenzionalni sustavi uvijek su bili interesantni jer redukcijom dimenzija smanjujemo



Slika 1.2: Interakcija superizmjene na primjeru M-O-M spoja (M – prijelazni metal). Dvije  $d$ -orbitale prijelaznog metala preklapaju se s kisikovom  $p$ -orbitalom. Strelice prikazuju spinske konfiguracije u različitim stanjima za slučaj da su spinovi na metalu antiparalelni (antiferomagnetsko vezanje) i paralelni (feromagnetsko vezanje). Osnovna stanja za te se slučajeve nalaze pod (i) i (iv), a ostale konfiguracije prikazuju pobuđena. U slučaju antiferomagnetizma, oba pobuđena stanja su moguća i mogu više delokalizirati elektrone na metalu, snizujući njihovu kinetičku energiju. U slučaju feromagnetizma, pobuđena stanja su zabranjena Paulijevim principom te su elektroni na metalima više lokalizirani. Antiferomagnetsko uređenje je niže u energiji.

fazni prostor elektrona i pojačavamo važnost kvantnim fluktuacijama [6, 7]. Poznati primjer niskodimenzionalnog sustava je grafen [8] – dvodimenzionalna mreža ugljikovih atoma. Međutim, grafen se najčešće u laboratoriju proučava na supstratu, koji mu daje treću dimenziju. Ako su interakcije između atoma ugljika i supstrata puno manje od interakcija među atomima ugljika, tada je naš interes i dalje ograničen na dvije dimenzije. Drugi jako interesantni niskodimenzionalni sustavi su visokotemperaturni kupratni supravodiči [9-11]. To su kristali koji se sastoje od 2D CuO ravnina spojenih međusobno atomima itrija, lantana i sl. Opet je glavna interakcija unutar CuO ravnina što ovaj sustav čini izrazito 2D (mada ne potpuno!) u objašnjavanju eksperimentalnih rezultata.

Porastom interesa za 2D materijale paralelno se razvijala i sinteza takvih materijala pa

su vrlo brzo sintetizirani materijali unutar kojih je interakcija među magnetski aktivnim atomima izrazito jednodimenzionalna [12-16]. Jednodimenzionalni sustavi pak pokazuju drastično različito ponašanje. Teorija Fermijeve tekućine u 1D sustavu ne vrijedi zato što jednočestična pobuđenja nisu moguća: jedan elektron ne može se gibati u jednoj dimenziji bez da *pogura* ostale elektrone [6]. Budući da su samo kolektivna pobuđenja moguća, to direktno vodi do razdvajanja čestice i spina. Model Luttingerove tekućine opisuje takve sustave [17, 18] o čemu će biti više riječi u potpoglavlju 4.2.1.

### 1.3 Motivacija i pregled dosadašnjih istraživanja

Kao što je već spomenuto, niskodimenzionalna fizika najprije je razmatrana teorijski, kao *jednostavni* model koji bi objasnio trodimenzionalne realne materijale. Jedan takav model, koristan i danas, Isingov je model, nastao 1925. godine [3]. Pravi porast zanimanja za niskodimenzionalne sustave dolazi osamdesetih godina prošlog stoljeća kada je napravljen veliki eksperimentalni proboj na polju visokotemperaturnih supravodiča koji barem dio svojih svojstava duguju dvodimenzionalnim ravninama bakra i kisika. Bednorz i Mueller otkrili su prvi takav spoj (LaBaCuO) 1986. godine i za to dobili Nobelovu nagradu godinu dana poslije [19]. To je potaknulo niz drugih istraživanja na bakrovim oksidima. Istovremeno, F. D. M. Haldane iznio je 1983. svoju pretpostavku da je jednodimenzionalni magnetski sustav s magnetizmom cjelobrojnog spina fizikalno znatno različit od istog sustava s magnetizmom polucjelobrojnog spina [20, 21]. Mogućnost eksperimentalnih realizacija takvih sustava otvorilo je novo područje u niskodimenzionalnoj fizici. Proučavani su jednodimenzionalni lanci [22], spinske ljestve s jednom, dvije ili više prečki [23], dvodimenzionalne ravnine [24] i magnetski izolirani klasteri [25]. Većina tih niskodimenzionalnih sustava karakterizirana je mnoštvom faza zbog jakih kvantnih fluktuacija. Osnovno stanje takvog sustava često je jako osjetljivo na vanjsku perturbaciju, a prijelazi između tih osnovnih stanja sustava uvjetovani promjenom tlaka ili vanjskog magnetskog polja nazivaju se kvantni fazni prijelazi. U blizini kvantnog faznog prijelaza, kvantne fluktuacije određuju fiziku sustava te je ponašanje sustava univerzalno, neovisno o specifičnostima samog sustava. [26, 27].

Magnetski izoliran klaster od četiri spina – tetramer  $\text{SeCuO}_3$  [28] odabran je za istraživanje kao naizgled jednostavan sustav eluzivne fizike. Prva standardna mjerenja na

takvom sustavu pokazala su da se radi o niskodimenzionalnom sustavu u širokom rasponu temperatura, od 3D AFM faznog prijelaza na  $T_N = 8$  K do  $T > 300$  K jer čak i na visokim temperaturama u susceptibilnosti nije ostvaren standardni visokotemperaturni Curie-Weiss (CW) režim [29-31]. Zbog ovih svojstava pokazao se idealan za proučavanje jednodimenzionalne fizike. Ključna pitanja koja se postavljaju su potvrda i kvantitativna analiza (vrste interakcijâ koje imaju značajnu ulogu i njihove jakosti) tetramerskog uređenja spinova, način na koji tetramerska fizika prelazi u 3D AFM uređenje te položaj spinova u tom uređenju kao i stabilnost uređenja na vanjsko magnetsko polje. Metode mjerenja makroskopske susceptibilnosti, magnetizacije i zakretanja magnetskog momenta nisu dale konačan uvid u njegovu spinsku strukturu u uređenoj fazi. Na višim temperaturama tetramerska slika interakcije nije potpuno jasna. Otvoreno pitanje je i ponašanje sustava u području prijelaznih temperatura između 8–90 K, koje ne podliježe teorijskom očekivanju za izolirane tetramere. Ovaj spoj se zbog svoje dostupnosti, međuinstitucijske suradnje i potrebe za lokalnom mjernom tehnikom pokazao idealan za proučavanje u Laboratoriju za nuklearnu magnetsku rezonanciju.

Jednodimenzionalni lanac spina  $S = 1$ , organski spoj BoNO, odabran je za istraživanje zbog indikacije da se radi o idealnom Haldaneovom lancu [21]. Standardna mjerenja pokazuju da se radi o lancu s interakcijom  $J = 10.6$  K što je idealna jačina interakcije za Haldaneov spoj budući da, po standardnoj teoriji, prepostavlja da se oba kvantna fazna prijelaza zbivaju na laboratorijski dostupnim magnetskim poljima. Mjerenja također pokazuju da je maksimalna temperatura faznog prijelaza na temperaturi  $T_C = 2.7$  K što je relativno visoko u ovakvim sustavima. Činjenica da je spoj potpuno organski implicira da je spinski hamiltonijan bez prisustva anizotropije koja proizlazi iz elektronskih orbitala iona prijelaznih metala [32].

Većina do sada proučavanih Haldaneovih sustava koriste upravo metalne ione nikla u 1-D struktornoj matrici, budući da je magnetski spin jezgre nikla  $S = 1$ . Upravo su ti ioni izvori spina  $S = 1$  u anorganskoj (AgVP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> [33], Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub> [34], CsNiCl<sub>3</sub> [35], PbNi<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [36]) ili organskoj (NINAZ [37], NINO, NENP [38], NDMAP [39], TMNIN [40], NTENP [36]) struktornoj matrici. Intrinzični spin  $S = 1$  atoma nikla dolazi s velikom anizotropijom što narušava Haldaneovu interakciju u 1-D lancu i time smanjuje efekte Haldaneovog sustava. Osim toga, svi do sada proučavani sustavi imali su takve interakcije da su ili temperature prijelaza bile male, što onemogućuje detaljno proučavanje uređene



faze, ili su im jedna ili obje kvantne točke laboratorijski nedostupne.

Uzorak BoNO ( $C_{20}H_{25}N_3O_4$ ) dobiven je suradnjom s japanskim znanstvenicima, a proučavanje fizike ovog sustava na NMR-u pri niskim poljima  $B < 12$  T i visokim temperaturama  $T > 1.6$  K provodi se u Laboratoriju za nuklearnu magnetsku rezonanciju. Prikupljeni podaci, osim samostalne znanstvene važnosti, bit će i dobar argument za potrebe mjerenja na visokim magnetskim poljima  $B < 37$  T i niskim temperaturama  $T > 0.03$  K. U tu svrhu organizira se mjerenje na vanjskoj instituciji.

# Poglavlje 2

## NMR eksperiment

### 2.1 Teorija nuklearne magnetske rezonancije

Pod teorijom nuklearne magnetske rezonancije u ovom će se radu podrazumijevati opis nuklearnog hamiltonijana koji je potreban za opisati sve pojave koje se eksperimentalno pojavljuju u ovom radu. Opis se razlikuje od standardnog udžbeničkog jer detaljnije opisuje efekte kvadrupolnog polja u rotaciji monokristala kao i neperturbativno rješenje u slučaju podjednako važnih Zeemanovih i kvadrupolnih doprinosa.

#### 2.1.1 Zeemanovo cijepanje

Atomska jezgra posjeduje intrinzični spin  $I$ . Vrijednost spina ovisi o izotopu pa je npr. spin jezgre vodika  $^1I = \frac{1}{2}$ , dok je za dva stabilna izotopa bakra spin  $^{63,65}I = \frac{3}{2}$ . Nuklearni spin  $\mathbf{I}$  interagira s vanjskim magnetskim poljem  $\mathbf{B}$  preko dipolne interakcije u Zeemanovom hamiltonijanu:

$$\mathcal{H}_Z = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B} = -\gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{B} \quad (2.1)$$

gdje je  $\gamma$  faktor proporcionalnosti spina i magnetskog momenta jezgre koji također ovisi o jezgri. U tablici [2.1](#) dane su vrijednosti za proton (jezgru vodika) i dva izotopa bakra.

Zeemanov hamiltonijan određuje energetske nivoe između spinskih stanja  $m_I$ . Nivoi su ekvidistantni, a udaljenost među susjednima je  $\hbar \omega_r = \hbar \gamma B$ . Postavimo li uzorak u vanjsko polje  $\mathbf{B} = B_0 \hat{z}$ , nuklearni će se spinovi rasporediti po Boltzmannovoj raspodjeli na dozvoljene energetske nivoe te će imati neku konačnu, iako malu, nuklearnu magnetizaciju

Tablica 2.1: Vrijednosti spina jezgre  $I$  i pripadnih veličina bitnih za NMR/NQR

Jezgra	Spin $I$	$\gamma$ (MHz/T)	$Q$ (barn)
$^1\text{H}$	1/2	42.5774	–
$^{63}\text{Cu}$	3/2	11.205	-0.211
$^{65}\text{Cu}$	3/2	12.089	-0.195

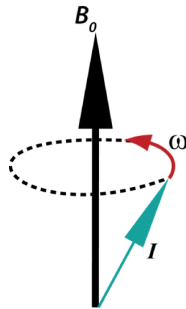
$\langle \mathbf{M}_n \rangle = M_0 \hat{z}$  u smjeru magnetskog polja. Primijenimo li tada na naš sustav oscilatorno polje  $\mathbf{H}_1(t)$  okomito na statično, te ako je frekvencija polja  $\omega_r$  jednaka razlici nivoa, dolazi do kvantnih prijelaza među nivoima. Ponašanje makroskopske magnetizacije može se opisati preko klasične Blochove jednadžbe:

$$\frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} = \gamma \mathbf{M}(t) \times \mathbf{B}(t) - \frac{M_\rho(t)}{T_2} \hat{\rho} - \frac{M_z(t) - M_0}{T_1} \hat{z} \quad (2.2)$$

Jednadžba je napisana u cilindričnim koordinatama i u nju su dodani empirijski izrazi za relaksacije magnetizacije koji su se pokazali eksperimentalno opravdani.

### Larmorova precesija

Prvi član  $\gamma \mathbf{M}(t) \times \mathbf{B}(t)$  opisuje Larmorovu precesiju – rotaciju magnetizacije oko osi magnetskog polja (slika 2.1). Magnetizacija izbačena iz ravnotežnog položaja će precesirati kutnom brzinom  $\omega_r = \gamma B$  što je upravo rezonantna frekvencija među nivoima.



Slika 2.1: Larmorova precesija  $\omega$  magnetizacije spina  $I$  oko vanjskog magnetskog polja  $B_0$ .

Za potrebe razmatranja utjecaja magnetskog polja  $\mathbf{H}_1(t)$  okomitog na  $\mathbf{H}_0$  korisno je promatrati magnetizaciju iz rotirajućeg sustava. Postavimo li koordinatni sustav tako da rotira oko osi statičnog magnetskog polja  $H_0$ , efekt rotacije na Blochove jednadžbe, može

se pokazati, jednak je efektivnom smanjenju magnetskog polja  $H_0$  i to kao

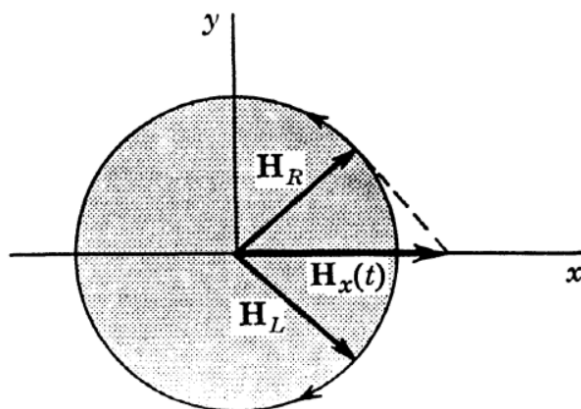
$$H_{\text{eff}} = H_0 - \frac{\omega}{\gamma}$$

gdje je  $\omega$  kutna brzina rotacije koordinatnog sustava. Logično, za kutnu brzinu identičnu Larmorovoj precesiji, u rotirajućem sustavu magnetsko polje  $H_0$  iščezava. [41]

### Zakretanje magnetizacije

Ako sada narinemo rotirajuće magnetsko polje  $H_1$  unutar precesijske ravnine, tako da je kutna brzina magnetskog polja podudarna s brzinom rotiranja sustava, dobili smo efektivno statično magnetsko polje unutar rotirajućeg sustava. Magnetizacija će stoga početi precesirati u rotirajućem sustavu oko magnetskog polja  $H_1$ . Indirektno, prema tome, prvi član u Blochovoj jednadžbi opisuje i utjecaj oscilatornog polja – polje u  $\hat{\rho}$  smjeru rotira magnetizaciju oko vektora polja. Do rotacije ne dolazi ako frekvencija oscilatornog polja nije blizu frekvencije precesije  $\omega$  što je ujedno i rezonantna frekvencija nuklearnih prijelaza.

Rotirajuće magnetsko polje  $H_1$  zapravo je oscilatorno polje unutar ravnine precesije. Jednostavnom trigonometrijom takvo magnetsko polje možemo razdvojiti na lijevo i desno rotirajuću komponentu (slika 2.2). Jedna od tih komponenti statična je u rotirajućem sustavu magnetizacije te uzrokuje zakretanje magnetizacije.

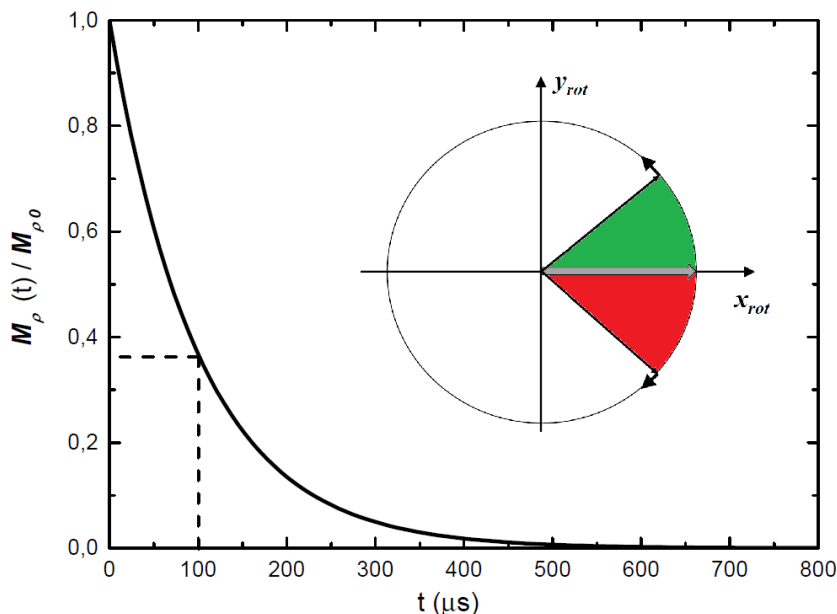


Slika 2.2: Vektor oscilatornog magnetskog polja  $H_x(t) = H_x \sin \omega t$  u smjeru osi  $\hat{x}$  može se prikazati preko dvaju vektora,  $H_L$  koji rotira suprotno od kazaljke na satu i  $H_R$  koji rotira u smjeru kazaljke na satu. Vrijedi  $H_L + H_R = H_x$ . Brzina rotacije vektora jednaka je kutnoj frekvenciji oscilacija  $\omega$ . Preuzeto iz [41].

Magnetizaciju možemo preciznim trajanjem pulsa oscilatornog polja  $H_1$  zarotirati za

neki dobro definirani kut  $\vartheta = \gamma H_1 t$  oko osi tog polja. U NMR eksperimentu često se koristi tzv.  $\pi/2$  i  $\pi$  puls, što je nomenklatura za takav puls koji zakreće magnetizaciju za navedeni kut iz ravnotežnog položaja.

### Spin – spin relaksacija



Slika 2.3: Graf prikazuje teorijsku krivulju spin-spin relaksacije kakva bi se trebala dobiti u eksperimentu. Skica unutar grafa prikazuje gubitak koherencije zbog nehomogenosti polja. Koordinatni sustav rotira Larmorovom frekvencijom. Zeleno polje predstavlja jezgre čija je magnetizacija brža u odnosu na središnju frekvenciju, a crveno jezgre čija magnetizacija zaostaje. Posljedica je da se rezultatni vektor magnetizacije smanjuje.

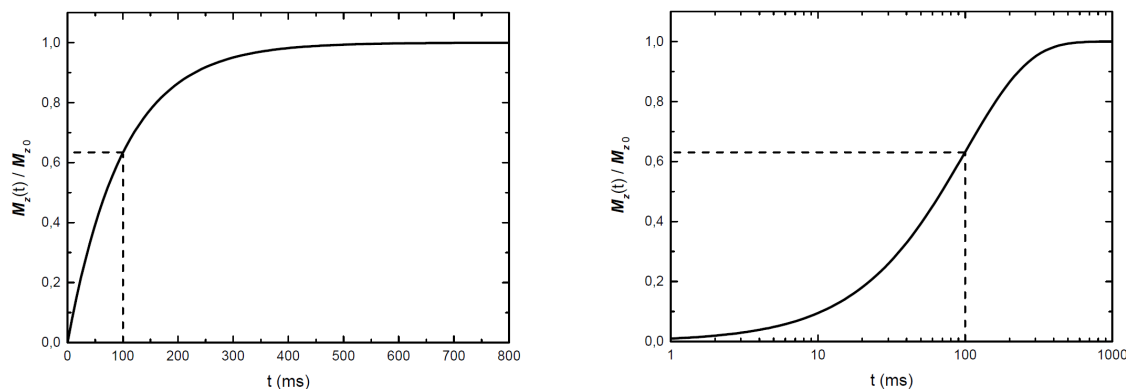
Drugi član u izrazu  $2.2$ ,  $-\frac{M_p(t)}{T_2} \hat{\rho}$ , opisuje faznu dekoherenciju magnetizacije u  $\hat{\rho}$  ravnini. Do dekoherencije dolazi zbog stohastičkih fluktuacija lokalnog magnetskog polja koje uzrokuje fluktuacije u brzini precesije spinova. Ovaj *gubitak* fazne informacije magnetizacije ne zahtjeva promjenu energije spinskog sustava pa se često zove i spin–spin relaksacija (energija ostaje u spinskom sustavu). Karakteristično vrijeme gubitka koherencije naziva se  $T_2$  vrijeme.

Drugi uzrok gubitka fazne koherencije nehomogenost je magnetskog polja  $H_0$ . Budući da je uzorak konačne veličine, polje nije u cijelom uzorku jednako. Zbog toga već u startu spinovi imaju drugačije brzine precesije. Ova je dekoherencija reverzibilna jer je polje

statično u vremenu. Ukupno relaksacijsko vrijeme naziva se  $T_2^*$  i možemo ga napisati kao zbroj ove dvije metode relaksacije:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{\Delta H}} .$$

## Spin – rešetka relaksacija

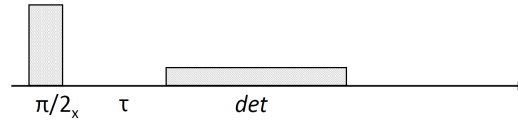


Slika 2.4: Graf prikazuje teorijsku krivulju spin-rešetka relaksacije kakva bi se trebala dobiti u eksperimentu. Lijevo je standardni linearni graf, a desno lin-log graf koji se češće koristi pri analizi rezultata zbog bolje preglednosti krivulje.

Treći član u 2.2,  $-\frac{M_z(t)-M_0}{T_1}\hat{z}$ , opisuje povratak magnetizacije u ravnotežnu vrijednost  $M_0\hat{z}$ , nametnutu vanjskim statičnim magnetskim poljem  $B_z$ . Budući da povratak magnetizacije mijenja energiju spinskog sustava, povijesno se zove spin–rešetka relaksacija, gdje rešetka predstavlja bilo koji energijski spremnik koji nije nuklearni spin, a najčešće se radi o elektronskom sustavu. Karakteristično vrijeme povratka magnetizacije u ravnotežu naziva se  $T_1$  relaksacijsko vrijeme.

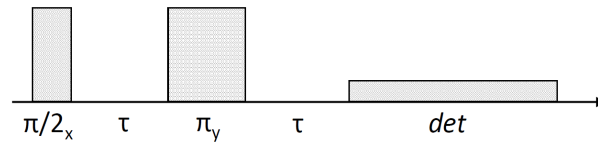
## Detekcija

U NMR mjerenju uzorak je postavljen unutar električne (NMR) zavojnice. Mjerenje nuklearne magnetizacije vrši se odašiljanjem oscilatornog polja  $H_1$  preko NMR zavojnice. Nakon prestanka odašiljanja polja u zavojnici se inducira napon zbog precesije magnetizacije uzorka. Taj se napon pojačava i analizira te predstavlja NMR signal. NMR zavojnica na taj način ima dvojaku ulogu pobudne i detekcijske zavojnice.



Slika 2.5: Shematski prikaz FID NMR sekvence. Nakon  $\pi/2$  – pulsa slijedi mrtvo vrijeme  $\tau$  (najčešće definirano granicama mogućnosti elektronike) nakon čega slijedi detekcija signala.

**FID** (Free induction decay)  $\pi/2$  – DET način je detekcije u kojem kroz NMR zavojnicu na uzorak odašiljemo  $\pi/2$  puls. Magnetizacija je nakon toga u  $\hat{\rho}$  ravnini i precesira što naša NMR zavojnica detektira kao oscilatorni signal frekvencije  $\omega_r$ . To je najjednostavniji način mjerenja, no, mana mu je što signal u zavojnici opada eksponencijalno s karakterističnim vremenom  $T_2$ . U slučaju jako kratkog  $T_2 \approx 10 \mu s$ , što je u krutinama najčešće slučaj, signal se izgubi prije nego ga detektor može zabilježiti. Zato koristimo napredniji princip spinske jeka.

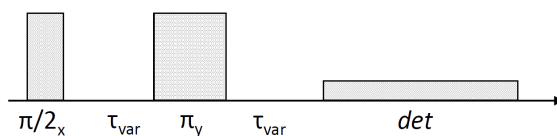


Slika 2.6: Shematski prikaz NMR sekvence Hahnove jeka. Nakon  $\pi/2$  – pulsa slijedi vrijeme  $\tau$  nakon čega slijedi  $\pi$  puls koji rezultira rekoherencijom zbog nehomogenosti polja. Detekcija signala slijedi nakon jednako vremena  $\tau$ , kada se očekuje spinska “jeka.”

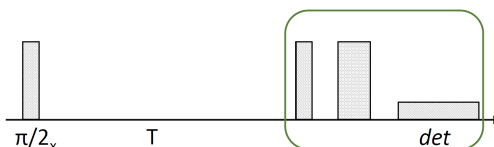
**Hahnova (spinska) jeka**  $\pi/2 - \tau - \pi - \tau - \text{DET}$  sastoji se od dva pulsa međusobno razmaknutih za vrijeme  $\tau$ . Prvi puls zakrene magnetizaciju u ravninu. Nakon vremena  $\tau$ , drugi puls zakrene magnetizaciju za kut  $\pi$  pa magnetizacija i dalje ostane u ravnini. Efekt drugog pulsa rekoherencija je magnetizacije, pa nakon još jednog vremena  $\tau$  vrijednost magnetizacije identična je onoj na početku, što daje jači signal za detekciju, a dovoljno udaljen od pulsa da detektor nije zasićen. Naravno, na ovaj način ne možemo vratiti onu magnetizaciju koja je ireverzibilno izgubljena u stohastičkim procesima.

**Mjerenje  $T_2$  vremena** vrši se nizom pulseva  $\pi/2 - \tau - \pi - \tau - \text{DET}$  i variranjem vremena  $\tau$ . Ovisnost intenziteta signala  $M(\tau)$  daje nam karakteristično vrijeme relaksacije.

**Mjerenje  $T_1$  vremena** vršimo preko pretpulsa nakon kojeg koristimo jednu od metoda dobivanja signala, npr. Hahnove jeka:  $\pi/2 - T - \text{Hahn}$ . Pretpuls nam služi da izbacimo sustav iz ravnoteže, a vrijeme  $T$  omogućava sustavu povratak u ravnotežu. Nakon vremena  $T$  provodimo mjerne pulseve i dobijamo signal koji će biti proporcionalan ravnotežnoj kom-



Slika 2.7: Shematski prikaz NMR sekvence za mjerenje Spin-spin relaksacijskog vremena. Koristimo Hahnovu jeku s promjenjivim vremenom  $\tau$ . Ukupni intenzitet signala prikaže se tada u ovisnosti o  $\tau$  kako bi se dobio graf sličan [2.3](#)



Slika 2.8: Shematski prikaz NMR sekvence za mjerenje Spin-rešetka relaksacijskog vremena. Koristimo Hahnovu jeku za detekciju, s predpulsom  $\pi/2$ . Detektiramo samo one jezgre koje se još nisu vratile u ravnotežu. Ukupni intenzitet signala prikaže se tada u ovisnosti o vremenu  $T$  kako bi se dobio graf sličan [2.4](#)

ponenti magnetizacije. Variranjem vremena  $T$  direktno imamo uvid u dio magnetizacije koji se relaksirao te na taj način možemo odrediti karakteristično vrijeme  $T_1$ .

## 2.1.2 Hiperfina interakcija

Zeemanov nuklearni hamiltonijan daje nam osnove nuklearne magnetske rezonancije, no ne može nam dati nikakav uvid u materijal. S njim detektiramo samo rezonanciju nuklearnog spina. Svojstva materijala, koja nas u fizici čvrstog stanja zanimaju, djeluju na nuklearni sustav dvojako:

1. elektronska okolina jezgre lokalno mijenja magnetsko polje na području jezgre što mijenja rezonantnu frekvenciju;
2. elektrostatski potencijal na području jezgre interagira s nabojnim kvadrupolom jezgre te utječe na rezonantnu frekvenciju nuklearne magnetske rezonancije.

Ti efekti opisani su hiperfinim i kvadrupolnim članom hamiltonijana pa ukupni hamiltonijan uz Zeemanov član sadrži i hiperfinu interakciju s elektronskom okolinom i kvadrupolni član zbog elektrostatskog potencijala:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{hf}} + \mathcal{H}_Q . \quad (2.3)$$



Hiperfini hamiltonijan opisuje vezanje nuklearnog i elektronskog spina:

$$\mathcal{H}_{\text{hf}} = -^n\gamma\hbar \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\alpha\beta} {}^nI_{\alpha} A_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \langle m_{\beta}(\mathbf{q}) \rangle \quad (2.4)$$

gdje je  $\langle \mathbf{m}(\mathbf{q}) \rangle$  magnetizacija elektronskog sustava. Usporedbom ovog dijela sa Zeemanovim možemo ovaj član shvatiti kao korekciju na vanjsko magnetsko polje. Zadržavanjem u teoriji linearnog odziva  $\langle m_{\alpha}(\mathbf{q}) \rangle = \sum_{\beta} \chi_{\alpha\beta} H_{0,\beta}$ , gdje je  $\chi_{\alpha\beta}$  statička dugovalna elektronska susceptibilnost, naša relacija postaje:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{hf}} = -^n\gamma \hbar \sum_{\alpha,\beta} {}^nI_{\alpha} \left( \frac{1}{\mu_0} \delta_{\alpha\beta} + K_{\alpha\beta} \right) H_{0\beta} , \quad (2.5)$$

gdje smo zasad izuzeli  $\mathcal{H}_Q$ .

Tenzor  $K$  nazivamo tenzorom pomaka. Pomak opisuje kako se rezonancija pomiče zbog prisustva inducirane magnetizacije u elektronskom sustavu i direktno je povezan sa statičkom dugovalnom susceptibilnosti što se lako može pokazati prateći [41]:

$$K_{\alpha\beta} = \frac{A_{\alpha\beta}(\mathbf{q} = \mathbf{0})}{\mu_0} \chi_{\alpha\beta} . \quad (2.6)$$

Ovaj se izraz koristi za eksperimentalno određivanje parametra hiperfinog vezanja  $A_{\alpha\beta}(\mathbf{q} = \mathbf{0})$ : eksperimentalno izmjerimo temperaturno ovisne  $K(T)$  i  $\chi(T)$  te prikažemo na  $K - \chi$  grafu (Clogston – Jaccarino graf).

Interakcija između jezgre i elektrona može potaknuti prijelaze među nuklearnim nivoima. Taj dinamički efekt izražava se preko Fermijevog zlatnog pravila i povezuje sa spin-spin elektronskim korelacijama koje se preko fluktuacijsko-disipacijskog teorema mogu svesti na izraz:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{^n\gamma kT}{\omega} \sum_{\mathbf{q}} |A_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)|^2 \text{Im} \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) . \quad (2.7)$$

Iz izraza je jasno da spin-rešetka relaksacija daje uvid u imaginarni dio dinamičke susceptibilnosti na niskim energijama te tako indirektno i u spinske interakcije. Član  $|A_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)|^2$  naziva se form-faktor, a ovisi o položaju elektronskih orbitala u blizini jezgre. Pojedine vrijednosti valnog vektora  $\mathbf{q}$  zbog toga su jače izražene u relaksaciji od drugih.

### 2.1.3 Kvadrupolna interakcija

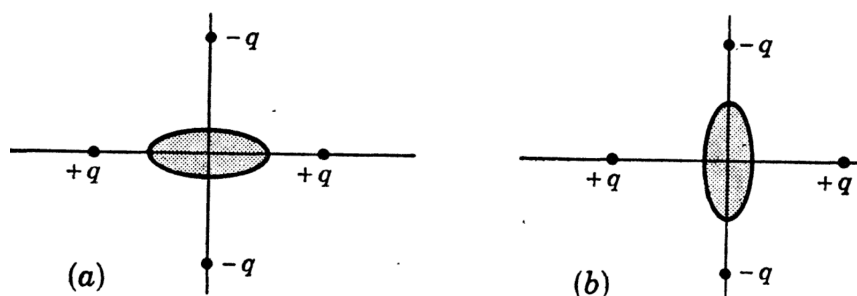
Raspodjela naboja u nekim nuklearnim jezgrama nije sfernosimetrična. Takve jezgre, kojima pripadaju i izotopi bakra, imaju neiščezavajući električni kvadrupolni moment koji se može izraziti skalarnom veličinom

$$eQ = e \int (3z^2 - r^2) dV. \quad (2.8)$$

Veličina  $Q$  naziva se kvadrupolni moment jezgre i navedena je u tablici [2.1](#).

Kvadrupolni moment veže se na tenzor gradijenta električnog polja (EFG), kojeg možemo definirati preko druge derivacije potencijala:

$$V_{\alpha\beta} = \frac{\partial V}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}. \quad (2.9)$$



Slika 2.9: Kvadrupolni moment jezgre prikazan na klasičan način. Pozitivno nabijena jezgra orijentira se s obzirom na okolno električno polje kako bi smanjila elektrostatsku energiju. Orijehtacija na (a) ima veću energiju od orijentacije na (b). Preuzeto iz [\[41\]](#).

EFG tenzor može se potpuno opisati s dvije skalarne veličine. Možemo naći koordinatni sustav u kojem je tenzor dijagonalan i primijeniti Laplaceovu jednadžbu ( $\nabla V = 0$ ) tako da vrijedi  $V_{zz} + V_{xx} + V_{yy} = 0$ . Povijesno se u NMR tehnici smjer  $\hat{z}$  definira kao smjer duž kojeg je iznos tenzora najveći, a ostali smjerovi odrede se iz  $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$ . Tenzor tada izrazimo preko  $eq = V_{zz}$  i  $\eta = (V_{yy} - V_{xx})/V_{zz}$ .

Kvadrupolni hamiltonijan dan je s:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 Q q}{4I(2I - 1)} (3I_z^2 - I^2 + \eta (I_x^2 - I_y^2)). \quad (2.10)$$

Iz rješenja hamiltonijana dobivamo cijepanje energija nuklearnog spina i bez primjene

vanjskog magnetskog polja. Zbog toga je moguće vršiti eksperimente u nultom polju, koji se nazivaju nuklearna kvadrupolna rezonancija (NQR). Naziv pomalo navodi na krivi zaključak jer se i dalje radi o rezonanciji nuklearnog magnetizma (spina), no cijepanje nivoa i, sukladno tome, rezonancija među nivoima, dobivena je preko električnog polja na području jezgre. Na taj način NQR metoda pruža uvid u lokalna električna polja u materijalu te je jako osjetljiva na promjene tih polja u strukturnim promjenama. Ukupni hamiltonijan sa Zeemanovom i kvadrupolnom interakcijom nužno se komplicira i općenito nije analitički rješiv. Analitički možemo izdvojiti dva slučaja:

1. NQR: vrijedi ako je cijepanje nivoa zbog kvadrupolnog hamiltonijana dominantno, a Zeemanovo cijepanje ulazi kao smetnja;
2. NMR: vrijedi ako je Zeemanovo cijepanje dominantno, a kvadrupolni efekti mogu se gledati do drugog reda računa smetnje.

U ovom je radu analizu rezultata dodatno otežavala činjenica da su Zeemanovo i kvadrupolno cijepanje bili približno jednake jačine što je značilo da se rješenje hamiltonijana mora tražiti numeričkom dijagonalizacijom hamiltonijana.

### 2.1.4 Mjerenja na monokristalu – rotacija uzorka

NMR/NQR tehnika na monokristalnom uzorku kojeg je moguće rotirati kao rezultat nam daje frekventni spektar. Intenzitet spektralne linije određen je izrazom:

$$S(\omega) = \sum_{m,k} |\langle m | I_+ | k \rangle|^2 \delta(E_m - E_k - \hbar\omega) \quad (2.11)$$

gdje su  $|m\rangle$  i  $|k\rangle$  kvantna stanja pripadnih energija  $E_m$  i  $E_k$ , koje su rješenja sljedećeg hamiltonijana:

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar \sum_{\alpha,\beta} I_\alpha \left( \frac{1}{\mu_0} \delta_{\alpha\beta} + K_{\alpha\beta} \right) H_{0\beta} + \frac{e^2 Qq}{4I(2I-1)} (3I_z^2 - I^2 + \eta (I_x^2 - I_y^2)) \quad (2.12)$$

Bitno je napomenuti da je ukupni hamiltonijan zapisan u koordinatnom sustavu u kojem je gradijent električnog polja dijagonalan. Ukupni broj slobodnih parametara u ovakvom sustavu je osam. Kvadrupolni parametri  $V_{zz}$  i  $\eta$ , položaj magnetskog polja u

odnosu na  $\hat{z}$ -os EFG-a definiran je s dva kuta ( $\vartheta$  i  $\varphi$ ), a tenzor pomaka sadrži još tri stupnja slobode  $K_{\alpha\alpha}$  gdje je  $\alpha = x, y, z$ . Najčešće se intenzitet magnetskog polja  $B_0$  računa iz NMR signala uzorka kojem je poznat pomak, budući da je NMR eksperiment iznimno osjetljiv na iznos polja. Tako kalibrirano polje tada se koristi za računanje pomaka drugih uzoraka.

Kako bi raspetljali parametre hamiltonijana možemo koristiti nekoliko tehnika, od kojih smo u ovom radu koristili rotacijske spektre – rotacijama se mijenja  $\vartheta$  i  $\varphi$  na poznat način, što omogućuje prilagodbu funkcija na neki poznati rotacijski oblik. Ako jezgra ima kvadrupolni moment, pronalaženje čistog kvadrupolnog signala  $B = 0$  može nam pomoći da odredimo vezu između  $V_{zz}$  i  $\eta$ , dok nam rotacija u malom magnetskom polju  $B_0 \approx 100$  mT omogućava da zanemarimo korekcije na lokalno polje  $K \ll 1$ . Konačno, za određivanje tenzora pomaka najčešće se koristi metoda preko Clogston–Jaccarino grafa ([42]): usporedimo li izmjerenu magnetsku susceptibilnost s Knightovim pomakom u paramagnetskom stanju, na temperaturama na kojima 1D fizika nije aktivirana, tada je faktor proporcionalnosti upravo hiperfinski tenzor.

## 2.2 Eksperimentalni postav

Postav za izvođenje NMR eksperimenta sastoji se od supravodljivog magneta koji generira statično homogeno laboratorijsko polje  $H_0$ , NMR zavojnice unutar koje se nalazi uzorak i popratne elektronike koja služi sintetiziranju pulseva i detekciji signala. NMR zavojnicom generira se oscilatorno polje  $H_1$  i služi kao detektor precesirajuće magnetizacije.

NMR zavojnica mora ispunjavati sljedeće zahtjeve:

- dimenzije zavojnice moraju omogućavati generiranje polja  $H_1$ . NMR zavojnica i varijabilni kondenzator tvore LC krug čija frekvencija mora biti ugođena na frekvenciju pulsa  $H_1$ . S obzirom na vrijednosti varijabilnog kapaciteta (tipično od 2 do 120 pF) dizajnira se broj namotaja, duljina i promjer zavojnice;
- zavojnica mora sadržavati cijeli uzorak i mora biti blisko namotana oko uzorka. Razlog je u tome što želimo optimizirati energiju pulsa koju primi uzorak. Budući da je energija magnetskog polja proporcionalna integralu volumena  $E_B \propto \int |B(\mathbf{r})|^2 dV$ , a energija koju primi uzorak proporcionalna volumenu uzorka bitno je popuniti što

više zavojnice. Omjer energije koja ide u uzorak i ukupne se zove *filling factor*, tj. faktor popunjenosti [43, 44];

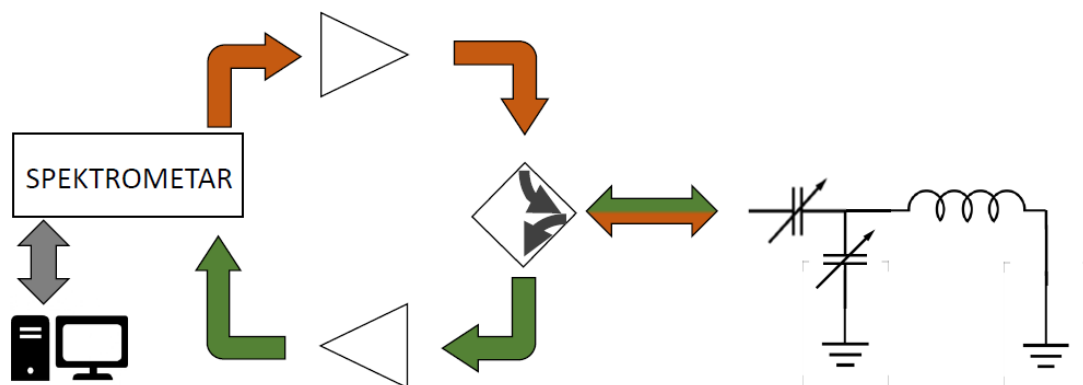
- na području cijelog uzorka oscilatorno magnetsko polje mora biti homogeno. Zbog toga uzorak mora biti unutar zavojnice gdje je polje prilično konstantno, a zavojnica mora biti precizno namotana.

Zbog ovih uvjeta zavojnica se izrađuje ovisno o obliku uzorka i o jezgri ili jezgrama koje želimo promatrati. Oblik uzorka određuje dimenzije zavojnice, a promatrana jezgra frekventni raspon za koji ta zavojnica mora biti u rezonanciji.

Supravodljivi Oxford magnet promjenjivi je supravodljivi magnet s homogenim poljem tako da je na prostoru uzorka ( $1 \text{ cm}^3$ ) magnetsko polje konstantno unutar 10 ppm-a ( $\Delta H/H = 10^{-5}$ ). Iznos magnetskog polja može se precizno mijenjati od  $\mu_0 H = 0 - 12 \text{ T}$ . Unutar supravodljivog magneta nalazi se prostor za uzorak kojem se kombinacijom protoka helija i grijačem može mijenjati temperatura. Temperaturni raspon uz korištenje rotacijske vakuum pumpe za postizanje podtlaka (što omogućava temperature niže od temperature vrelišta helija na standardnom tlaku  $T_{He} = 4.2 \text{ K}$ ) jest  $T = 1.6 - 400 \text{ K}$ .

U prostor za uzorak stavlja se mehanički nosač uzorka i zavojnice (NMR sonda). Zavojnica je namještena na rotirajućem postolju kako bi se omogućila rotacija uzorka u odnosu na vanjsko magnetsko polje. Osim toga, sonda sadrži elektroničke komponente s NMR zavojnicom i Cernox temperaturni senzor postavljen što je moguće bliže uzorku kako bi temperaturno očitavanje bilo što bliže temperaturi samog uzorka.

Elektronička shema NMR postava prikazana je na slici 2.10. Računalo se koristi za programiranje mjerne sekvence pulseva koja se potom generira u generatoru signala. Takav signal potom se pojačava i preko usmjernog sprežnika propušta u NMR zavojnicu. Zavojnica s varijabilnim kondenzatorom dio je LC kruga. Ugađanjem prirodne frekvencije LC kruga na željenu frekvenciju NMR signala možemo postići puno bolji prijenos energije na uzorak. Također, uz LC krug nalazi se i dodatni kondenzator (za niske frekvencije ponekad se koristi i zavojnica) za ugađanje impedancije. Ugođena impedancija potrebna je za što bolji prijenos snage od pojačala. Jednom kada je sekvenca pulseva poslana, zavojnica detektira odziv materijala. Taj slabi signal vraća se do usmjernog sprežnika koji preusmjerava signal prema pretpojačalu i spektrometru. Spektrometar analizira signal i u računalo šalje obrađeni oblik signala.



Slika 2.10: Elektronička shema mjernog postava. Signal definiran na računalu i generiran u spektrometru preko pojačala se kroz duplexer šalje u titrajni krug koji služi kao primopredajnik za NMR uzorak. Titrajni krug potom prima signal kojeg preko dupleksera šalje kroz pretpojačalo na spektrometar koji signal analizira i rezultat prikazuje na računalu.

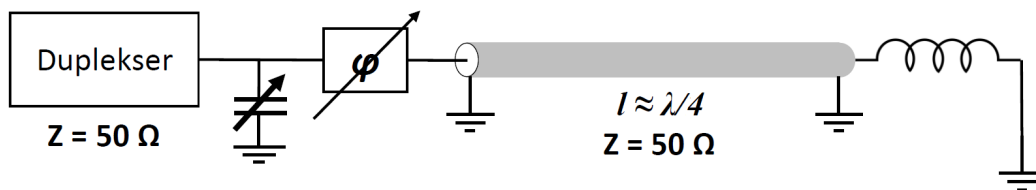
S eksperimentalne strane, vrlo je važno da je u cijelom elektroničkom lancu dobro ugođena impedancija kabela i komponenti koja iznosi  $Z = 50 \Omega$ . Jake pulseve  $P \approx 10 - 1000 \text{ W}$  iz pojačala potrebno je bez refleksije prenijeti do zavojnice, a slabe signale potrebno je bez velikih gubitaka prenijeti do pretpojačala. Pretpojačalo mora slabi signal pojačati na operativnu razinu koju spektrometar može primiti uz što manji unos šuma i distorzije u signal. Jako je važna i uloga usmjernog sprežnika koji osim primarne uloge mora dobro izolirati pretpojačalo od jakog ulaznog pulsa, a odmah poslije propustiti slabi signal uzorka. LC rezonantni krug (dio kojeg je NMR zavojnica) mora biti ugođen tako da mu je rezonancija točno na frekvenciji pulseva te da mu je ukupna impedancija  $Z = 50 \Omega$ .

### 2.2.1 *Bottom-* i *top-tuning* metoda

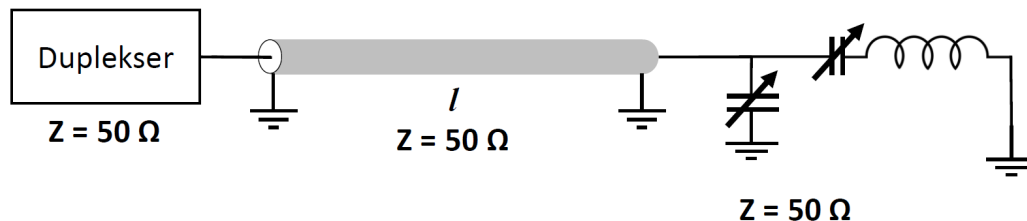
Postoje dvije metode za transmisiju pulsa do zavojnice bez refleksije koje se zbog smještaja svojih komponenti nazivaju *bottom-tuning* i *top-tuning* [45], pri čemu *tuning*, ugađanje, označava da moramo biti u mogućnosti mijenjati rezonantnu frekvenciju zavojnice kako bismo mogli snimiti cijeli NMR spektar koji može biti i desetke MHz pojasne širine.

Kod *bottom-tuning* sustava NMR zavojnica dio je LC kruga čije se komponente nalaze u neposrednoj blizini zavojnice (eng. *bottom*; jer je ugađanje na dnu NMR sonde). Najčešće se radi o električnoj kombinaciji dva kondenzatora i zavojnice ili za potrebe postizanja

### Top-tuning metoda



### Bottom-tuning metoda



Slika 2.11: Top i bottom – tuning metode. Top tuning koristi transmisijsku liniju točno određene duljine ( $\lambda/4$ ) i kondenzator blizu dupleksera (“top”) kako bi postigao rezonanciju. Bottom-tuning koristi LC krug ugodene impedancije direktno kod zavojnice (“bottom”) i cijela je linija dobro ugođena.

niskih frekvencija dvije zavojnice i kondenzatora. Ti elementi nalaze se na NMR probi i promjenjivi su kako bi se mogla ugađati mjerna frekvencija. Potrebne su dvije komponente, uz NMR zavojnicu, kako bi se neovisno ugodila frekvencija i impedancija. Činjenica da je rezonantni krug odmah uz zavojnicu omogućuje dobro primanje signala ( $Q$  faktor rezonantnog kruga) nakon čega se signal šalje koaksijalnim kabelom s niskim gubitcima do pretpojačala. S tim na umu, prednost ove metode velika je osjetljivost na slabe signale. Mana ove metode relativno je usko rezonantno područje. Čak i uz promjenjive kondenzatore  $C = 2 - 120$  pF eksperimentalno se može postići frekvencijski raspon od  $f - 2.2f$ . To je u većini slučajeva dostatno, a dobrobit dobrog prijema slabog signala razlog je zašto se ovaj sustav najčešće koristi.

Kod *top-tuning* sustava samo je NMR zavojnica na NMR nosaču uzorka, dok su drugi elementi (kondenzator i transmisijska linija) izvan nosača (eng. *top*; jer je ugađanje na vrhu sonde). Ova se metoda ne oslanja na rezonanciju kako bi se onemogućila refleksija, već na destruktivnu interferenciju elektromagnetskog vala. Namjestimo li transmisijsku liniju tako da njezina duljina odgovara četvrtini duljine upadnog vala ( $\lambda/4$ ) početna točka će se ponašati kao da nije spojena na zavojnicu. Transmisijska linija sastoji se od niza ko-

aksijalnih kabela različitih duljina i uređaja za pomicanje faze vala. Ugađanje frekvencije vrši se odabirom odgovarajuće duljine kabela i finim ugađanjem preko uređaja za pomicanje faze (efektivno se pomak u fazi može prikazati kao varijabilna duljina transmisijske linije). Za prilagoditi impedanciju zavojnice i koaksijalnog kabela impedanciji cijelog sustava ( $Z = 50 \Omega$ ) koristimo promjenjivi kondenzator. Mana je ove metode puno slabiji prijem signala zbog nerezonantne zavojnice, a dobrobit je praktički neograničen frekventni opseg. Zbog toga što signal znatno opada na nižim frekvencijama, ovaj se sustav koristi u slučajevima mjerenja snažnih NMR signala (što je uvijek slučaj kod jezgre vodika  $^1H$ ) zbog jednostavnije mehaničke izvedbe i mogućnosti korištenja komponenti koje ne moraju biti na jako niskim temperaturama.

## 2.3 Izrada dvoosnog rotatora

NMR mjerna metoda osjetljiva je na orijentaciju uzorka obzirom na vanjsko statičko magnetsko polje  $B_0$ , kao što smo pokazali teorijskim razmatranjem hamiltonijana. Kutna ovisnost proizlazi iz hiperfinog i kvadrupolnog tenzora. Oboje su posljedica raspodjele lokalnog električnog polja koje rezultira orijentacijom elektronskih orbitala na koje je osjetljivo hiperfino polje i gradijentu električnog polja na mjestu jezgre (kvadrupolni tenzor). Osim ovih kutnih ovisnosti, uzrokovanih samom NMR metodom, sâm uzorak može imati anizotropnu fiziku elektrona i spinova. Kutna se ovisnost uvijek krije u tenzoru susceptibilnosti  $\chi_{\alpha\beta}$ . [41, 46].

Rotacijom uzorka i mjerenjem ovisnosti NMR signala o položaju možemo raspetljati tenzore i doći do potpune informacije o fizici sustava. Možemo istaknuti neki efekt, ili postići jasnije spektre orijentacijom uzorka u položaj visoke simetrije. Za proizvoljnu orijentaciju sustava u tri dimenzije potrebne su nam tri nezavisne rotacije, no NMR mjerenje aksijalno je simetrično oko vanjskog magnetskog polja  $\mathbf{B}_0$  pa je u NMR eksperimentu dovoljno koristiti dvoosni rotator. Zbog tih razloga u sklopu ovog doktorskog rada odlučeno je da se izradi jedan takav rotator. [47]

Prilikom izrade rotatora moramo voditi računa o zahtjevima koje nameće eksperiment. Signal uzorka u fizici čvrstog stanja relativno je malen pa NMR zavojnica mora biti namotana usko oko uzorka, kako bi se povećao faktor popunjenosti. To onemogućuje rotaciju uzorka neovisno o zavojnici [48, 49] pa se zavojnica i uzorak moraju rotirati. Činjenica da

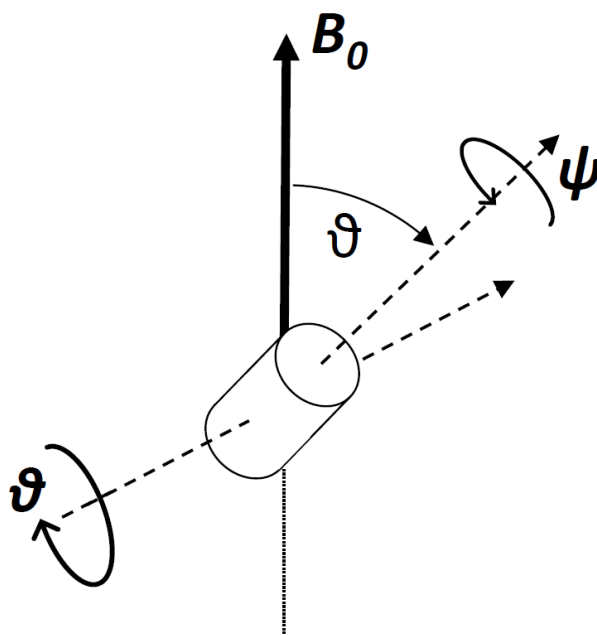


je za različite uzorke potrebno namotati različite zavojnice također onemogućuje instalaciju zavojnice u tijelo rotatora, kao što je to npr. u kemijskom NMR-u tekućine. Rotator mora imati okretno postolje na koje se NMR zavojnica s uzorkom učvršćuje. Zavojnica mora biti spojena savitljivim žicama kako bi se mogla rotirati u gotovo svim smjerovima. Pri nekim rotacijama os zavojnice  $\mathbf{B}_1$  neće biti okomita na os vanjskog magnetskog polja  $\mathbf{B}_0$ . O tome moramo voditi računa, budući da oscilatorno polje koje sudjeluje u NMR pulsevima mora biti okomito na vanjsko magnetsko polje. Paralelna komponenta oscilatornog polja ne utječe na signal. Snaga NMR pulsa stoga ovisi o kutu zavojnice pa je za male kuteve između  $\mathbf{B}_0$  i  $\mathbf{B}_1$  tehnički nemoguće napraviti NMR eksperiment. Taj tehnički problem nezaobilazan je u konfiguraciji rotacije gdje se zavojnica rotira skupa s uzorkom. Uzorak se stoga nastoji postaviti u zavojnicu tako da te orijentacije ne sadrže visoke položaje simetrije ili druge interesantne kristalne osi. S tehnološke strane rotator treba biti izrađen tako da se može rotirati u ekstremnim uvjetima jakih magnetskih polja i niskih ili visokih temperatura.

Ne postoji komercijalni rotator koji bi se direktno mogao ugraditi u postojeće nosače uzoraka. Neka već postojeća rješenja imaju ili ograničenu slobodu rotacije [50] ili koriste mehaniku diferencijala [51, 52] zbog čega imaju dvije vezane osi: da bi se rotirao uzorak oko neke rotacijske osi moraju se rotirati oba pokretna vratila što zasigurno unosi nepreciznost.

Prilikom dizajna rotatora posebna je pozornost usmjerena načinu i geometriji rotacije te mogućnosti rada u širokom rasponu temperatura. Ovo potonje postignuto je tako da su dijelovi rotatora izrađeni od gotovo potpuno istog nemagnetskog materijala (mjedi) s dimenzijama međusobno rotirajućih dijelova takvim da omoguće laganu rotaciju bez praznog hoda i bez ležajnog materijala koji omogućava bolje klizanje. Na taj način, pri temperaturnim promjenama i rotacijski i stacionarni dio jednako se termički šire što omogućuje konstantno dobar rotacijski ležaj. Mjed se pokazala kao jako dobar materijal zbog dobrih kliznih svojstava, pogotovo zato što su rotacije spore i sporadične (npr. ne radi se o ležaju motora koji se rotira cijeli dan brzinom od 3 000 okretaja u minuti.)

Sve postojeće izvedbe geometrije rotatora su jednake, s obzirom na zahtjev rotacije zavojnice. Jedna os rotacije fiksna je u laboratorijskom sustavu i rotira uzorak za kut  $\vartheta$ . Druga se os rotira s kutom  $\vartheta$ , i rotira uzorak za kut  $\psi$ . Kutevi  $\vartheta$  i  $\psi$  standardni su Eulerovi kutevi rotacije. Valja primijetiti da je treći Eulerov kut,  $\varphi$ , rotacija oko osi vanjskog magnetskog polja  $\mathbf{B}_0$  u laboratorijskom sustavu. Oko te osi NMR je aksijalno

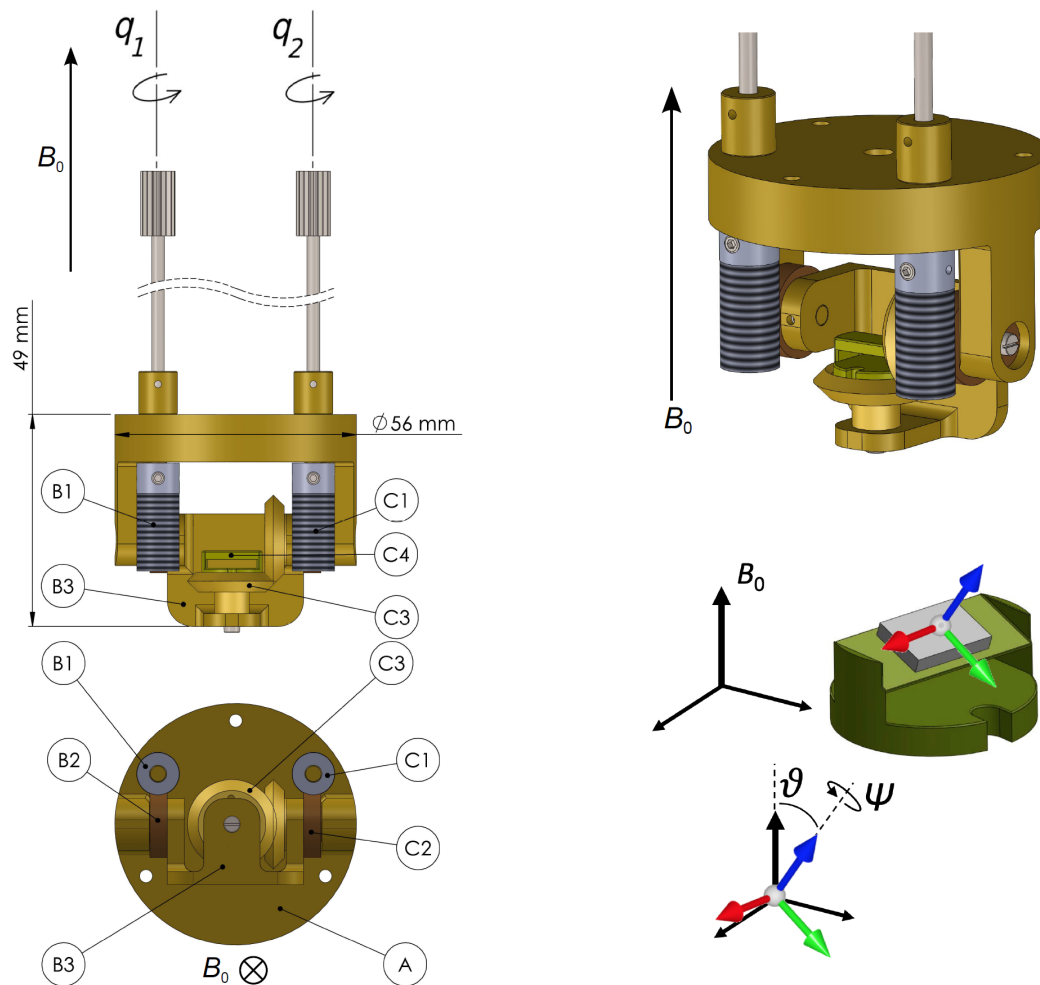


Slika 2.12: Rotacijska geometrija rotatora. Kut  $\vartheta$  je kut između osi  $\psi$  rotacije i vanjskog magnetskog polja  $\mathbf{B}_0$ .

simetričan, stoga ona ne utječe na NMR signal. Na slici [2.12](#) prikazana je geometrija s naznačenim Eulerovim kutevima i smjerom vanjskog magnetskog polja.

Tehnološko pitanje koje se postavlja jest kako implementirati ove rotacije. U suradnji s M. Lukasom, mag. ing. mech., razrađena je ideja i nacrt rotatora koji koristi dva pužna prijenosa za rotacije. Jedna rotacijska os,  $\hat{\psi}$  direktno je povezana s jednim pužnim prijenosom, dok je druga os rotacije povezana s oba prijenosa. Takav dizajn napredak je s obzirom na izvedbu u kojoj su obje osi rotacije međusobno ovisne o oba prijenosa. Tehničku shemu i opis komponenti možemo vidjeti na slici [2.13](#). Za proizvodnju rotatora komercijalno su kupljeni zupčanici i pužni prijenosi. Svi strukturalno i rotacijski važni dijelovi izrađeni su u mehaničkoj radionici preciznim metodama strojnog obrađivanja CNC glodalicom Fanuk Robodrill za obradu svih površina i strojem za elektroeroziju žicom EDM Fanuk. Manji dijelovi, uključujući i plastični (Torlon) nosač zavojnice, napravljeni su u radionici na Fizičkom odsjeku PMF-a. Prikaz rotatora kao i njegovih sastavnih dijelova može se vidjeti na slikama [2.13](#) i [2.14](#).

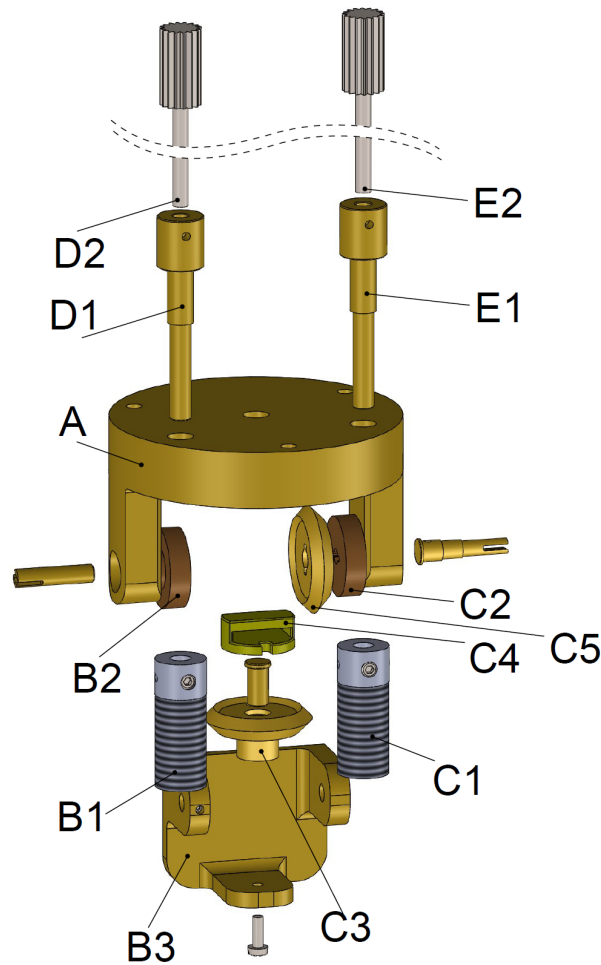
Oštro oko primjetit će kako je nosač uzorka nagnut pod kutom cca  $45^\circ$ . Zamislimo da se kristalna os  $\hat{x}$  podudara s osi rotacije nosača uzorka  $\hat{\psi}$ . Tada, rotiranjem uzorka oko  $\hat{\psi}$  ne bismo utjecali na os  $\hat{x}$ . Da bi se izbjegao takav slučaj, gdje se gubi na općenitosti



Slika 2.13: *Lijevo*: Nacrtni prikaz dvoosnog rotatora. Naznačeni su glavni dijelovi i glavne dimenzije rotatora: A – tijelo rotatora; B1,2 – pužni vijak i kolo za  $u$  rotaciju; B3 – kolijevka čija orijentacija određuje  $\vartheta$  položaj. Služi kao nosač stožnika  $\psi$  rotacije; C1,2 – pužni vijak i kolo za  $v$  rotaciju; C3 – stožnik čija orijentacija određuje  $\psi$  rotaciju; C4 – nosač uzorka i uzorak sa zavojnicom. Naznačen je smjer vanjskog magnetskog polja  $B_0$  na oba prikaza. *Desno gore*: Izometrijski prikaz rotatora. *Desno dolje*: Izometrijski prikaz nosača uzorka (zeleno) sa uzorkom (sivo). Naznačen je koordinatni sustav uzorka i Eulerovi kutovi  $\vartheta$  i  $\psi$ . Nosač uzorka namjerno je nagnut pod kutem  $\alpha = 45^\circ$  kako se kristalna os ne bi poklapala s rotacijskom osi  $\psi$ .

rotacijâ, uzorak je postavljen na nagnuti nosač čime se izbjegava situacija da se osi uzorka i rotatora podudaraju.

Rotator je montiran na NMR nosač kućne izrade koji ima ugrađenu elektroniku za NMR mjerenja i Cernox termometar. Duž nosača postavljene su i dvije pogonske osovine rotatora čije rotacije možemo označiti s kutovima  $q_1$  i  $q_2$ . Veza između rotacija osovine  $q_1$  i



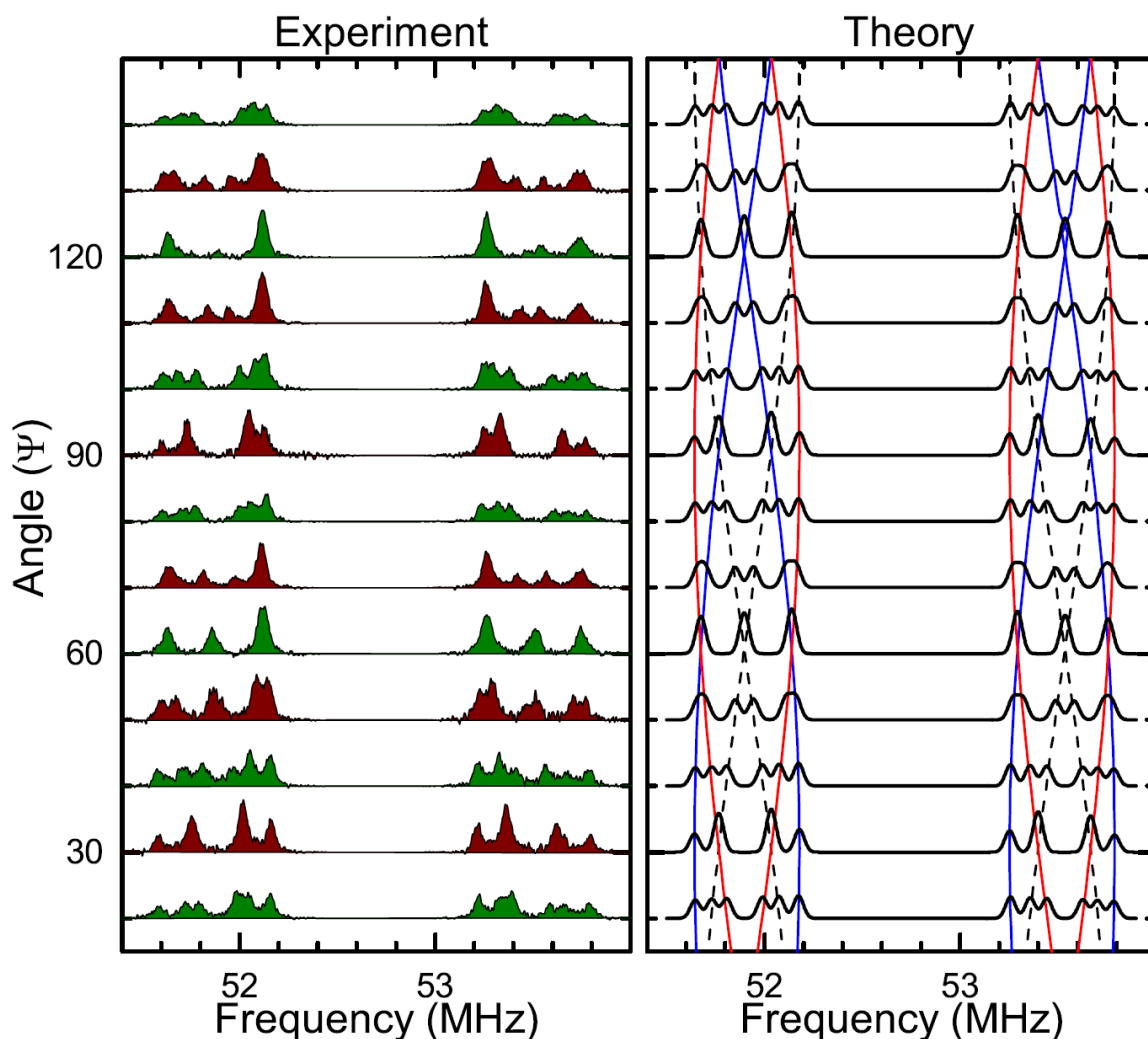
Slika 2.14: Eksplozirani prikaz dijelova rotatora.

$q_2$  te Eulerovih kuteva  $\vartheta$  i  $\psi$  određena je prijenosnim mehanizmom i geometrijom rotacije:

$$\vartheta = \frac{q_1}{36} \quad , \quad \psi = \frac{q_1 - q_2}{36} . \quad (2.13)$$

Faktor 36 predstavlja prijenosni omjer pužnog mehanizma 1:36. Okrenemo li osovinu  $q_2$  za cijeli krug ( $q_2 = 360^\circ$ ), to će rezultirati Eulerovom rotacijom  $\psi = 10^\circ$ . Osovina  $q_2$  razvezana je osovina u geometriji. Okrenemo li osovinu  $q_1$  za cijeli krug, rezultat je rotacija kuta  $\vartheta = 10^\circ$  i kuta  $\psi = -10^\circ$ . Rotacija osovine  $q_1$  vezana je za oba Eulerova kuta. Želimo li rotirati uzorak samo za kut  $\vartheta = \alpha$ , tada rotiramo  $q_1$  i  $q_2$  jednako i to  $q_1 = q_2 = 36 \alpha$ . Na taj se način kut  $\psi$  ne mijenja. Zbog precizne rotacije na krajevima osovina postavljeni su mehanički brojači okretaja s kutnom podjelom na  $n$  stupnjeva, što omogućuje precizno

namještanje uzorka unutar  $\Delta\vartheta = 1^\circ$ .

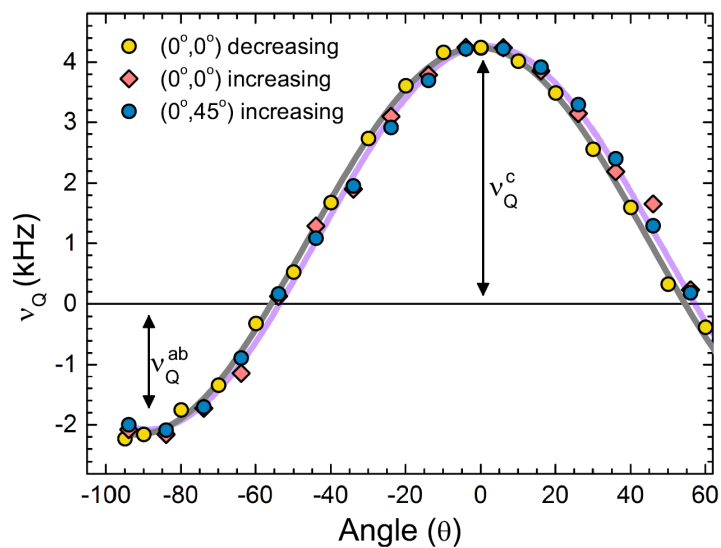


Slika 2.15: Usporedba eksperimentalnog (lijevo) i teorijskog spektra (desno) na  $^{63}\text{Cu}$ -NQR-u s malom magnetskom perturbacijom. Spektri iscrtavaju tri sinusoidalne krivulje, razmaknute međusobno za  $120^\circ$  što ukazuje na kristalnu simetriju.  $B_0 \approx 70$  mT,  $T = 190$  K. [47]

Rotator je testiran u NMR uređaju pri mjerenju znanstveno zanimljivog kagome uzorka [53] na jezgrama bakra ( $^{63}\text{Cu}$ ) i cezija ( $^{133}\text{Cs}$ ). Provedeno je određivanje orijentacije i rotacija uzorka oko kristalne osi. Izmjereni rotacijski spektri uspoređeni su sa simuliranim i prikazani na slici [2.15].

Na istom uzorku provedeno je mjerenje položaja linije cezija  $^{133}\text{Cs}$  (slika [2.16]) na istim kutovima rotacije, ali s dva načina dolaska do njih: smanjenjem kuta i povećanjem kuta. Na taj način možemo testirati ponovljivost i prazan hod rotatora. Kao što se može vidjeti

iz slike, ponovljivost je unutar stupnja! Potvrdivši preciznost i korisnost rotatora, koristimo ga u rotacijama BoNO uzorka kako bi pojednostavnili NMR mjerenja i došli do saznanja o važnim interakcijama.



Slika 2.16: Rezultat testnog NMR mjerenja s rotatorom. Uzorak je postavljen na način da rotacija  $\psi$  ne utječe na NMR. Ponovljivost vezana uz smjer dolaska do kuta je unutar  $\alpha = 1^\circ$ .

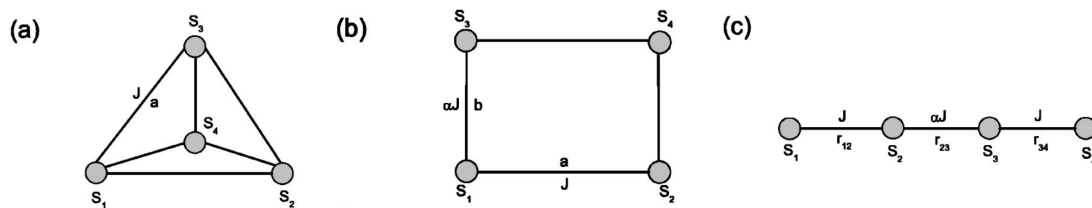
## Poglavlje 3

### SeCuO<sub>3</sub>

U fizici čvrstog stanja interesantni predmet istraživanja često su materijali koji se odlikuju snažnim kvantnim fluktuacijama zbog mnoštva fizikalnih stanja koja se međusobno nadmeću. U posljednje vrijeme istraživanje niskodimenzionalnih sustava postalo je jako važan dio fizike čvrstog stanja, zbog čega je nastala potraga za tim sustavima [7]. Posebno zanimljivi za istraživanje su materijali kod kojih se zbog niske dimenzionalnosti i jakih interakcija ističu snažne korelacije među elektronima i/ili spinovima. Proučavanje klastera spinova, koji su slabim interakcijama odvojeni od okolnih klastera predstavlja najnižu moguću *dimenziju* sustava, tzv. nula dimenzionalni (0-D) kvantni sustavi. Jedan od dosta proučavanih i fizikalno zanimljivih takvih sustava jesu molekularni magneti [54]. U tim metaloorganskim spojevima interakcija među klasterima zanemariva je zbog velike udaljenosti koja se ostvaruje dugačkim organskim ligandima. Druga zanimljiva grana 0-D kvantnih sustava anorganski su spojevi s više spinova po klasteru, gdje postoji međuigra unutar- i međuklusterskih interakcija. Vanjskim parametrom možemo utjecati na interakcije što može dovesti do kvantnog faznog prijelaza. Najmanji mogući klasteri su spinski dimeri, koji se najčešće ipak uređuju u brojnije grupacije spinskih ljestvi, lanaca ili ravnina. Primjer takvih spojeva je spinski dimer  $\text{TlCuCl}_3$  [55] gdje je kvantni fazni prijelaz između spinske tekućine i dugodosežnog antiferomagnetskog (AFM) stanja uzrokovan tlakom. Dimeri atoma bakra su tu dio strukture spinskih ljestvi te se ne mogu promatrati zasebno. Drugi takav spoj je  $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$  [56], kod kojeg se Cu-Cu dimeri uređuju u dvodimenzionalne ravnine, a primjenom vanjskog magnetskog polja dolazi do uređenja spinova u Bose-Einstein kondenzat [57, 58]. U drugim spojevima, kod kojih se interakcije ne mogu jednostavno mi-

jenjati vanjskim parametrom poput tlaka ili magnetskog polja, ostaje zanimljivo pitanje na koji način snažne unutarklusterske i slabe međuklusterske interakcije utječu na magnetska svojstva sustava. To je posebno zanimljivo u slučaju kada unutar klastera postoji više od dva spina. Tada govorimo o spinskim trimerima kod kojih je osnovno stanje različito od singletnog, a njihova magnetska susceptibilnost divergira za  $T \rightarrow 0$ , te o spinskim tetramerima, kod kojih je osnovno stanje ponovno triplet, no, broj mogućih stanja i međugre među njima raste.[\[25\]](#)

Postojanje materijala u kojima je nadmetanje među stanjima dovelo do supostojanja stanja također je pobudilo mnoštvo istraživanja u fizici kondenzirane materije. Takvi primjeri uključuju uređenu prugastu fazu [\[59, 60\]](#) i prostornu ovisnost elektronskog procijepa u visokotemperaturnim kupratima [\[61\]](#) gdje unutar supravodiča postoje regije veće ili manje gustoće elektrona, spinova i drugačijih parametara supravodljivosti. Supostojanje stanja primjećeno je i kod kvantnih spinskih sustava s lokaliziranim spinovima. Primjer je  $\text{NH}_4\text{CuCl}_3$  [\[62\]](#) gdje istovremeno imamo spin-singlet uređenje i dugodosežno AFM stanje, tako da se sustav sastoji od tri slabo interagirajuća podsustava gdje se jedan podustav uređuje u dugodosežno AFM uređenje, a dva podsustava u spinski singlet. S obzirom na to da su podsustavi slabo vezani, fizikalno je jednostavno razumjeti istovremeno postojanje dvaju stanja. Izazov se javlja kada se spinovi ne mogu lako odvojiti u podsustave. Takav je slučaj spinskih tetramera  $\text{Cu}_2\text{CdB}_2\text{O}_6$  [\[63\]](#) i  $\text{CuInVO}_5$  [\[64\]](#) gdje se unutar tetramera dio spinova uređuje u singletno, a dio u dugodosežno AFM stanje, iako je interakcija među spinovima snažna.



Slika 3.1: Na slici su prikazane a) tetraedarska, b) pravokutna i c) linearna tetramerska geometrija. Preuzeto iz [\[25\]](#).

Gore navedeni razlozi su i više nego dovoljni da se objasni interes za proučavanjem magnetizma tetramerskih spojeva u fizici čvrstog stanja. Do sada je proučavano nekoliko spinskih tetramera, a mogu se podijeliti u različite geometrijske klase (slika [3.1](#)). Vrijedi spomenuti tetraedarske  $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  i  $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$  gdje su unutarklusterske interakcije

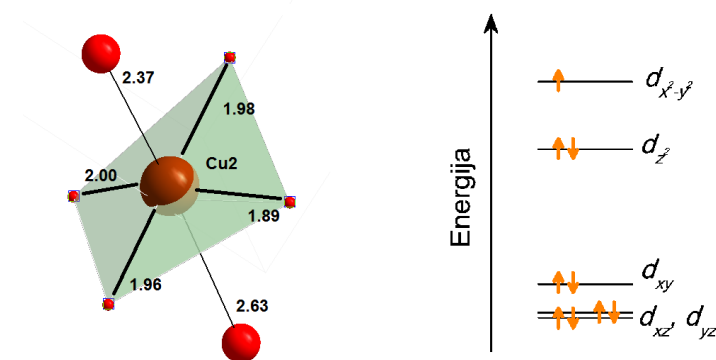


samo dvaput jače od međuklusterskih [65, 66] kao i pravokutni sustav  $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$  gdje je unutarklusterska interakcija  $J = 140$  K, a međuklusterska interakcija uvjetuje dugodosežno AFM uređenje na  $T = 2$  K [67]. Među linearnim tetramerima istaknimo već spomenute  $\text{Cu}_2\text{CdB}_2\text{O}_6$  i  $\text{CuInVO}_5$ . Zajedničke su im snažne unutarklusterske interakcije (100-300 K) s dugodosežnim AFM uređenjem ispod  $T = 10$  K te istovremenim postojanjem dugodosežnog AFM i spin-singletnog uređenja unatoč snažnim interakcijama među tim spinovima.

U linearne tetramere spada i ovdje proučavani sustav  $\text{SeCuO}_3$  [29-31] koji pokazuje mnoštvo sličnosti sa spomenutim tetramerima: snažna unutarklusterska interakcija, niska temperatura dugodosežnog AFM uređenja, kao i postojanje singleta unutar AFM faze unatoč snažnim interakcijama.

### 3.1 Struktura

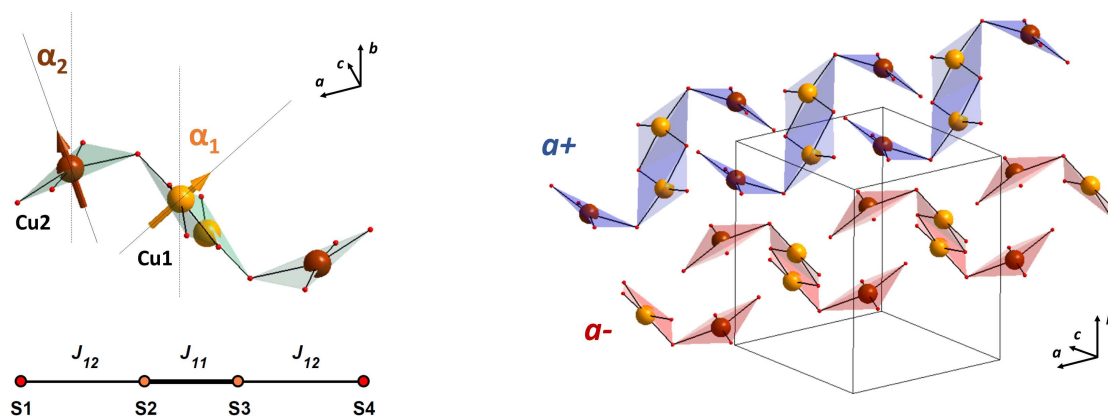
$\text{SeCuO}_3$  anorganski je monoklinski kristal prostorne grupe  $P2_1/n$ . Parametri jedinične ćelije su  $a = 7.712$  Å,  $b = 8.238$  Å i  $c = 8.498$  Å, dok je kut  $\beta = 99.124^\circ$ . Detalji strukture su u literaturi označeni kao  $\text{Cu}(\text{SeO}_3)\text{-III}$  [28]. Važno je napomenuti da je to samo jedan od spojeva obuhvaćen istom kemijskom formulom i ne treba ga zamijeniti s dosta proučavanim perovskitnim  $\text{SeCuO}_3$  spojem koji je feromagnetski izolator s multiferoičnim svojstvima [68, 69].



Slika 3.2: Lijevo: kisikova (crveno) okolina atoma bakra (smeđe) s pripadnim udaljenostima među atomima (izraženim u Å). Četiri su kisika bliže i tvore  $\text{CuO}$  pločicu (osjenčano). Pločica i dva vršna kisika tvore izduljeni oktaedar. Desno: energije  $d$  orbitala i položaj elektrona u  $\text{Cu}^{2+}$  u okolini kisika geometrije izduljenog oktaedra.

U jediničnoj ćeliji nalazi se osam atoma bakra koji po simetriji pripadaju dvjema gru-

pama: Cu1 i Cu2. Svaki bakar okružen je sa po šest atoma kisika te tvori izduženi iskrivljeni oktaedar (slika 3.2). Kristalna konfiguracija bakrovog okruženja određuje elektronsku strukturu bakra  $\text{Cu}^{2+}$  kojem je valentna  $d^9$  orbitala [1].  $\text{CuO}_6$  oktaedar s jednim nesparskim spinom na atomu bakra dobro je poznat elektronski problem koji se nalazi u mnogo spojeva uključujući i kupratne supravodiče. Oktaedarsko okruženje diže degeneraciju 5 bakrovih  $d$  orbitala na trostruko degenerirani  $t_{2g}$  i dvostruko degenerirani  $e_g$  podskup. Kako su u  $\text{SeCuO}_3$  dva vršna kisika udaljenija od četiri kisika u ravnini, nestaje degeneracija u  $e_g$  orbitali koja se dijeli na  $d_{3z^2-r^2}$  i na energetski višu  $d_{x^2-y^2}$ . Sve su orbitale popunjene osim posljednje u kojoj se nalazi jedan elektron sa spinom (slika 3.2) što daje ukupni magnetski moment na bakru  $S = 1/2$ .

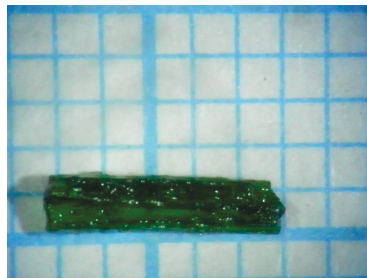


Slika 3.3: Lijevo:  $\text{SeCuO}_3$  tetramerska struktura. Kutevi  $\alpha_1 = 48^\circ$  i  $\alpha_2 = 25^\circ$  označavaju nagnutost tetramerske pločice u odnosu na  $b$  os. To je važno jer je u sustavu dijagonalnog EFG-a smjer osi  $z$  upravo okomit na pločicu. Ispod: shematski prikaz tetramera s naznačenim interakcijama  $J_{11}$  i  $J_{12}$ . Desno: položaj tetramera u kristalnoj strukturi. Položaji Se nisu prikazani zbog preglednosti. Kristalografski razlikujemo dvije vrste tetramera, označene s  $a+$  i  $a-$ .  $a-$  lanci propagiraju po sredini jedinične ćelije, a  $a+$  duž bridova ćelije. Samo je jedan  $a+$  lanac prikazan.

Spinovi su povezani u snažno interagirajuće klustere koji se sastoje od četiri spina te tvore linearni tetramer  $\text{Cu2} - \text{Cu1} - \text{Cu1} - \text{Cu2}$  (slika 3.3). Bakrovi ioni međudjeluju vezom superizmjene preko kisikovih  $p$ -orbitala [70]. Svaki Cu1 ion povezan je s drugim Cu1 preko dva kisika (interakcija  $J_{11}$ ) i s jednim Cu2 preko jednog kisika (interakcija  $J_{12}$ ). Iduća važna interakcija, strukturno gledano, veza je  $\text{Cu2} - \text{O} - \text{Cu2}$  ( $J_{22}$ ) među susjednim tetramerima koja veže tetramere u 1-D lanac koji se pruža duž  $a$ -osi. Važno je napomenuti da je ta interakcija mnogo slabija od  $J_{11}$  i  $J_{12}$  te njezina vrijednost nije dobro određena. U jediničnoj ćeliji postoje dva tetramera međusobno povezana simetrijskim relacijama rotacije za  $180^\circ$ , a potom translahirane duž  $[100]$  smjera. Stoga, postoje dva tetramerska

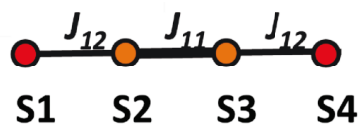
lanca, a označavamo ih  $a+$  i  $a-$ . Interakcija među lancima ide preko  $\text{SeO}_3$  tetragona (nisu prikazani zbog preglednosti) i vjerojatno je najslabija od gore navedenih ali i ključna za pojavu 3D-AFM dugodosežnog uređenja ispod 8 K.

Uzorak koji se koristio za mjerenja monokristal je dimenzija  $1 \times 1 \times 5 \text{ mm}^3$  (slika 3.4), najduže osi duž  $b$  kristalografskog smjera. Na NMR rotator je montiran tako da os  $b$  gleda u smjeru osi rotacije  $\hat{v}$ .



Slika 3.4: Monokristal  $\text{SeCuO}_3$  korišten za mjerenja nuklearne magnetske rezonancije.

## 3.2 Teorijsko razmatranje tetramera i dosadašnja mjerenja

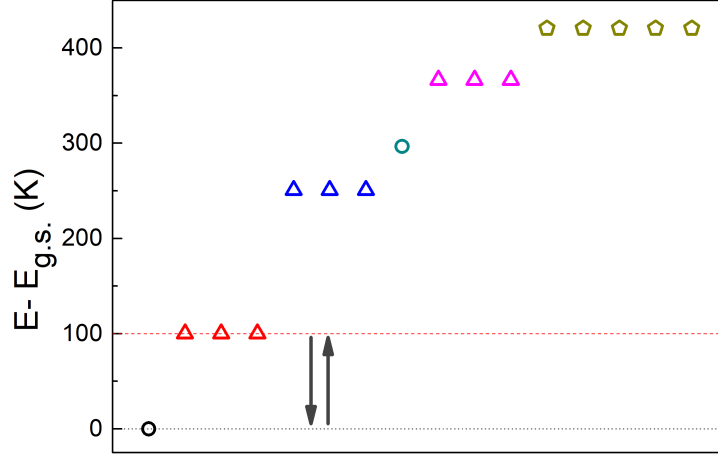


Slika 3.5: Tetramerski model – četiri spina međusobno povezani s interakcijama izmjene  $J_{11}$  i  $J_{12}$ . Unutarnji spinovi pripadaju kristalnom mjestu Cu1, a vanjski Cu2.

Linearni tetramer razmatramo teorijski preko Heisenbergovog hamiltonijana. Označimo li četiri tetramerska spina sa  $\mathbf{S}_{a,b,c,d}$  i interakciju između spinova Cu1 – Cu1 sa  $J_{11}$  te između spinova Cu1 – Cu2 sa  $J_{12}$ , hamiltonijan postaje:

$$\mathcal{H} = -J_{12} (\mathbf{S}_a \cdot \mathbf{S}_b + \mathbf{S}_c \cdot \mathbf{S}_d) - J_{11} \mathbf{S}_b \cdot \mathbf{S}_c \quad (3.1)$$

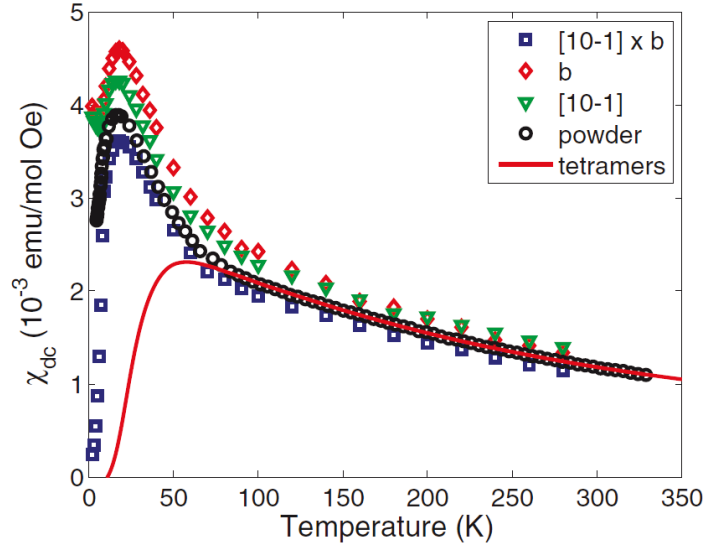
Shematski prikaz tetramera i interakcija vidimo na slici 3.5. Tetramerski hamiltonijan može se egzaktno riješiti (dodatak A), a njegovo rješenje daje uvid u osnovno stanje



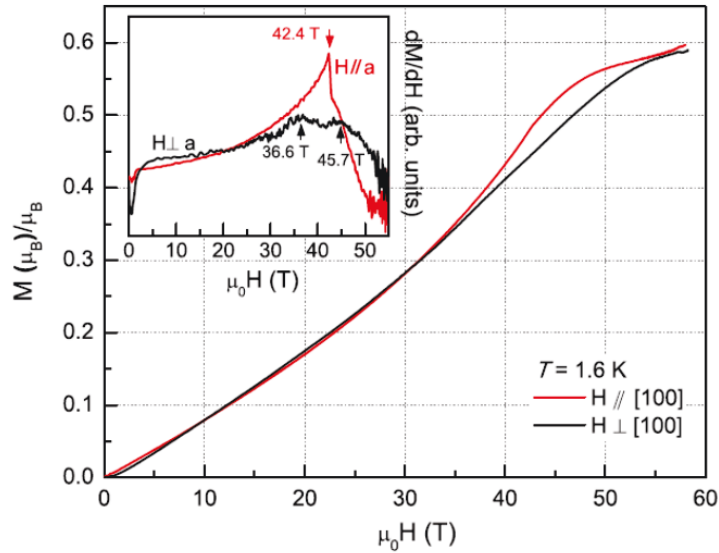
Slika 3.6: Rješenje hamiltonijana 3.1 s vrijednostima  $J_{11} = -205$  K i  $J_{12} = -170$  K iz [29]. Zbog velike energetske barijere za objašnjenje sustava dovoljno je promatrati singlet-triplet podsustav.

i pobuđenja takvog klastera. Iz prijašnjih eksperimentalnih rezultata [29, 30] određene su eksperimentalne veličine interakcija  $J_{11} \approx -205$  K te  $J_{12} \approx -170$  K. Korištenjem tih vrijednosti izračunate su energije tetramera na slici 3.6. Osnovno stanje tetramera spinski je singlet koji proizlazi kao linearna kombinacija singleta središnjeg dimera (Cu1-Cu1) te vanjskih dimera (Cu1-Cu2) (relacija A.29). Prvo pobuđeno stanje je triplet, netrivialne valne funkcije (relacije A.31, A.32, A.33). Ostala stanja, koja se sastoje od još jednog singleta, dva tripleta i kvinteta su na energijama  $E/k_B > 250$  K (slika 3.6). Za niskoenergetsku fiziku i pri niskoenergetskim eksperimentima ta su stanja nedostupna pa je dovoljno promatrati singlet-triplet podsustav.

Mjerenjima *dc*-susceptibilnosti (slika 3.7) i specifičnog toplinskog kapaciteta [29] utvrđeno je da se na temperaturi  $T_N = 8$  K nalazi fazni prijelaz u dugodosežno AFM uređenje. Iznad te temperature, dominantna pojava u susceptibilnosti je vrh na  $T = 18$  K, što je tipična pojava za niskodimenzionalne sustave (Bonner – Fisher oblik [71]) poput spinskih lanaca gdje dolazi do porasta AFM fluktuacija bez mogućnosti faznog prijelaza zbog snažnih niskodimenzionalnih fluktuacija. Iznad  $T = 90$  K se susceptibilnost može prilagoditi na teoretsku krivulju izvedenu iz relacije 3.1. Zbog velikih vrijednosti energija  $J_{11}$  i  $J_{12}$  susceptibilnost se ni iznad sobne temperature ne može opisati standardnim Curie-Weiss ponašanjem izoliranih spinova. Takav široki raspon niskodimenzionalne fizike jedan je od razloga zanimljivosti spoja za fizikalno proučavanje. Osim toga, ostaje otvoreno pitanje što se događa sa sustavom ispod  $T = 90$  K.



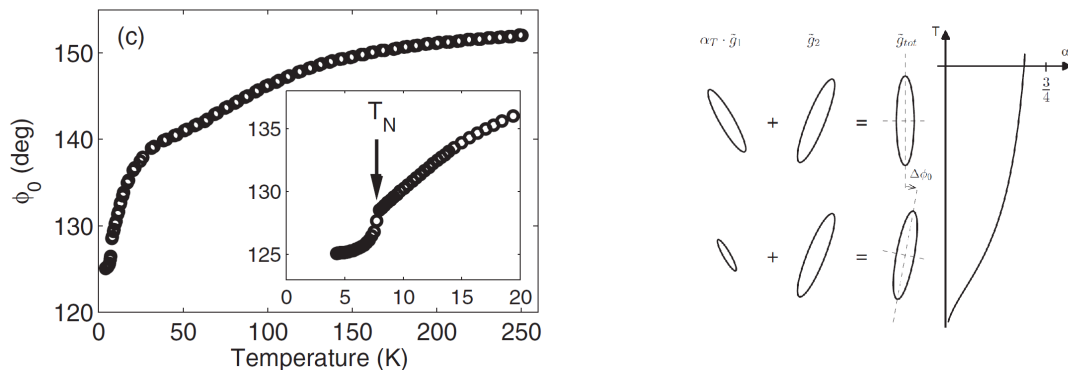
Slika 3.7: Magnetska susceptibilnost i prilagodba na tetramersku krivulju izvedenu iz hamiltonijana [3.1](#). Ispod  $T = 90$  K tetramer više ne opisuje dobro eksperimentalne rezultate. Preuzeto iz [\[29\]](#).



Slika 3.8: Magnetizacija na visokim magnetskim poljima. Vidljiva je razlika magnetizacije dviju orijentacija iznad  $\mu_0H = 36$  T što ukazuje na moguće formiranje lanca tetramera. Zaravnavanje magnetizacije iznad  $\mu_0H \approx 42$  T otprilike na polovici ukupne magnetizacije indikativno je za singletizaciju polovice spinova u materijalu. Preuzeto iz [\[31\]](#).

Magnetizacija na visokim magnetskim poljima (slika [3.8](#)) [\[31\]](#) ( $\mu_0H < 60$  T) pokazuje monoton porast do  $B = 36$  T kada je vidljiva razlika u njima duž  $a$ -osi i okomito na  $a$ -os. Magnetizacija mjerena u smjeru  $a$ -osi pokazuje izraženi S-oblik krivulje što je tipično za spinske lance. Ovisnost magnetskog ponašanja o orijentaciji primijećena je i u gore

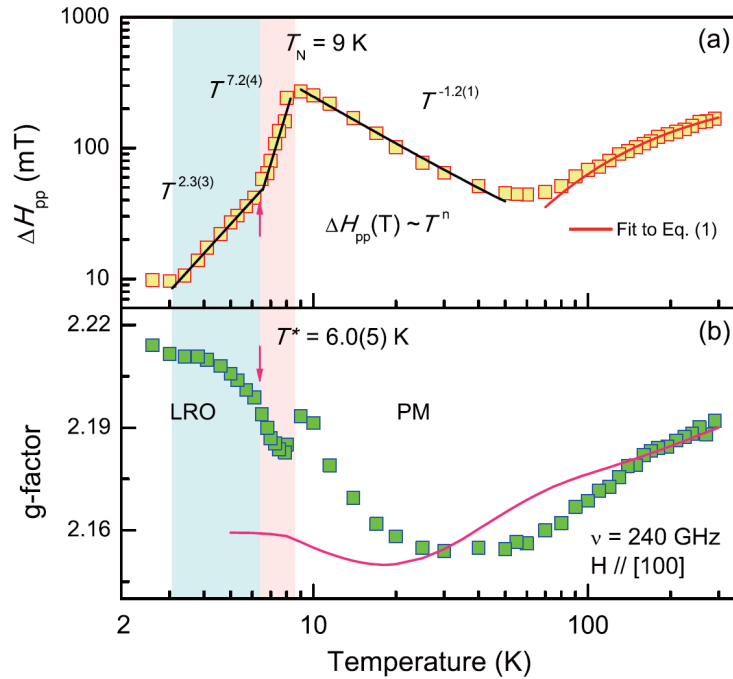
navedenim mjerenjima susceptibilnosti. Zaravnavanje magnetizacije iznad  $\mu_0 H = 42$  T ukazuje na postojanje dva magnetska podsustava gdje je jedan od podsustava u singletnom stanju, zbog čega samo polovica spinova sudjeluje u magnetskom odzivu, slično kao kod spojeva  $\text{Cu}_2\text{CdB}_2\text{O}_6$  [63] i  $\text{CuInVO}_5$  [64].



Slika 3.9: Lijevo: zakretanje ukupnog vektora magnetizacije unutar  $ac$  ravnine. Desno: jedno moguće objašnjenje zakretanja: intenzitet magnetizacije na Cu1 bakru varira s temperaturom zbog gotovo singletnog uređenja tih spinova. Rezultat toga ukupno je zakretanje magnetizacije.

Mjerenja zakretnog momenta [29, 30] ukazuju na zakretanje ukupnog vektora magnetizacije s temperaturom. Takav rezultat može biti zbog strukturne promjene, no takva nije zamijećena na ovom spoju. Drugi razlog mogao bi biti utjecaj anizotropnih interakcija, Dzyaloshinsky-Moriya interakcije, no to bi značilo konstantnu monotonu promjenu. U ovom slučaju, kao što se može vidjeti na slici 3.9, promjena se zaravnava oko 50 K. Najvjerojatniji razlog je utjecaj pojedinih iona bakra na ukupnu interakciju gdje Cu1 tvori jaki singlet koji na nižim temperaturama slabo utječe na magnetizaciju, a njegov utjecaj raste s temperaturom zbog termičkih fluktuacija.

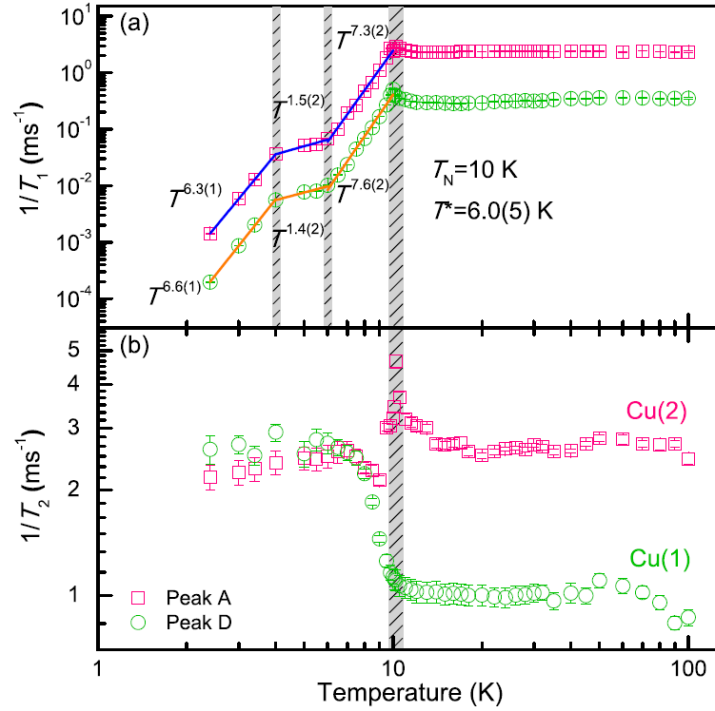
Elektronskom paramagnetskom rezonancijom (EPR) je mjeren spoj u X-pojasu ( $\nu = 10$  GHz,  $B \approx 0.3$  T) [30] i na visokoj frekvenciji ( $\nu = 250$  GHz,  $B \approx 9$  T) [31] i dobiveni se podaci podudaraju. Na slici 3.10 prikazani su širina i položaj linije EPR-a. Širina linije donekle se može usporediti s relaksacijskim mjerenjem  $T_1$  u NMR-u dok položaj linije utvrđuje  $g$ -faktor. Ono što EPR širina linije primjećuje je odmak od tetramerske fizike na temperaturama ispod  $T \approx 60$  K što se može pripisati fizici spinskog lanca. Štoviše, ispod temperature prijelaza, na  $T^* = 6$  K primjetna je promjena eksponenta krivulje što ukazuje na postojanje zanimljive fizikalne interakcije ispod temperature prijelaza. Položaj linije, tj.  $g$ -faktor uspoređen je s ukupnom magnetizacijom sustava (crvena krivulja). Poduda-



Slika 3.10: Gore: Širina EPR linije Dolje: Položaj EPR linije. Preuzeto iz [31]

ranje na visokim temperaturama ukazuje na to da magnetizacija uzorka dolazi potpuno od mjerenih spinova, no ispod  $T = 140$  K povećava se neslaganje. Autori pretpostavljaju prisustvo dodatne interakcije, npr. Dzyaloshinskii-Moriya prisutne zbog Cu1 - Cu2 veze. Ispod temperature antiferomagnetskog prijelaza autori su uočili promjene u spinskoj strukturi. Te promjene magnetskog su tipa i pripisane su spinskoj reorijentaciji.

Mjerenja nuklearne magnetske rezonancije na Se jezgri su pokazala da se na spektru mogu razlikovati jezgre Se blizu bakra Cu1 od jezgri bliže bakru Cu2 s obzirom na pomak linije i temperaturno ponašanje. To omogućuje selektivno mjerenje fizike na pojedinom bakru. Mjerena je spinska magnetizacija pri prijelazu sustava u antiferomagnetsko uređenje i izveden je parametar uređenja. Iz ovisnosti parametra uređenja o temperaturi prilagodbom na kritično ponašanje pronađen je kritični eksponent  $\beta = 0.32$ . Za proučavanje spinske dinamike korištena su mjerenja spin-rešetka i spin-spin relaksacije (slika 3.11). Iznad temperature prijelaza rezultati su prilično neosjetljivi na fiziku sustava. Ispod temperature prijelaza u spin-rešetka relaksaciji uočena je promjena spinske dinamike. Umjesto očekivanog eksponencijalnog ponašanja s jednim eksponentom, određena su tri temperaturna područja gdje se eksponent mijenja. Ispod  $T = 4$  K  $1/T_1 \propto T^6$ , za  $4 < T < 6$  K  $1/T_1 \propto T^{1.5}$



Slika 3.11: Spin-rešetka i spin-spin relaksacije na Se jezgri. Oznake Cu(1) i Cu(2) se odnose na Se jezgre u blizini jednog i drugog bakra. Uočena su tri različita režima spin-rešetka relaksacije ispod temperature prijelaza, dok je iznad temperature prijelaza relaksacijsko vrijeme konstantno. Preuzeto iz [31].

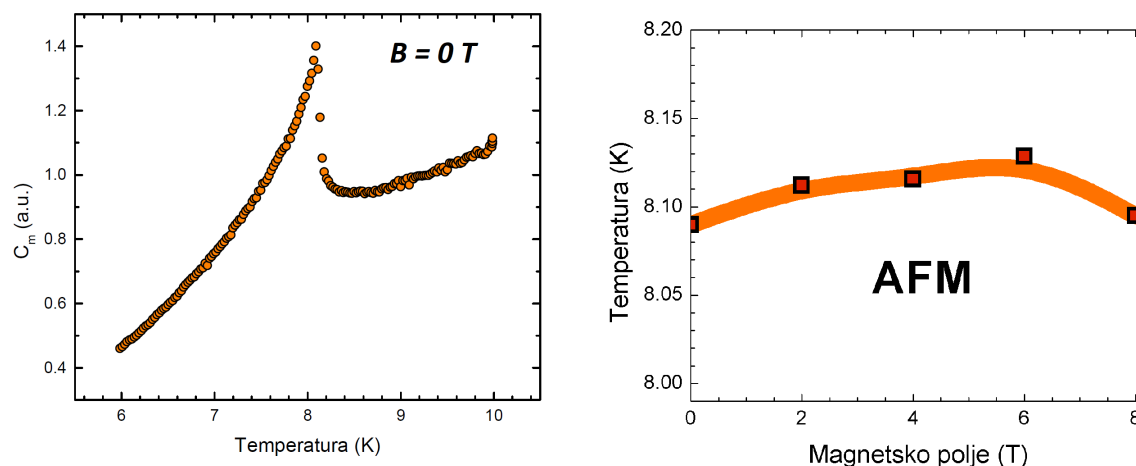
i za  $6 < T < T_N$  K  $1/T_1 \propto T^7$ . Ovakvo ponašanje relaksacije dodatno potvrđuje rezultat EPR mjerenja o postojanju  $T^*$ .

Dosadašnji pregled istraživanja ostavlja nas s dosta otvorenih pitanja koja su bila motivacija za naše istraživanje magnetizma na ovom spoju. Nepoznata je priroda ponašanja sustava u širokom temperaturnom rasponu između antiferomagnetske faze na  $T_N \approx 8$  K i jednostavne tetramerske fizike iznad  $T > 90$  K. Nije potpuno razjašnjena ni priroda ponašanja sustava ispod faznog prijelaza gdje mjerenja ukazuju na spinsku reorijentaciju. Da bismo istražili te pojave i ponudili odgovore na neka od pitanja, koristit ćemo metodu nuklearne magnetske i nuklearne kvadrupolne rezonancije na jezgrama bakra [72]. Mjerenje na jezgrama bakra predstavlja unaprijeđenje od mjerenja na selenu, s obzirom na to da je magnetski spin direktno na bakru. Time se dobiva najbolji uvid u spinsku dinamiku.



### 3.3 Toplinski kapacitet – mjerenja faznog prijelaza

Uređajem *kućne izrade* u Laboratoriju za nuklearnu magnetsku rezonanciju mjeren je toplinski kapacitet na dobivenom uzorku  $\text{SeCuO}_3$  spoja kako bi se potvrdila kvaliteta uzorka. Promjena temperature faznog prijelaza zbog magnetskog polja također je ispitana mjerenjem faznog prijelaza u magnetskom polju ( $B = 0 - 8 \text{ T}$ ).



Slika 3.12: *Lijevo*: magnetski toplinski kapacitet dobiven kalorimetrom *kućne izrade*. Fazni prijelaz u blizini temperature  $T = 8.1 \text{ K}$  jasno je vidljiv. *Desno*: fazni dijagram  $\text{SeCuO}_3$  u prisustvu vanjskog magnetskog polja  $B$ . Fazni prijelaz određen je preko temperature divergencije toplinskog kapaciteta. Uređeno stanje izrazito je robusno i ne pokazuje značajnu promjenu temperature za magnetska polja do  $B = 8 \text{ T}$ .

Dio  $\text{SeCuO}_3$  monokristala odlomljen je i učvršćen na otporni grijač koristeći Apiezon N vakuumsku mast. Grijač s uzorkom nalazi se u vakuumu i termički je odvojen od ostatka aparature tankom žicom. Strujnim pulsevima grijač se grije skupa s uzorkom i temperatura grijača istovremeno se mjeri preko otpora. Iz uložene energije i promjene temperature može se dobiti toplinski kapacitet ukupnog sustava grijač-uzorak. Mjerenjem toplinskog kapaciteta sa i bez uzorka izdvoji se samo toplinski kapacitet uzorka. Mjerenje toplinskog kapaciteta nije kalibrirano, stoga je kapacitet izražen u proizvoljnim jedinicama. Toplinski kapacitet korišten je za detekciju faznog prijelaza. Budući da na temperaturi prijelaza isti mora divergirati (fazni prijelaz drugog reda), lako je i bez posebne kalibracije odrediti tu temperaturu. [73]

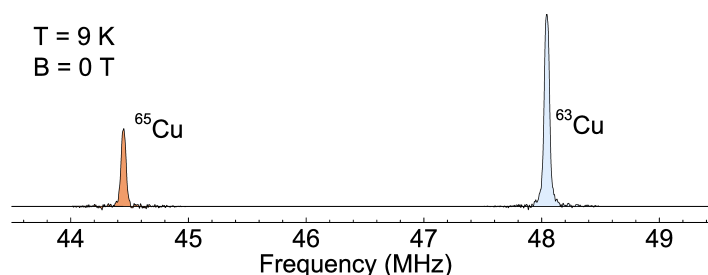
Mjerenjem toplinskog kapaciteta  $\text{SeCuO}_3$  na različitim magnetskim poljima ustanovljeno je da je prijelaz neovisan o magnetskim poljima do  $\mu_0 H = 8 \text{ T}$  (slika 3.12) što ukazuje

na robustno antiferomagnetsko uređenje.

## 3.4 NQR i NMR mjerenja

### 3.4.1 Određivanje pozicije vidljivog bakra

Jezgre atoma bakra posjeduju nuklearni kvadrupolni moment koji omogućava nuklearnu kvadrupolnu rezonanciju bez prisustva vanjskog magnetskog polja. Atom bakra ima dva stabilna izotopa,  $^{63}\text{Cu}$  i  $^{65}\text{Cu}$ , i u prirodi se nalaze u omjeru 69 : 31. Njihovi kvadrupolni momenti su  $^{63}\text{Q} = -0.22$  i  $^{65}\text{Q} = -0.195$ . S obzirom na magnetsku prirodu bakrovih atoma u  $\text{SeCuO}_3$ , očekujemo da će relaksacija bakra biti brza zbog fluktuacija spinova. To donosi tehničke probleme jer brza relaksacija može relaksirati pobuđene spinove prije detekcije. Kako bi se poboljšala detekcija pulseva, akvizicija signala provedena je sa što je moguće kraćim vremenima pulseva i međupulsnih vremena. Oprema u Laboratoriju za nuklearnu magnetsku rezonanciju omogućava kratka vremena pulseva zbog jakog intenziteta signala (korišteno je pojačalo snage  $P = 1 \text{ kW}$ ) zbog čega je uopće bilo moguće dobiti signal jezgre bakra.



Slika 3.13: NQR spekter oba izotopa bakra  $^{63,65}\text{Cu}$  bez prisustva vanjskog magnetskog polja.

Uzorak dimenzija  $5 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$  s najdužom dimenzijom duž  $b$ -osi stavljen je unutar zavojnice tako da mu se os zavojnice poklapa s kristalografskom osi  $b$ . Zavojnica s uzorkom postavljena je na nosač uzorka s rotatorom koji omogućava rotaciju oko osi zavojnice. Za mjerenja je korištena sekvenca Hahnove jeke  $\pi/2 - \tau - \pi$ , uz trajanje  $\pi/2$  pulsa  $1.4 \mu\text{s}$ , a vrijeme između pulseva je između  $\tau = 15 \mu\text{s}$  na nižim temperaturama pa do  $\tau = 3 \mu\text{s}$  na višim temperaturama.

NQR rezonantna linija pronađena je na frekvenciji  $^{63}\nu = 48.08 \text{ MHz}$  za jezgru  $^{63}\text{Cu}$

(slika 3.13). Sukladno omjerima kvadrupolnog momenta jezgre, druga rezonantna linija, ona bakra  $^{65}\text{Cu}$  pronađena je na  $^{65}\nu = 44.5$  MHz. Linije se mogu prilagoditi na Gaussijan s punom širinom na pola visine (FWHM) od 40 kHz, tj. 0.1% što pokazuje da se radi o vrlo kvalitetnom monokristalu. U rasponu temperatura od  $T = 9$  K do  $T = 260$  K širina linije ne mijenja se značajno. Ukupna površina ispod linije daje nam podatak o broju jezgri koje sudjeluju u stvaranju NQR odziva, a omjeri površina dva ju izotopa slažu se s omjerima zastupljenosti izotopa u prirodi.

S obzirom na dva neekvivalentna kristalna mjesta bakra, Cu1 i Cu2, očekujemo dva različita kvadrupolna signala (što s izotopima daje četiri linije u spektru). Čak i mala razlika u okolini bakra, npr. drugačiji oblik oktaedra, promijenila bi gradijent električnog polja na položaju tog bakra što bi rezultiralo vidljivom drugom linijom u blizini prve. Pretražen je širok spektar frekvencija (od 16 do 60 MHz) s jako kratkim eksperimentalnim vremenom  $\tau = 3 \mu\text{s}$ , no drugi signal nije nađen. Nedostatak takvog signala upućuje da je NQR tehnikom vidljiv samo jedan položaj bakra dok je relaksacija drugog bakra prebrza za ovakvu metodu mjerenja. Ukupni NQR spektar prikazan je na slici 3.13.

Kako bismo odredili koji je kristalografski položaj bakra vidljiv moramo iskoristiti činjenicu da dva različita položaja bakra imaju drugačiju lokalnu simetriju. Da bismo provjerili simetriju u NQR mjerenju moramo uvesti vanjski preferirani smjer u obliku slabog vanjskog magnetskog polja. Polje djeluje kao mala smetnja na NQR liniju što uzrokuje cijepanje linije na dvije. Položaj te dvije linije ovisi o jačini magnetskog polja i orijentaciji polja u odnosu na  $\hat{z}$ -os tenzora gradijenta električnog polja.

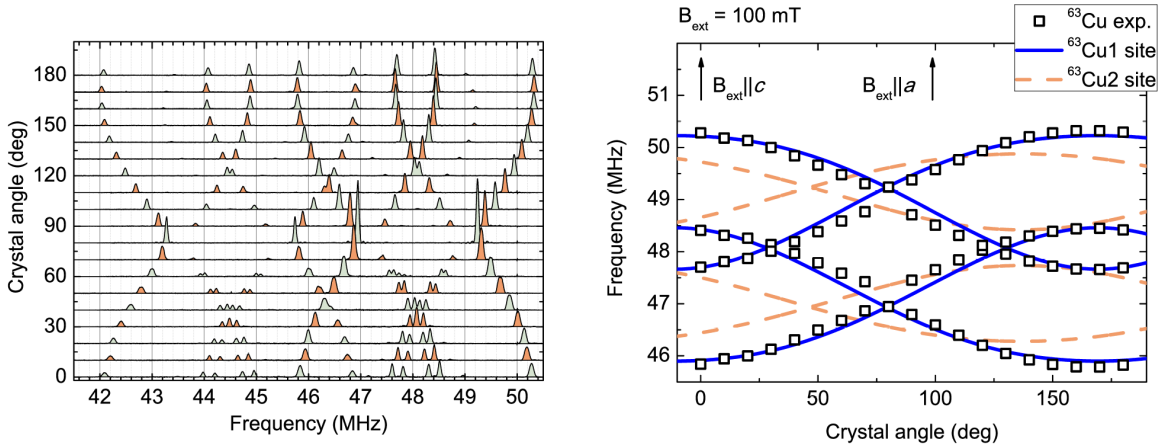
Ako zarotiramo uzorak oko  $b$  osi, možemo postići promjenu kuta između  $V_{zz}\hat{z}$  komponente tenzora i vanjskog polja  $\mathbf{B}$ . Taj kut definira položaj NQR linije. Prisjetimo se ukupnog hamiltonijana:

$$\mathcal{H} = -\gamma_n \hbar B I_z \cos \vartheta + \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I^2 + \eta (I_x^2 - I_y^2)] \quad (3.2)$$

gdje je  $\eta = (V_{yy} - V_{xx})/V_{zz}$  parametar asimetrije. Varijabla  $\vartheta$  kut je između lokalnog magnetskog polja  $\mathbf{B}$  i lokalne  $z$ -osi (gdje lokalni koordinatni sustav definira koordinate tenzora  $V$ ). Kristalografski, lokalna okolina bakra Cu1 i Cu2 izduženi je oktaedar kisika, što implicira da je os  $z$  lokalnog koordinatnog sustava u smjeru izduženih kisika. Modelom točkastog naboja, uzimajući u obzir lokalni utjecaj i utjecaj ćelije [74, 75], potvrđeno je

da je smjer  $z$ -osi u svim slučajevima ne više od  $2^\circ$  zakrenut od smjera ravnine koju tvore četiri kisikova atoma u najbližoj okolini bakra te da je parametar asimetrije  $\eta < 0.1$ .

Numeričkom dijagonalizacijom hamiltonijana (3.2) možemo simulirati rotacijski spektar za oba položaja bakra, uzimajući u obzir smjer osi  $z$  i iščezavajući parametar asimetrije. Jedna se NQR linija u prisustvu malog magnetskog polja rascijepi na četiri, što je rezultat izvan prvog reda perturbacijskog računa. To je ujedno i razlog zašto se morala primjeniti puna numerička dijagonalizacija hamiltonijana. Slobodni parametri u teoriji jesu asimetrija  $\eta$  i kut  $\vartheta$ .  $V_{zz}$  nije slobodan, s obzirom da skupa s  $\eta$  određuje NQR frekvenciju bez prisustva polja:  $\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{2} \sqrt{1 + \eta^2/3}$ . S obzirom na položaje bakra u kristalu  $\text{SeCuO}_3$  kut koji njihov  $V_{zz}$  zatvara s vanjskim poljem nije identičan što za posljedicu ima različite položaje linija. Rotacijom oko osi  $b$  pomičemo i kut s vanjskim magnetskim poljem. Za položaj Cu1, taj kut varira od  $42^\circ$  do  $90^\circ$  (okomito na smjer osi  $z$ ), a za Cu2 kreće se od  $65^\circ$  do  $90^\circ$ .



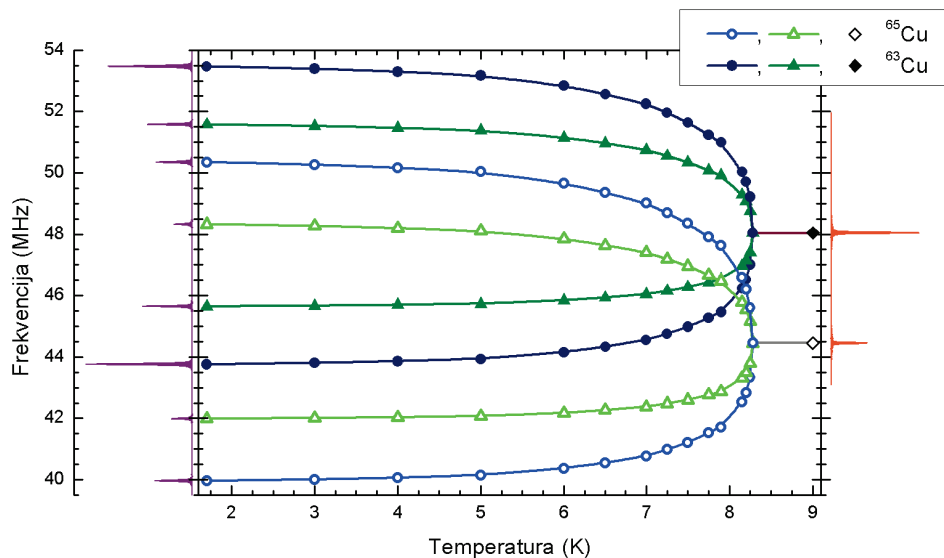
Slika 3.14: *Lijevo*: rotacijski spektar NQR s malim magnetskim poljem ( $B = 100$  mT) na  $T = 19$  K. Osam linija (četiri po izotopu) jasno je vidljivo. Dodatna cijepanja linija (posebno na  $0^\circ$ ) posljedica su toga što uzorak nije idealno rotiran duž osi  $b$ . *Desno*: izdvojeni položaji  $^{63}\text{Cu}$  linija iz spektra. Rotacijom kristala oko  $b$  osi dobivamo simetrijski uzorak iz kojeg možemo odrediti o kojem se kristalografskom položaju bakra radi. Usporedbom simetrije Cu1 i Cu2 nedvojbeni je zaključak da se radi o unutarnjim bakrovima u tetrameru, Cu1.

Mjereni rotacijski spektar na magnetskom polju  $B = 100$  mT prikazan je na slici 3.14 lijevo. Dvije značajke spektra nam pomažu odrediti položaj: postojanje samo dvije linije za kut  $80^\circ$  implicira  $\eta = 0$ , dok križanje linija na  $30$  i  $130^\circ$  označava da je  $\vartheta$  jednak tzv. magičnom kutu ( $\vartheta_m = 54.7^\circ$ ). Magični kut definiran je kao nultočka Legendreovog polinoma drugog reda  $P_2(\cos \vartheta_m) = 0$ . Na ovom kutu, prvi red kvadrupolne interakcije

iščežava zbog čega se dvije unutarnje linije spektra spoje. Promotrimo li kristalografsku rotaciju, samo položaj Cu1 pri svojoj rotaciji prolazi kroz magični kut  $\vartheta_m$ . Simetrijski, čak i bez prilagodbe spektra na teorijski, možemo pripisati da cijeli NQR signal dolazi od kristalografskog položaja Cu1 što označava unutarnje bakrove tetramera.

Na slici 3.14 desno vidimo položaje linija samo za izotop  $^{63}\text{Cu}$  (radi bolje preglednosti izostavili smo drugi izotop, koji ima identično ponašanje) te teorijsku prilagodbu na Cu1 i Cu2 položaje. Primijetimo kako pri rotaciji Cu2 položaja izostaje križanje unutarnjih linija. Izvršno teorijsko slaganje položaja Cu1 te simetrijski razlozi upućuju da vidljivi signal u NQR mjerenjima dolazi od jezgre bakra na položaju Cu1.

### 3.4.2 Antiferomagnetska faza



Slika 3.15: NQR signal bakra u nultom magnetskom polju. Cijepanje jedne linije na četiri nastaje zbog razvoja statičkog magnetskog momenta u antiferomagnetskoj fazi. Razmak linija proporcionalan je s unutrašnjim magnetskim poljem na mjestu jezgre Cu1.

U antiferomagnetskoj fazi ( $T < T_N = 8 \text{ K}$ ) sustav razvija svoje vlastito unutarnje magnetsko polje zbog čega se NQR linija rascijepi na četiri linije bez prisustva vanjskog magnetskog polja. Na taj način nam NQR može poslužiti kao direktni lokalni detektor unutarnjeg polja na položaju Cu1. Na slici 3.15 vidimo ponašanje spektra u odnosu na temperaturu. Najniža izmjerena temperatura je  $T = 1.7 \text{ K}$ , i spektar je prikazan lijevo

od grafa, dok je početni spektar bez unutarnjeg magnetskog polja snimljen iznad faznog prijelaza, na  $T = 9$  K i nalazi se desno od grafa. Već pri prvom pogledu na širinu cijepanja linija od cca 9 MHz na najnižoj temperaturi može se zaključiti kako je magnetsko polje potisnuto u materijalu. Naime, jezgra bakra s relativno visokim  $\gamma_n$  faktorom trebala bi za potpuno razvijen magnetski moment spina stvarati puno jače magnetsko polje. Eksperimentalni podaci ukazuju na malo lokalno magnetsko polje ili na polje koje je orijentirano okomito na  $z$ -osi lokalnog koordinatnog sustava što ćemo pojasniti malo kasnije.

Pri prilagodbi ovih mjerenja teoriji slobodni parametri su  $B_{hf}$  i  $\vartheta_B$ : kut između lokalnog polja i lokalne  $z$ -osi. Kristalografski se struktura ne mijenja primjetno na ovim temperaturama, stoga očekujemo da je parametar  $V_{zz}$ , koji ovisi o lokalnoj kristalnoj strukturi oko bakra, konstantan. Prilagodba je rađena na najnižoj temperaturi gdje su dobiveni rezultati slobodnih parametara  $B_{hf}(T = 1.7 \text{ K}) = 0.35 \text{ T}$  i  $\vartheta_B = 80.7^\circ$ . Promjenom vrijednosti magnetskog polja  $B_{hf}$  uspješno su reproducirani i spektri na svim drugim temperaturama. To upućuje na neznatnu rotaciju magnetskih momenata unutar antiferomagnetske faze. Taj se rezultat slaže s mjerenjima EPR-a u X-pojasu [30], no ne i s visokofrekventnim EPR-om i  $^{77}\text{Se}$  NMR-om [31] gdje postoji anomalija na  $T = 6 \text{ K}$ . Međutim, s obzirom na to da je reorijentacija spinova (spin-flop prijelaz) zabilježena [29] na ovom spoju na polju  $B \approx 2 \text{ T}$ , ova mjerenja nisu u suprotnosti s prijašnjim, budući da su provedena bez vanjskog polja gdje nema reorijentacije magnetskih momenata.

Budući da je jezgra Cu najosjetljivija upravo na magnetizaciju spina koji se nalazi direktno na njoj, možemo zanemariti efekte ostalih spinova i pretpostaviti lokalnu interakciju magnetizacije  $\mathbf{m}$  spina s jezgrom, koju jezgra osjeća kao hiperfino magnetsko polje  $\mathbf{B}_{hf}$ :

$$\mathbf{B}_{hf} = A_{hf} \cdot \mathbf{m} \quad (3.3)$$

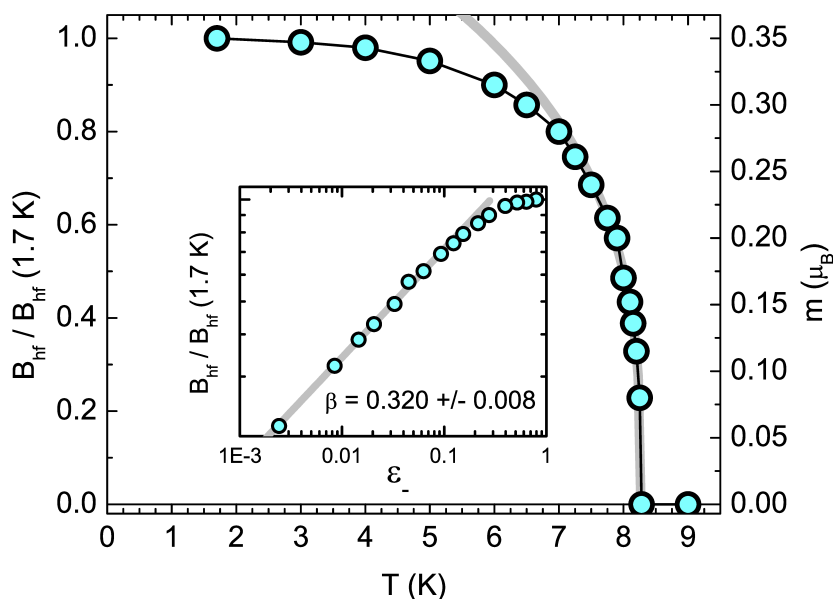
Tenzor hiperfine interakcije  $A_{hf}$  ovisi o kristalnoj strukturi, kao i EFG tenzor, pa možemo pretpostaviti da su im lokalne osi zajedničke. Za bakar u okruženju izduženog oktaedra hiperfini je tenzor aksijalan, s anizotropijom  $A_{zz}/A_{xx} \approx 10$ . Pregledom literature vrijednosti hiperfinog tenzora ne ovise previše o detaljima sustava i iznose  $A_{zz} = -10 \text{ T}/\mu_B$ ,  $A_{xx} = A_{yy} = -1 \text{ T}/\mu_B$ . Takve su vrijednosti preuzete iz spoja  $\text{CuGeO}_3$  [76], no slične su vrijednosti nađene i u azuritu  $(\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2)$  [77] kao i drugim spojevima sa sličnom  $\text{CuO}$  oktaedarskom strukturom. Iz poznatog hiperfinog polja, dobivenog prilagodбом

NQR teorije na spektar, preko relacije [3.3](#), iz približnih vrijednosti hiperfinog tenzora, možemo dobiti približnu vrijednost magnetizacije spina na položaju bakra Cu1. Dobivena vrijednost je  $m(1.7\text{K}) = 0.35 \mu_B$ , a kut koji magnetizacija zatvara s lokalnom osi  $z$  je  $\vartheta_m = 89^\circ$ , tj. spinovi gotovo leže u ravnini. Potpuno razvijen magnetski moment trebao bi biti  $m_{max} = g\frac{1}{2} = 1.1 \mu_B$ . Razlog potisnutoj magnetizaciji vjerojatno je postojanje snažne singletne interakcije među Cu1 spinovima unutar tetramera koja renormalizira magnetski moment, čak i u antiferomagnetskoj fazi.

Dobivena lokalna magnetizacija parametar je antiferomagnetskog uređenja, prikazan na slici [3.16](#). Parametar uređenja zadovoljava potencijску ovisnost u blizini faznog prijelaza. Kritični eksponent, definiran kao

$$\frac{m(T)}{m(0)} = \left( \frac{T_N - T}{T_N} \right)^\beta, \quad (3.4)$$

je  $\beta = 0.32$ . Slična vrijednost dobivena je iz  $^{77}\text{Se}$ -NMR mjerenja [31](#). Uspoređujući ovaj kritični eksponent s kritičnim eksponentima drugih faznih prijelaza (tablica [3.1](#)) možemo zaključiti kako je ova vrijednost suglasna s 3D faznim prijelazima.

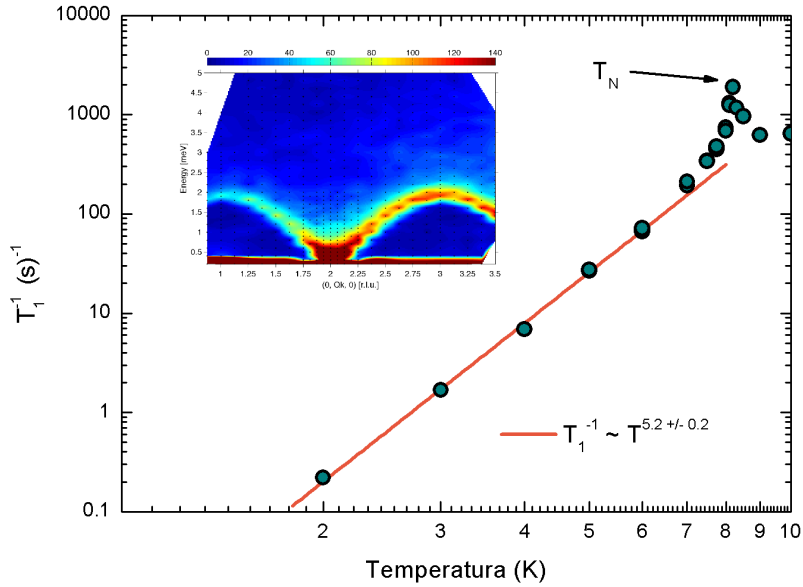


Slika 3.16: Parametar antiferomagnetskog uređenja u ovisnosti o temperaturi. Lijevo su dane vrijednosti hiperfinog magnetskog polja dobivene iz prilagodbe na spektar. Desno su prikazane vrijednosti magnetizacije izračunate iz aproksimativne vrijednosti hiperfinog tenzora. Vrijednosti se slažu s neutronske mjerenjima.

Tablica 3.1: Kritični eksponenti za neke klase univerzalnosti.

Eksperiment (ovaj rad)	Teorija			
	2D-Ising	3D-Ising	3D-Heisenberg	Srednje polje
SeCuO <sub>3</sub> 0.320(8)	0.13	0.33	0.35	0.5

U AFM fazi promatramo pobuđenja iz dinamičke susceptibilnosti koja je proporcionalna frekvenciji spin – rešetka relaksacije  $T_1^{-1}$ . Relaksacija je dobivena metodom mjerenja relaksacije iz zasićenja (*saturation recovery*) kao što je opisano u poglavlju 2.



Slika 3.17: Spin – rešetka relaksacija u antiferomagnetskoj fazi. Potencijski zakon ( $1/T_1 \propto T^5$ ) ukazuje na pobuđenja bez procijepa. Inset: disperzija pobuđenja dobivena iz neutronske mjerenja također ukazuje na nepostojanje procijepa.

Na slici 3.17 vidimo da relaksacija raste s temperaturom po potencijalnom zakonu  $\frac{1}{T_1} \propto T^{5.2}$ . To implicira spinska pobuđenja bez procijepa, s obzirom na to da bi procijep uvjetovao Boltzmannovu vjerojatnost zaposjednutosti stanja i očekivali bi eksponencijalnu ovisnost o temperaturi kao  $\propto \exp(-1/T)$ . U standardnoj su AFM teoriji pobuđenja magnoni koji doista nemaju energetski procijep s osnovnim stanjem i njihova disperzijska relacija akustičnog je oblika  $\omega = u |\sin \mathbf{qR}|$ . Takva je disperzija zabilježena i na neutronske mjerenjima ovog sustava. No, s obzirom na visoku energiju neutrona i nisku energiju



radiofrekventnih fotona NMR tehnike, možemo sa sigurnošću tvrditi da je NMR osjetljiviji na niskoenergetska pobuđenja te je to bolji pokazatelj nepostojanja procijepa do temperatura  $T \ll 1.7$  K. Valja također napomenuti da su mjerenja NMR relaksacije na jezgri  $^{77}\text{Se}$  manje osjetljiva na magnetizam zato što se spin nalazi na jezgri bakra. Ta su mjerenja zabilježila anomaliju oko  $T = 6$  K s promjenom relaksacije, no takva anomalija u relaksaciji bakra nije zabilježena. S obzirom da je relaksacija bakra mjerena bez prisustva vanjskog polja, možemo pretpostaviti da na NMR relaksaciji jezgre  $^{77}\text{Se}$  pri polju iznad polja spin-flop promjene ( $B > 2$  T) dolazi do spinske reorijentacije što utječe na fiziku relaksacije. Kombinirano mjerenje spektra i relaksacije dodatno utvrđuje tvrdnju da do reorijentacije ne dolazi bez prisustva vanjskog magnetskog polja.

### 3.4.3 1D i tetramersko ponašanje

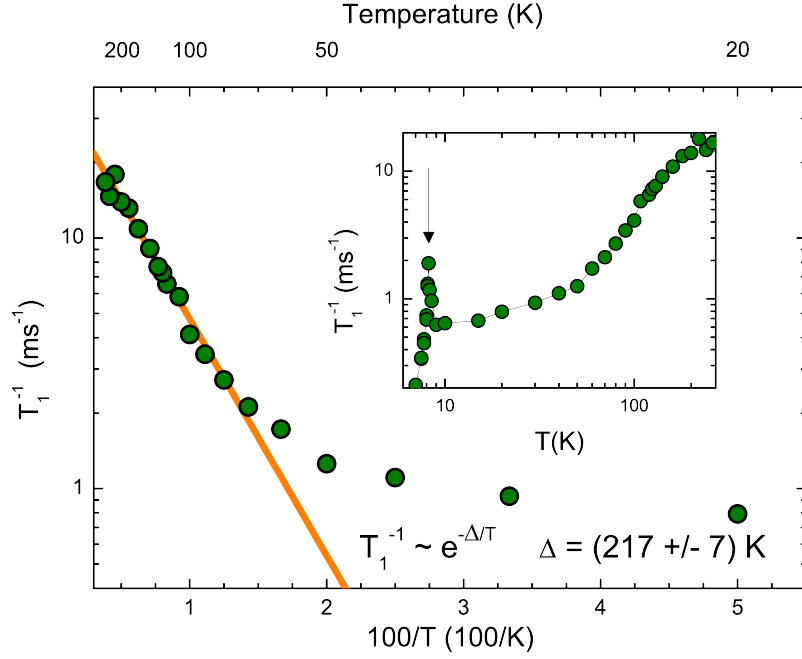
Preostali dio ovog poglavlja bavit će se  $\text{SeCuO}_3$  sustavom na temperaturi iznad AFM prijelaza  $T > T_N$ . Proučit ćemo valjanost tetramerske fizike.

Promatrajući spin-rešetka relaksaciju dobivamo podatke o dinamici pobuđenja u sustavu. Nuklearni se spin relaksira preko okoline, tj. elektronskog sustava. U slučaju da elektronski sustav posjeduje procijep u energiji, očekujemo potisnutu relaksaciju koja s porastom temperature pokazuje eksponencijalnu ovisnost karakterističnu za kvantnu popunjenost nivoa:

$$T_1^{-1} \propto e^{-\frac{\Delta}{kT}} \quad (3.5)$$

gdje je  $\Delta$  karakteristična energija procijepa. Zbog toga je relaksaciju ponekad zanimljivo prikazati u Arrheniusovom grafu, u kojem je ovakva aktivacija linearizirana: graf pokazuje logaritamsku ovisnost relaksacije o inverznoj temperaturi.

Mjerenje relaksacije nuklearnom kvadrupolnom rezonancijom iznad temperature prijelaza  $T_N$  prikazano je na slici [3.18](#). Relaksacijska mjerenja ukazuju na dva režima, prijelaz između kojih je na  $T \approx 90$  K. Na temperaturi  $T < 90$  K relaksacija pokazuje potencij-sko ponašanje, linearno u log-log grafu. Iznad te temperature na Arrheniusovom se grafu može vidjeti tipično aktivacijsko ponašanje koje ukazuje na pobuđenja s procijepom. Prilagodбом Arrheniusove formule na eksperimentalne točke određena je aktivacijska energija  $\Delta = 217$  K, što je jako blizu teoretske energije procijepa između singletnog i tripletnog stanja u tetrameru. Možemo tvrditi da pobuđenja jasno ukazuju na singlet – triplet pri-



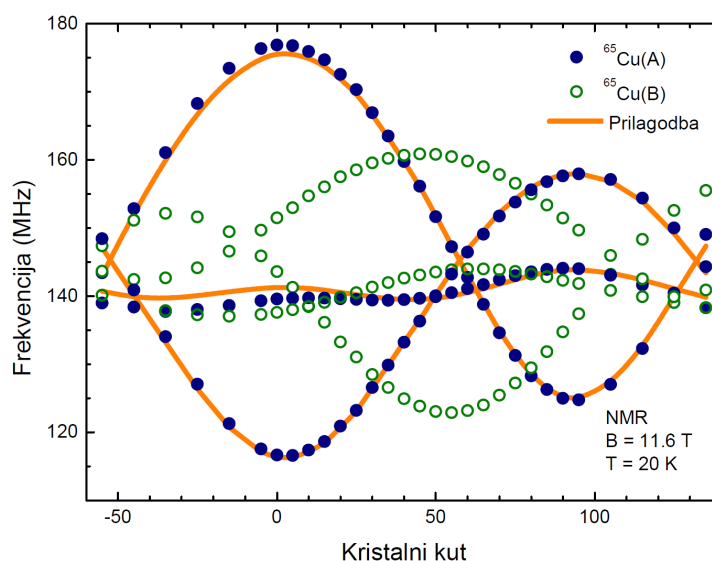
Slika 3.18: Spin – rešetka relaksacijsko vrijeme u neuređenoj fazi. Na Arrheniusovom je grafu jasno vidljivo aktivacijsko ponašanje s energijom aktivacije  $\Delta = 217 \text{ K} \approx J_{11}$ . Ispod temperature  $T = 200 \text{ K}$  stvara se procijep u pobuđenjima kako unutarnji bakrovi Cu1 formiraju singlet. Na  $T = 90 \text{ K}$  singlet je potpuno formiran. Odstupanje od Arrheniusovog grafa ukazuje na uključivanje nekih drugih interakcija, primjerice Dzyaloshinskii–Moriya.

jelaz dominiran tetramerskom interakcijom  $J_{11}$ . Također, ispod  $T = 90 \text{ K}$  dominira druga interakcija. Takva temperatura prijelaza zamijećena je i u drugim eksperimentalnim metodama:  $dc$ -susceptibilnosti ( $T = 90 \text{ K}$ ), mjerenja zakretnog momenta ( $T = 50 - 100 \text{ K}$ ) te EPR-a ( $T = 60 \text{ K}$ ). Dodatna vrijednost direktnog uvida u lokalnu susceptibilnost na bakru je i činjenica da NMR mjerenja na jezgri  $^{77}\text{Se}$  nisu pokazala nikakvu osjetljivost na fiziku iznad temperature AFM prijelaza.

### 3.4.4 NMR mjerenja

Na  $\text{SeCuO}_3$  spoju provedena su i NMR mjerenja na jakom magnetskom polju  $\mu_0 H_{ext} = 10.6 \text{ T}$ . U tom slučaju NQR dio hamiltonijana puno je slabiji od NMR dijela pa se može tretirati kao smetnja. U ovom režimu od jedne jezgre bakra očekujemo tri linije u spektru. Ukupni izmjereni spektar, na temperaturi  $T = 20 \text{ K}$ , dao je 12 linija. To nam daje 6 linija po izotopu, tj. 3 linije po poziciji. U NMR slučaju, za razliku od NQR slučaja, vidimo dva

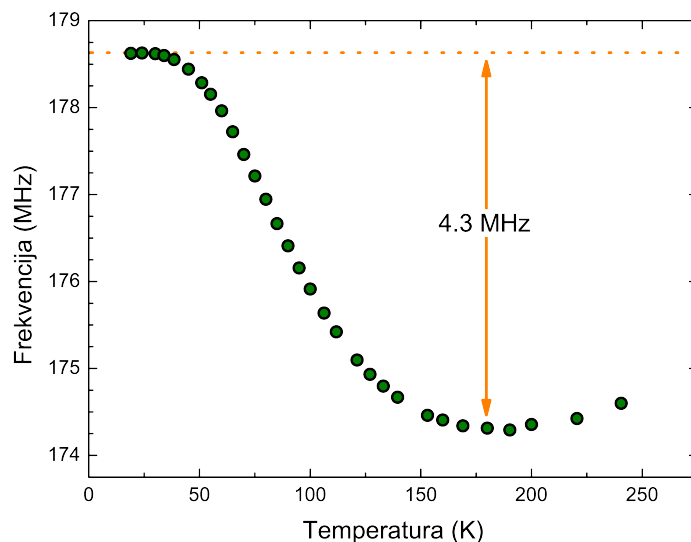
položaja bakra! U ovom poglavlju nazvali smo ih Cu(A) i Cu(B).



Slika 3.19: NMR rotacijski spektar. Prikazane su samo linije jednog izotopa bakra ( $^{65}\text{Cu}$ ) radi bolje preglednosti. Plavom i zelenom bojom označene su linije koje pripadaju dvama različitim pozicijama bakra, ovdje nazvanima Cu(A) i Cu(B). Narančasto je prikazan teorijski spektar za Cu1 bez hiperfine interakcije. Podudarnost Cu(A) izmjereneog spektra sa Cu1 teorijskom krivuljom izvanredna je.

Rotacijski spektar na temperaturi  $T = 20\text{ K}$  proveden je kako bi se iz simetrije odredilo o kojim se položajima radi (slika 3.19). Položaj seta linija pripisanih Cu(A) signalu odgovara računu za položaj Cu1, s parametrima kuta i kvadrupolnog momenta izvedenih iz NQR mjerenja. Račun je proveden bez ikakvog doprinosa hiperfine interakcije. Zbog toga je njegovo slaganje s eksperimentom interesantno jer implicira da taj položaj bakra ne osjeća nikakvu hiperfinu interakciju. Takav rezultat snažna je indikacija singletnog sparivanja elektrona, gdje takvi elektroni ne doprinose lokalnoj magnetizaciji. Na položaj drugog seta linija nije bilo moguće prilagoditi teorijske parametre. To je moguća posljedica anizotropne hiperfine interakcije koju se nije moglo simulirati jednostavnim metodama.

Kako bismo dobili bolji uvid u ponašanje linija u spektru, promatrali smo ponašanje spektra s porastom temperature. Primijećeno je da se sve linije pomiču u jednakom smjeru, proporcionalno, što ukazuje na to da slična fizika upravlja položajem Cu(A) i Cu(B). Pomak linije možemo pratiti na središnjoj liniji poznatog položaja bakra Cu(A) (slika 3.20). Budući da se i središnja linija bakra Cu(B) identično ponaša, možemo promatrati jednu liniju i njezino ponašanje uzeti kao univerzalno. Ustanovili smo da na  $T = 20\text{ K}$  možemo opisati rotacijski spektar za Cu(A) bez korištenja hiperfinog polja, stoga možemo pret-

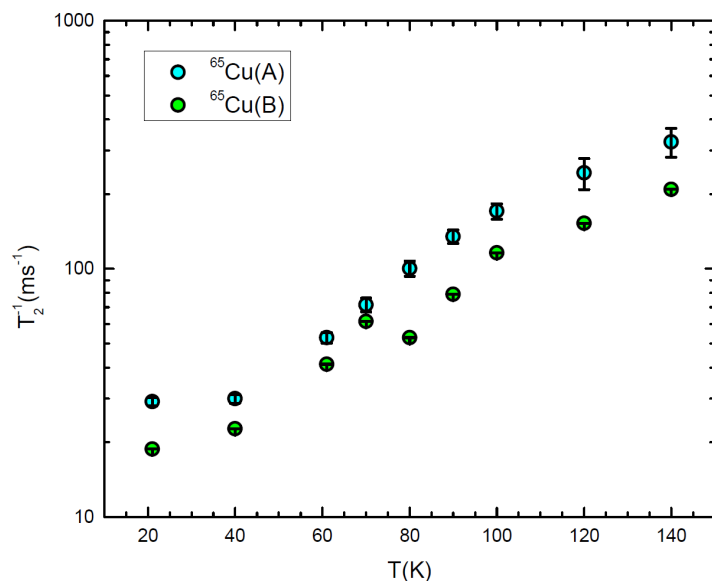


Slika 3.20: Pomak linije bakra za magnetsko polje u smjeru osi  $b$  (kristalni kut  $0^\circ$ ). Na niskim temperaturama jezgra ne vidi nikakvo dodatno polje osim vanjskog što je dodatna potvrda singletnog stanja spina elektrona.

postaviti da je spinski doprinos pomaku linije tada jednak  $K^S(20\text{K}) = 0$ . Povećanjem temperature jasno se vidi razvoj magnetskog momenta do  $T = 200$  K. Takav rezultat podupire prijašnja relaksacijska mjerenja i može se opisati pobuđenjima na spinskom singletu. Na niskim temperaturama magnetski je moment na Cu1 potisnut zbog singletnog sparivanja Cu1 spinova. Moment ostaje potisnut čak i u antiferomagnetskoj fazi sustava gdje se to očituje redukcijom magnetskog polja za 60%. Povećanjem temperature iznad temperature aktivacije  $\Delta \approx J_{11} \approx 200$  K vidimo da se moment razvija kako temperatura razbija spinski singlet.

Na žalost, upravo moment osigurava kanal preko kojeg se relaksira nuklearni spin pa se frekvencija relaksacije povećava. Signal se u NMRu gubi zbog skraćivanja spin – spin relaksacijskog vremena  $T_2$ . Mjerenje relaksacije prikazano je na slici [3.21](#). Oba položaja bakra, Cu(A) i Cu(B) ponašaju se identično s temperaturom što je dodatni dokaz slične fizike koja upravlja ponašanjem oba položaja. Porastom temperature naglo se povećava brzina relaksacije (primjetite logaritamsku skalu relaksacije na grafu) te vrlo brzo, već na  $T = 140$  K relaksacija postaje dovoljno brza da ju postaje teško precizno mjeriti. Vrijeme relaksacije  $T_2(140 \text{ K}) < 3 \mu\text{s}$  što je sumjerljivo s trajanjem NMR pulsa.

Nepotpuno je jasna priroda Cu(B) položaja. S jedne strane, nemogućnost prilagodbe na NQR parametre, te znatno različit rotacijski spektar, navodi nas da se radi o drugom



Slika 3.21: NMR  $T_2$  relaksacije za Cu(A) i Cu(B). Ponašanje spin-spin relaksacija za obje je linije identično. Porast brzine relaksacije s temperaturom očekivan je i jedan od razloga zašto je na višim temperaturama teže dobiti signal bakra.

položaju bakra (Cu2) kojeg nije bilo moguće detektirati u NQR-u. S druge strane, identično ponašanje frekventnog pomaka, kao i spin-spin relaksacije, navodi da se radi o bakru s identičnom fizikom. Moguće je da položaj Cu(B) također odgovara Cu1 kristalnom položaju, no da signal dolazi iz dijela uzorka koji je pomaknut u odnosu na ostatak uzorka. To bi lokalni  $z$  smjer tog uzorka udaljilo od  $b$ -osi zbog čega bi bilo znatno teže izračunati njen teorijski spektar.

Jedino otvoreno pitanje je tada što je s Cu2 položajem. Budući da spinovi na Cu2 položaju nisu singletizirani, realno je očekivati da je njihovo relaksacijsko vrijeme  $T_2$  dosta kraće od Cu1 što objašnjava zbog čega se taj položaj ne vidi u eksperimentima nuklearne magnetske i kvadrupolne relaksacije. No, moguće je da jako vanjsko polje stabilizira  $T_2$  vrijeme zbog postavljanja preferiranog smjera spinova te bi za provjeru ove hipoteze trebalo pogledati kako se  $T_2$  vrijeme mijenja sa smanjenjem magnetskog polja.

### 3.5 Implikacije rezultata

U istraživanju SeCuO<sub>3</sub> spoja veliki je naglasak bio na objašnjavanju prijašnjih, ponekad i naizgled kontradiktornih rezultata. Zbog komplicirane kristalne strukture, rezultati ma-

kroskopskih tehnika rezultat su različitih mikroskopskih doprinosa. Svako raspetljavanje makroskopskih rezultata na mikroskopske povlači neki teorijski okvir u kojem se rezultati pokušavaju objasniti. Korištenjem lokalno osjetljive metode NMR/NQR-a možemo dobiti uvid u mikroskopske doprinose bez *a priori* definiranja okvira. Najveće poteškoće u istraživanju predstavljaju komplicirana kristalna struktura spoja i kombinacija NMR i NQR parametara koja onemogućava objašnjavanje spektra u perturbacijskoj teoriji, već se hamiltonijan mora numerički razriješiti. U antiferomagnetskoj fazi NQR-om je karakteriziran fazni prijelaz i određen je kritični eksponent  $\beta$ . Neočekivani je rezultat postojanje jednog položaja bakra, unatoč postojanju dva kristalografski nejednaka položaja Cu1 i Cu2. Da bismo odredili koji je položaj bakra vidljiv, napravljeni su rotacijski spektri. Korištenjem numeričkih simulacija rotacijskog spektra određeni su ključni parametri hamiltonijana i iz simetrijskih argumenata određeno je da je vidljivi bakar na položaju Cu1. Najvažniji rezultat mjerenje je relaksacije bakra Cu1 koja je ukazala na singletno vezanje Cu1 magnetskog momenta. Taj je rezultat direktno potvrdio prijašnje hipoteze i objasnio rotaciju magnetskih momenata na visokim temperaturama.

# Poglavlje 4

## BoNO

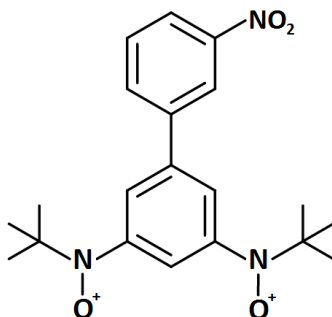
BoNO, punog naziva m-NO<sub>2</sub>PhBNO, kemijske formule C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, organski je spoj sintetiziran u Japanu u grupi dr. Hosokoshi (Osaka prefecture University). Osnovna je magnetska jedinica tog spoja molekula na kojoj počiva magnetski moment spina  $S = 1$ , a u kristalnoj rešetci s drugim molekulama tvori jednodimenzionalni lanac. Niskodimenzionalni problem beskonačnog lanca spina  $S = 1$  iznimno je zanimljiv s teorijske strane nakon Haldaneovog rada [20, 21] koji je pokazao da je osnovno stanje takvog lanca bitno drugačije od lanca polucjelobrojnih spinova. Teorijska razmatranja pobudila su zanimanje za eksperimentalnim istraživanjem takvih sustava pa su se ubrzo proučavali potencijalni Haldane lanci u CsNiCl<sub>3</sub> [78] te u organometalnim spojevima s niklom kao magnetskim ionom (NENP) [79]. S eksperimentalne strane, osnovna magnetska jedinica takvih lanaca sadrži orbitalne anizotropije te samim time odudara od idealnog Haldane lanca. Stoga vrijedi proučiti spoj koji je potpuno organski i nema nikakve spinske anizotropije. BoNO je trenutno najbolji kandidat za takvo istraživanje.

### 4.1 Struktura

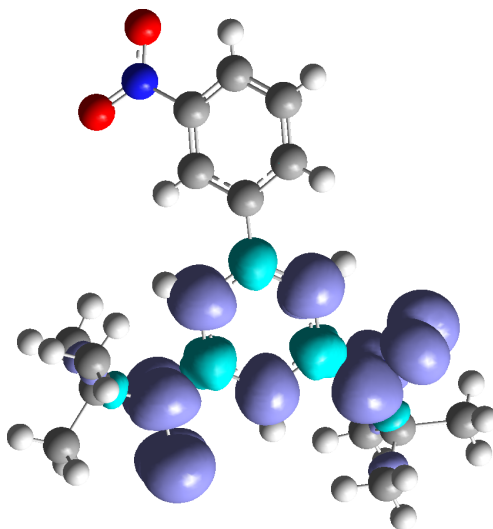
BoNO molekula sastoji se od dva fenilna prstena prikazanim na slici (4.1): *glave* i *tijela*. Glava ima nitro skupinu dok su na tijelu dvije tetrabutilne grane s dušikovim radikalima. Svaka molekula stoga ima dva slobodna elektrona koji se vežu jakim intramolekularnim vezama u  $S = 1$  konfiguraciju.

Proveden je DFT molekularni račun spinske orbitale (N. Došlić) i rezultat je dan na slici

4.2. Jačina intramolekularne veze je  $J_{im} > 800$  K što omogućuje da na eksperimentalnim temperaturama proučavanja ( $T = 0.3 - 300$  K) molekulu možemo promatrati kao  $S = 1$  spin.



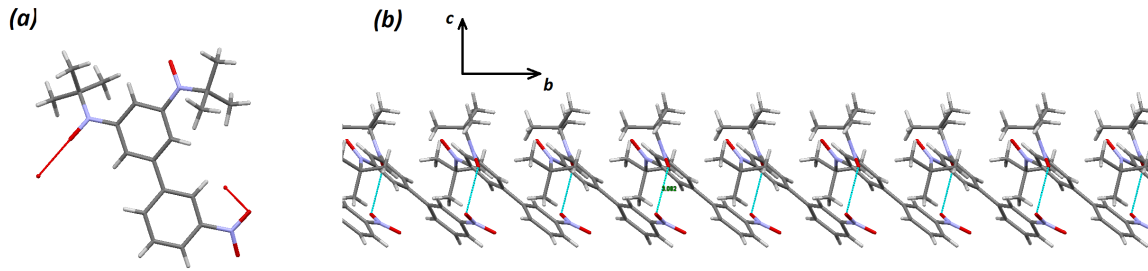
Slika 4.1: Molekula BoNO spoja. Dva slobodna elektrona koji se u molekularnoj orbitali vežu feromagnetski dolaze od dva kisika na NO granama.



Slika 4.2: Gustoća spinske orbitale magnetski aktivnog spina  $S = 1$ . Orbitala se pretežno prostire na NO granama i bližem fenilnom prstenu. Na prstenu možemo primjetiti tri protona na kojima je gustoća spina velika.

BoNO kristal ima tetragonalnu jediničnu ćeliju (j.ć.)  $P_{bca}$  simetrije. Dimenzije ćelije su  $a = 11.6832$  Å,  $b = 10.5790$  Å i  $c = 31.5038$  Å, s osam molekula u jediničnoj ćeliji. Molekule se vežu u lance koji se prostiru duž  $b$  kristalne osi (slika 4.3) tako da dvije molekule pripadaju jednom lancu j.ć. Spinska interakcija među molekulama unutar lanca antiferomagnetska je i procijenjena [80] (iz mjerenja susceptibilnosti) na  $J_{ch} \approx 10.6$  K.

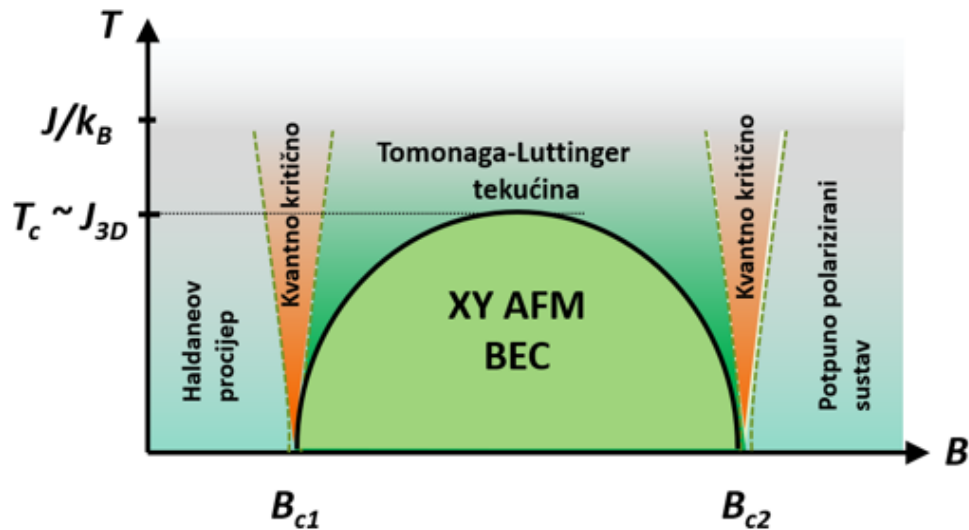




Slika 4.3: Vežanje molekula u lance. Lanac se prostire duž  $b$  kristalografske osi.

## 4.2 Teorijski fazni dijagram

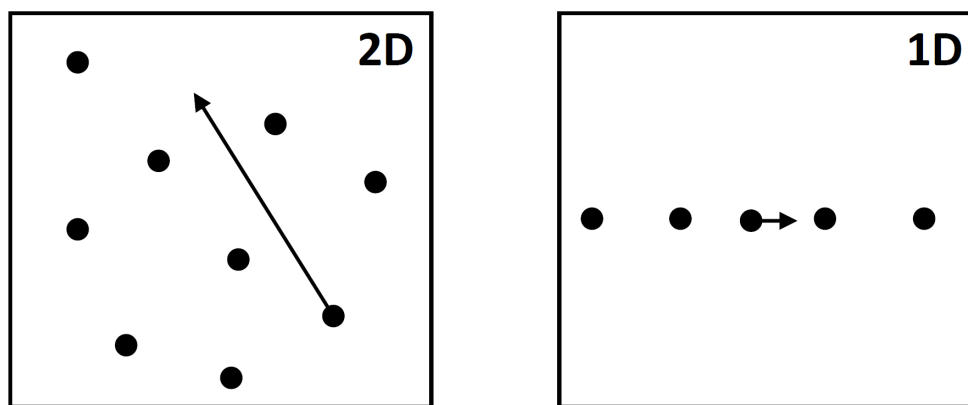
Niskodimenzionalni Haldaneov lanac u vanjskom magnetskom polju daje bogatu fiziku niskih dimenzija. Na niskim temperaturama i na niskim poljima sustav je u Haldaneovom (singletnom) osnovnom stanju. Povećavanjem magnetskog polja prelazimo u stanje u kojem se kondenziraju bozoni – spinovi te je sustav u osnovnom stanju Bose - Einsteinovog kondenzata spinova (BEC). Na velikim magnetskim poljima očekujemo potpunu magnetizaciju svih spinova te je sustav ponovno u posebnom (tripletnom) osnovnom stanju. Na poljima Bose-Einsteinovog kondenzata, ali na temperaturama iznad uređenja, lanac se ponaša kao Luttingerova tekućina, karakteristično za niskodimenzionalne sustave.



Slika 4.4: Generički fazni dijagram jednodimenzionalnog sustava sa singlet-triplet prijelazom u polju. Označena su kritična magnetska polja  $B_{c1}$  i  $B_{c2}$  te karakteristične energije  $J_{3D}$  i  $J$ .

## 4.2.1 Tomonaga – Luttingerova tekućina

Za dimenzije  $D > 2$  dobar opis elektrona u materijalu model je Fermijeve tekućine. Fermijeva tekućina polazi od pretpostavke da iako su elektroni u materijalu pod utjecajem jake kulonske interakcije te se ne mogu smatrati slobodnim, njihova pobuđenja iznad osnovnog stanja dobro su definirane fermionske kvazičestice s energijom  $E > E_F$  [81]. Budući da za male energije slobodan fazni prostor za pobuđenja nije velik, kvazičestice se ponašaju kao slobodne. U jednoj dimenziji model Fermijeve tekućine ne funkcionira jer pojam kvazičestice nije dobro definiran zato što samo kolektivna pobuđenja postoje na niskim energijama. Slikovito objašnjenje dao je T. Giamarchi [6] ilustracijom putovanja čestice kroz 1D lanac na slici 4.5. Jedna čestica ne može putovati lancem bez pomicanja drugih čestica.



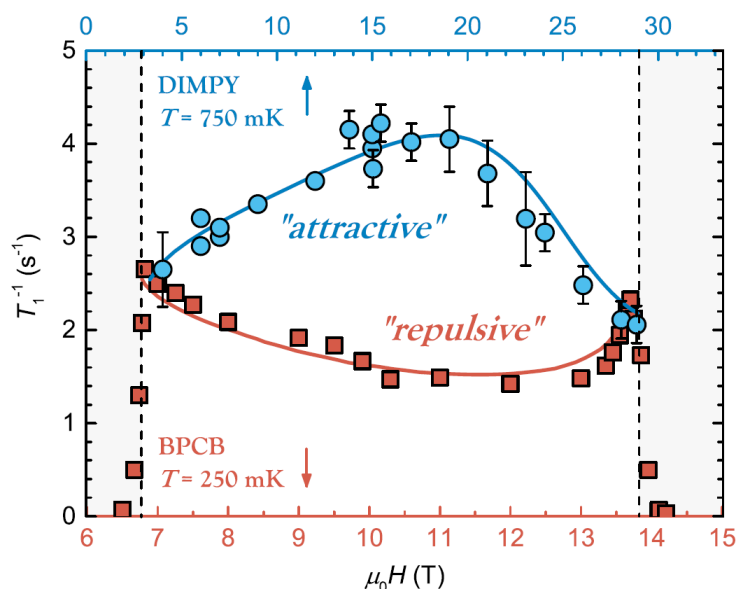
Slika 4.5: Prikaz (pojednostavljeni) problema kvazičestice u jednoj dimenziji. Dok se čestica može gotovo slobodno gibati u dvije ili više dimenzija, u jednoj dimenziji mora međudjelovati s drugim česticama.

Formalno, za  $D = 1$  model Fermijeve tekućine prelazi u Luttingerov model. Luttingerov model karakteriziran je kolektivnim pobuđenjima spina i naboja, prikazanim bozonskim kvazičesticama. Bez obzira na oblik i vrstu interakcije među česticama, Luttingerovu tekućinu opisujemo s dva parametra:  $K$  je parametar efektivne jakosti interakcije (za odbojnu interakciju vrijedi  $K > 1$ , a za privlačnu  $K < 1$ ). Drugi je parametar fazna brzina gibanja vala pobuđenja,  $u$ .

Do  $(K, u)$  parametara Luttingerove tekućine možemo doći eksperimentalnim putem. U NMR slučaju, spin–rešetka relaksacija povezana je s parametrom jakosti interakcije  $K$  [82]:

$$T_1^{-1} = \frac{1}{2} \gamma^2 \frac{\hbar}{k_B} A_{\perp}^2 \cdot \cos\left(\frac{\pi}{4K}\right) B\left(\frac{1}{4K}, 1 - \frac{1}{2K}\right) \cdot \frac{2A_0^x}{u} \left(\frac{2\pi T}{u}\right)^{\frac{1}{2K}-1} \quad (4.1)$$

Teorija predviđa potencijsku temperaturnu ovisnost  $1/T_1$  o parametru  $K$ , što je, već smo spomenuli, tipičan potpis Luttingerove tekućine. Osim temperaturne ovisnosti, relacija pokazuje i zanimljivu jednoznačnu pojavu u ovisnosti o magnetskom polju. U slučaju da se radi o Luttingerovoj tekućini, može se pokazati da parametri tekućine ovise o magnetskom polju:  $K(H)$  i  $u(H)$  [82-84]. Zanimljivo je da za privlačnu Luttingerovu interakciju ( $K > 1$ ) relaksacija tvori konkavnu krivulju ovisnosti o magnetskom polju između dviju kritičnih polja ( $B_{c1}$  i  $B_{c2}$ ), dok za odbojnu interakciju relaksacija tvori konveksnu krivulju. Takvo ponašanje predstavlja jednostavan i jednoznačan način određivanja vrste interakcije unutar Luttingerove faze. Eksperimentalno je takvo ponašanje primijećeno na BPCP [82, 83] i DIMPY organskom spoju [85] te je prikazano na slici 4.6.



Slika 4.6: Ponašanje spin-rešetka relaksacije u magnetskom polju kod privlačne i odbojne interakcije Luttingerove tekućine. [86]

## 4.2.2 Haldaneov lanac

Haldaneov lanac jednodimenzionalni je lanac spinova  $S = 1$  koji međudjeluju Heisenbergovom antiferomagnetskom interakcijom. Općeniti hamiltonijan možemo pisati kao:

$$\mathcal{H} = -J \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + \beta(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1})^2) + J' \sum_{i,k} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_k + \sum_i (D(S_i^z)^2 - g\mu_B S_i^\alpha H^\alpha) \quad (4.2)$$

Prvi član prikazuje Heisenbergovu interakciju među prvim susjedima, dok drugi član predstavlja bikvadratnu interakciju. Eksperimentalno, bikvadratna interakcija nije značajno prisutna u materijalima, ali ju je korisno uključiti zbog teorijskog razmatranja. Član uz  $J'$  označava međulančane interakcije, a indeks  $k$  sve susjede spina  $\mathbf{S}_i$  koji ne pripadaju njegovom lancu. Takva interakcija uništava jednodimenzionalnost sustava i u dobrim 1-D sustavima trebala bi biti zanemariva. Tipične vrijednosti potrebne da se sustav razmatra kao jednodimenzionalan su  $|J'/J| \approx 10^{-4} - 10^{-3}$ . Član uz  $D$  anizotropija je iona koja proizlazi iz interakcije spina i ionske orbitale, koja je pak određena kristalnim poljem. Najjača je kod iona prijelaznih metala zbog izrazite usmjerenosti  $d$  orbitala, a kod elektrona u  $s$  orbitali ne postoji. Posljednji član Zeemanov je član utjecaja vanjskog magnetskog polja  $H^\alpha$  u  $\hat{a}$  smjeru.

Ovako zapisan hamiltonijan za  $\beta = 0$ , čak i ograničen samo na Heisenbergov član  $J$ , nema egzaktno rješenje za općeniti spin, već samo za  $S = 1/2$ . Tada Betheov *ansatz* daje rješenja za magnetske ekscitacije

$$E(q) = \frac{\pi}{2} J |\sin q| \quad (4.3)$$

što upućuje na nepostojanje energetskog procijepa između osnovnog i pobuđenih stanja. Također, promatramo li antiferomagnetske valove u klasičnom limitu  $S \rightarrow \infty$ , disperzija je:

$$E(q) = 2J \langle S \rangle |\sin q| . \quad (4.4)$$

Dugo vremena se pretpostavljalo da je put od  $S = 1/2$  do  $S = \infty$  trivijalan i gladak, dok Haldane nije predvidio da će cjelobrojni spinovi pokazivati drastično drugačiju fiziku, tj. postojat će energetski procijep te će pobuđenja pratiti oblik

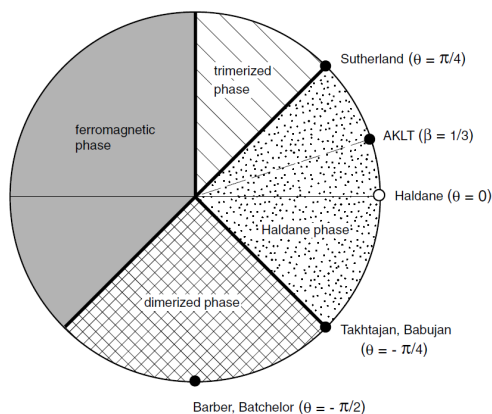
$$E(q) = \sqrt{\Delta^2 + c^2 \sin^2 qa} \quad (4.5)$$

gdje je procijep  $\Delta \approx 2JS \exp(-\pi S)$ .

Haldaneova pretpostavka [21] potaknula je brojna teorijska i eksperimentalna istraživanja. Hamiltonijan [4.2] uz ograničenja  $D = 0$ ,  $J' = 0$  i uvođenjem kuta  $\vartheta$  naziva se bilinearni

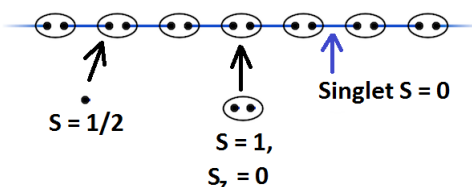
bikvadratni Hamiltonijan [4.6](#):

$$\mathcal{H} = \sum_i (\cos \vartheta \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + \sin \vartheta (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1})^2) . \quad (4.6)$$



Slika 4.7: Kutna reprezentacija faznog dijagrama bilinearnog bikvadratnog hamiltonijana (jednadžba [4.6](#)). Prikaz prikazuje robusnost Haldaneove faze na perturbaciju bikvadratnim članom i položaj AKLT sustava unutar Haldaneove faze. [\[87\]](#)

Ovakav je zapis doveo do nekoliko analitičkih rješenja sustava (Slika [4.7](#)) i boljeg uvida u kompletni problem. Najvažnije je rješenje slučaj  $\cos \vartheta = 1/3$ , tj. Affleck – Kennedy – Lieb i Tasaki [\[88\]](#) (AKLT) hamiltonijan čije rješenje pokazuje procijep  $\Delta = 0.75J$ , kao i osnovno stanje sustava nazvano VBS (*Valence Bond Solid*). Daljnja su proučavanja pokazala da se Haldaneovo stanje ostvaruje u rasponu  $\vartheta \in \langle -\pi/4, \pi/4 \rangle$  gdje spada i AKLT problem.



Slika 4.8: VBS po AKLT modelu. Svaki spin  $S = 1$  rastavimo na dva spina  $S = 1/2$  (oval). Ti se susjedni spinovi vežu u singlete.

VBS osnovno stanje slikovno se može prikazati kao na slici [4.8](#). Spin  $S = 1$  raspišemo kao dva spina  $S = 1/2$ , od kojih je svaki vezan u singlet sa susjednim parom. Na taj način na pojedinoj lokaciji preostaje samo triplet  $S = 1$ .

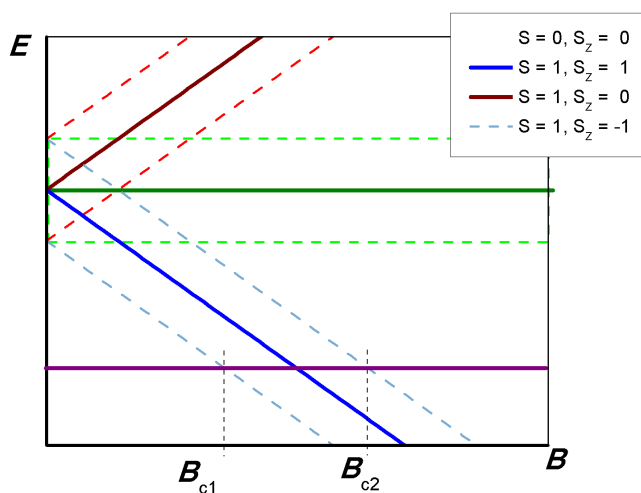
Ukupna projekcija spina u VBS osnovnom stanju je singlet, a prvo pobuđeno stanje je trostruko degenerirani triplet.

### 4.2.3 BEC

Osnovno stanje Haldaneovog lanca je singlet, a prvo pobuđeno, za energiju procijepa  $\Delta$  iznad osnovnog, triplet. Uključimo li utjecaj vanjskog polja  $\mathbf{B} = B\hat{z}$ , nestaje degeneracija tripleta. Promjena energije zbog utjecaja polja dana je Zeemanovim članom

$$E_{S=1} = \Delta - g\mu_0 S_z B_z . \quad (4.7)$$

Projekcija spina  $S_z = 1$  spušta se u energiji. Za očekivati je da za dovoljno jako polje  $B > \frac{\Delta}{g\mu_0}$  dolazi do promjene osnovnog stanja iz singleta u triplet. Takvu promjenu osnovnog stanja sustava prilikom promjene nekog parametra nazivamo kvantni fazni prijelaz. Budući da se radi o lancu, širina tripletnog stanja ovisi o spinskom *preskoku*  $J$  i u Haldaneovom slučaju iznosi  $\Delta E = J$ . Zbog toga možemo definirati dva kritična polja  $B_{c1}$  i  $B_{c2}$  gdje prvo kritično polje označava početak prijelaza tripletne vrpce a  $B_{c2}$  završetak, kao što je skicirano na slici [4.9](#).



Slika 4.9: Prikaz singletnog i tripletnog stanja pri magnetskom polju. Na malim poljima stanje niže energije je singlet, no porastom polja jedna tripletna grana presijeca singletnu. Kako se u 1D lancu radi o tripletnoj vrpci, možemo definirati dva kritična polja:  $B_{c1}$  i  $B_{c2}$ . Prvo odgovara kada dno tripletne vrpce prijede singlet, a drugo kada cijela vrpca bude u energiji ispod singleta.

Osnovno stanje prije  $B_{c1}$  Haldaneovo je singletno stanje. Stanje poslije  $B_{c2}$  tripletno je stanje u kojem je sustav potpuno polariziran. Kakva je priroda stanja između dva kritična

Tablica 4.1: Mapiranje spinskog sustava na bozonski. Preuzeto iz [91]

Spin	Čestica
$\langle S_j^z \rangle$	$\langle n_j^b \rangle$
$gB$	$\mu$
$\langle m_x \pm m_y \rangle$	$\langle b_j^\dagger \rangle, \langle b_j \rangle$
Gustoća suprafluida	Krutost spina
Isingovo uređenje	Kristalizacija
XY – uređenje	BEC
Kvantni magnet s procijepom	Mottov izolator

polja?

Jordan i Wigner su 1928. pokazali da je moguće mapirati sustave s magnetskim spinom na sustav itinerantnih čestica. Na njihovo otkriće nastavlja se Matsubara i Matsuda [89] te 1956. godine pokazuju da se spin  $S = 1/2$  može mapirati na bozone sa čvrstom jezgrom preko bozonskih operatora  $b$ :

$$S_j^+ = b_j^\dagger, \quad S_j^- = b_j, \quad S_j^z = b_j^\dagger b_j - \frac{1}{2} = n_j^b - \frac{1}{2}. \quad (4.8)$$

Batista i Ortiz su 2004. pokazali da se ovo mapiranje može generalizirati i za više vrijednosti spina  $S > 1/2$  [90]. Rezultantni hamiltonijan koji uključuje Heisenbergov linearni član i vanjsko magnetsko polje postaje

$$\mathcal{H} = \frac{J}{2} \sum_r (b_r^\dagger b_{r+1} + b_{r+1}^\dagger b_r) - \mu \sum_r n_r^b. \quad (4.9)$$

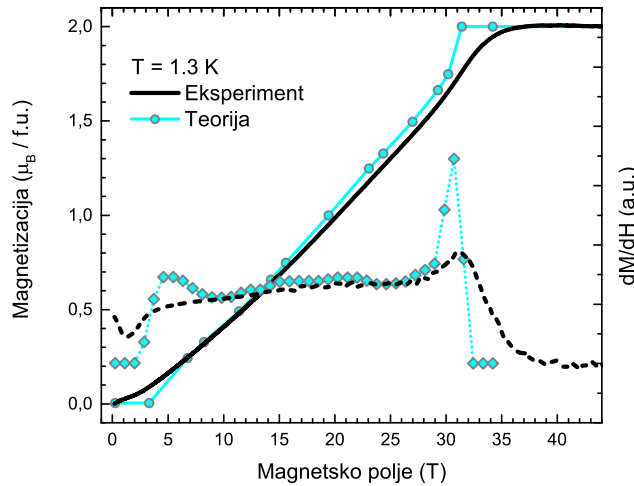
uz  $\mu = g\mu_0 B$  koji ima ulogu kemijskog potencijala. Budući da se radi o bozonskom hamiltonijanu s promjenjivim kemijskim potencijalom, za određenu vrijednost potencijala doći će do kondenzacije bozona u osnovno stanje (BEC). Ovakav je hamiltonijan invarijantan na rotaciju oko  $z$ -osi, pa se naziva i XY-AFM hamiltonijan. Relacije koje povezuju spinsku i bozonsku sliku dane su u tablici 4.1. Važno je napomenuti da je ova slika aproksimativna, budući da svaka mala anizotropija ruši invarijantnost na  $z$  rotacije. Osim toga, bozoni su u ovoj priči aproksimativni s obzirom na to da se radi o bozonima s krutom jezgrom, tj.  $b_i^\dagger b_i^\dagger = 0$ : ne možemo stvoriti dva bozona na istom mjestu u prostoru.

BEC stanje će to bolje opisivati sustav što sustav bolje zadovoljava idealne uvjete. Sustavi koji se mogu opisati sa Bose - Einsteinovom kondenzacijom spadaju u tri klase:

- sustav dimera magnetskih iona koji stvaraju singlet-triplet procijep;
- sustavi sa dominantnom anizotropijom iona – ovi sustavi u početku imaju narušenu simetriju i sadrže samo simetriju po jednoj osi;
- Haldane sustavi koji imaju singlet-triplet procijep bez narušenja izotropije i bez dimerizacije spinova, što ih čini idealnim sustavima za ostvarenje kondenzata.

Sva tri sustava kategorički možemo prikazati u faznom dijagramu na slici 4.4, prikazanoj na početku poglavlja.

### 4.3 Dosadašnja mjerenja

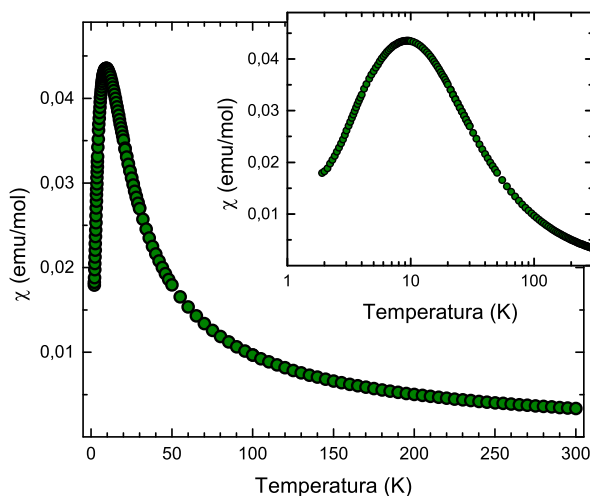


Slika 4.10: Magnetizacijska mjerenja BoNO. Iscrtkana linija označava račun za idealni Haldaneov spoj s parametrom  $J = 10.6$  K [92].

Karakterizacijska mjerenja magnetizacije provedena su na temperaturi  $T = 1.3$  K i mjerenja su uspoređena s očekivanim teorijskim rezultatom za Haldaneov sustav (slika 4.10) na  $T = 0$  K. Iz prilagodbe teorijske krivulje mjerenjima su određeni jačina interakcije  $J_{AFM} = 10.6$  K i maksimalna temperatura prijelaza u kondenzat  $T_{max} = 2.7$  K. Rezultati se izvrsno slažu s teorijskim predviđanjem u širokom rasponu magnetskih polja. Najveća odudaranja su pri malim i velikim magnetskim poljima, tj. na rubovima BEC faze. To je



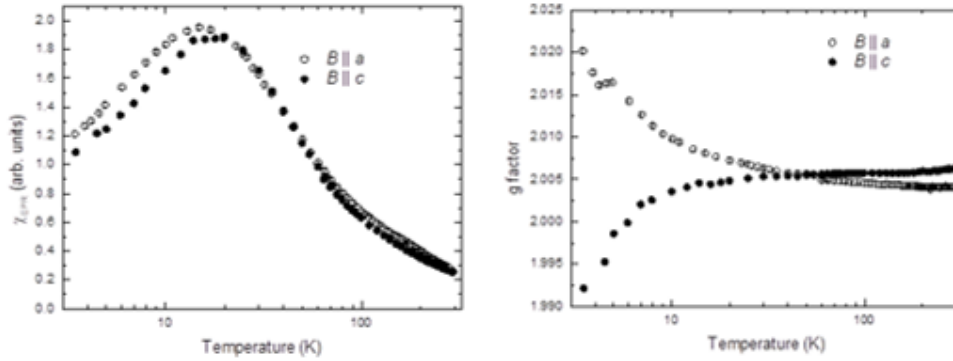
i za očekivati s obzirom na relativno visoku temperaturu na kojoj su mjerenja provedena ( $T/T_{max} \approx 0.5$ ).



Slika 4.11: Mjerenje DC susceptibilnosti na BoNO uzorku. Umetnuta slika prikazuje istu susceptibilnost na logaritamskoj skali temperature.

Mjerenja DC susceptibilnosti (slika 4.11) pokazuju arhetipno niskodimenzionalno ponašanje [71], s jasno izraženim maksimumom oko  $T = 10$  K. S obzirom na to da Haldaneovi sustavi imaju procijep u osnovnom stanju, magnetska susceptibilnost trebala bi iščezavati kako se približavamo apsolutnoj nuli [93]. BoNO spoj dosta odudara od tog ponašanja, što je posebno očito na logaritamskoj temperaturnoj skali, gdje se već pri temperaturi od  $T = 1$  K krivulja susceptibilnosti zaravnava. Ipak, taj rezultat treba uzeti s rezervom obzirom da to da su mjerenja na temperaturama  $T < 1$  K dosta zahtjevna i velika se pažnja mora posvetiti kontroli temperature. Pored toga, kako je  $H_{c1}$  vrlo nisko ( $\approx 1$  T) to upućuje da  $J_{3D}$  interakcija dosta smanji Haldane procijep pa će se efekti singletnog stanja vidjeti tek pri niskim temperaturama. No, kako na  $T = 0.8$  K nastupa novo 3D AF stanje, procijep se ni ne vidi.

U suradnji s prof. D. Arčonom s Instituta Jožef Stefan provedena su EPR mjerenja na uzorku u dvije orijentacije, kako bi se provjerila kakvoća i izotropnost uzorka (slika 4.12). Obje orijentacije uzorka pokazuju gotovo identične rezultate: razilaženje u spinskoj susceptibilnosti na nižim temperaturama umjetno je povećano s obzirom na logaritamsku skalu temperature, dok je skala na ordinati grafa desno jako uska, ukupna je promjena unutar



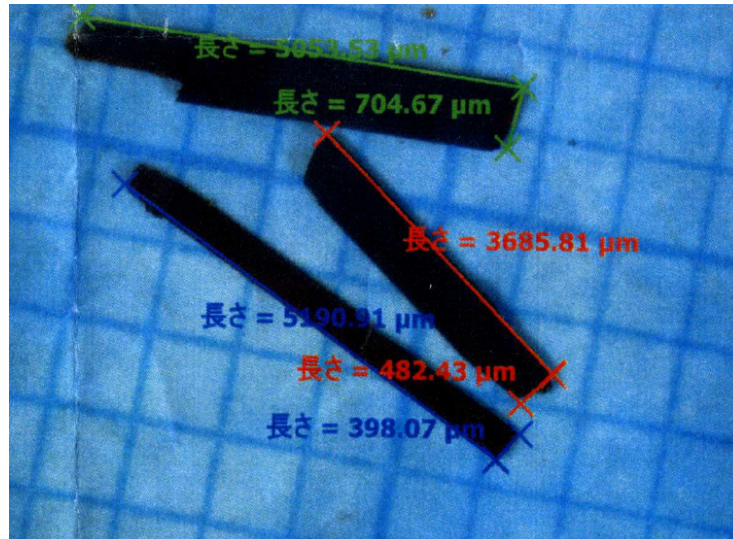
Slika 4.12: EPR mjerenja na BoNO uzorku. *Lijevo*: Spinska susceptibilnost u dvije orijentacije uzorka pokazuje niski stupanj anizotropnosti. *Desno*: Položaj EPR linije ( $g$ -faktor) u dvije orijentacije. Vrijednost  $g$  faktora je  $g = 2.005$  do na 1% u cijelom temperaturnom rasponu  $T = 1 - 300$  K! Mjereno na Institutu Jožef Stefan (D. Arčon.)

1% apsolutne vrijednosti! To upućuje na iznimno izotropan uzorak. Spinska susceptibilnost izvedena iz EPR mjerenja odgovara makroskopskoj susceptibilnosti uzorka, s jasnim maksimumom oko temperature 1D interakcije  $J = 10.6$  K. Na niskoj temperaturi također dolazi do odmaka od idealnog Haldane spoja pa susceptibilnost ne iščezava. Vrijednost  $g$ -faktora spina u cijelom je temperaturnom rasponu od  $T = 1$  do  $T = 300$  K unutar 1% srednje vrijednosti  $g = 2.005$ . Gotovo idealni iznos  $g$ -faktora upućuje na vrlo snažno feromagnetsko vezanje spina (dobro definiran spin  $S = 1$ ), kao i na izostanak spin-orbit ili drugih interakcija koje bi mogle destabilizirati vezanje.

Dosadašnja mjerenja pokazuju da je BoNO sustav izotropan i u velikom rasponu magnetskih polja gotovo idealan Haldaneov sustav. Područje u kojem odudara od idealnog je područje niskih magnetskih polja i niskih temperatura, gdje ostale slabe interakcije unutar kristala dolaze do izražaja. Relativno visoka maksimalna temperatura kondenzata čini ga jako zanimljivim sustavom za proučavanje niskodimenzionalne fizike Tomonaga-Luttinger tekućine, Bose-Einstein kondenzata te Haldaneove pretpostavke.

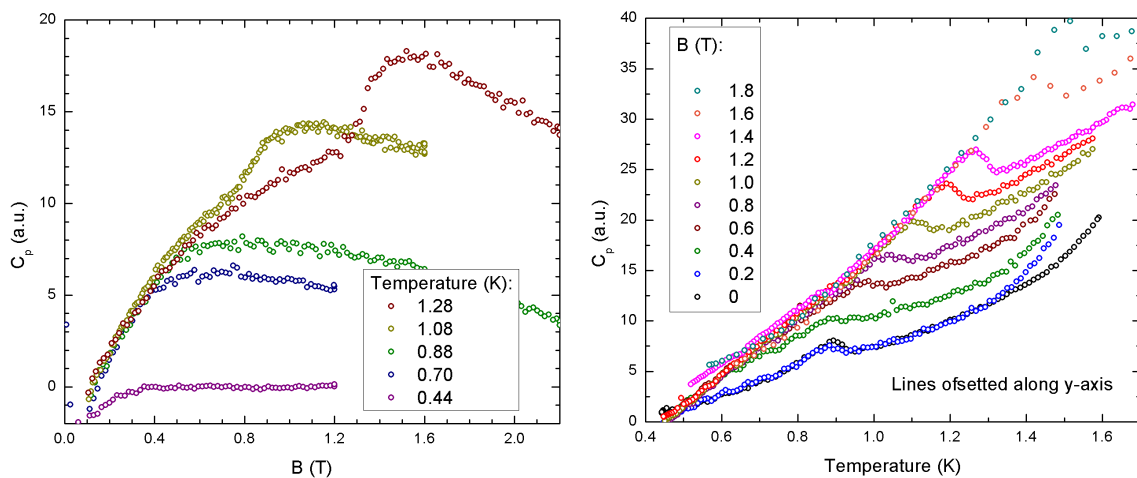
## 4.4 Karakterizacija toplinskim kapacitetom

Monokristalni uzorci BoNO spoja sintetizirani su u Japanu pod vodstvom dr. Y. Hosokoshi. Karakteristika je uzoraka osjetljivost na vlagu i visoke temperature, zbog čega su uzorci morali biti spremljeni u zamrzivaču. Mehanički, uzorak je mekan i vrlo lako se lomi, zbog čega treba veliku pažnju posvetiti postavljanju uzorka u zavojnicu i na rotator, tj. nosač



Slika 4.13: BoNO uzorci - najveći uzorak ima dimenzije  $0.3 \times 0.6 \times 5 \text{ mm}^3$ .

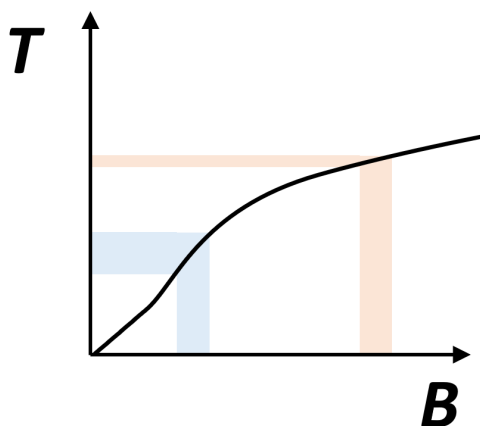
uzorka. Takvi su problemi prilično standardni za većinu organskih uzoraka. Na slici [4.13](#) prikazana su tri uzorka na milimetarskom papiru kako bi se dobio osjećaj veličine: dimenzije najvećeg uzorka su  $0.3 \times 0.6 \times 0.5 \text{ mm}^2$ .



Slika 4.14: Toplinski kapacitet u ovisnosti o magnetskom polju  $B$  na različitim temperaturama (*lijevo*) i o temperaturi na različitim magnetskim poljima (*desno*). Na temperaturama ispod  $T = 1 \text{ K}$  nije primijećen fazni prijelaz povećanjem magnetskog polja.

Kako bismo potvrdili kakvoću uzoraka i odredili kritično polje odlučili smo se za brzu metodu detekcije faznog prijelaza – mjerenje toplinskog kapaciteta, s idejom mapiranja dijela  $T - B$  faznog dijagrama. Mjerenje kapaciteta obavljeno je uređajem kućne radinosti

opisanom u poglavlju 3.3 na stranici 40. Zbog potrebe za niskim temperaturama mjerenja smo napravili u  $^3\text{He}$  kriostatu Grupe za niske temperature i jaka magnetska polja. Najniža temperatura koju smo mogli dostići s tom aparaturom bila je  $T = 0.44$  K. Kako bismo što bolje opazili fazni prijelaz i mapirali fazni dijagram mjerili smo kapacitet u dva režima – režim konstantnog polja i varirajuće temperature te režim konstantne temperature i varirajućeg polja. Ovakvo dvodimenzionalno mjerenje pomaže u slučajevima kada se granica dviju faza slabo mijenja s obzirom na varirajuću veličinu. Tada je fazni prijelaz *razmazan*, te se može ne zamijetiti u eksperimentalnim mjerenjima. No, promijenimo li varirajuću veličinu, možemo dobiti oštrij prijelaz. Ilustrativni prikaz nalazi se na slici 4.15.

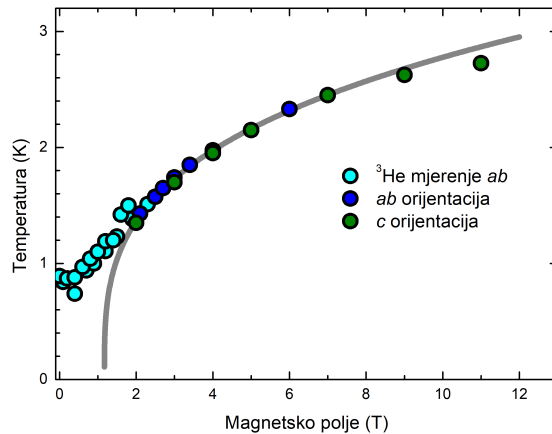


Slika 4.15: Shematski prikaz faznog dijagrama. Lijevi osjenčani dio ukazuje kako kod strme krivulje relativno mala promjena magnetskog polja  $B$  uzrokuje veliku promjenu temperature  $T$  – u tom se slučaju najveći efekt dobije varirajući polje. Desni osjenčani dio opisuje obrnutu situaciju, gdje varirajući polje promjena temperature je neznatna – u tom je slučaju puno bolje varirati temperaturu.

Priroda visoke cijene i vremena korištenja  $^3\text{He}$  kriostata za posljedicu je imala mjerenje toplinskog kapaciteta u dva različita kriostata jer se na temperaturama iznad  $T = 1.4$  K koristio obični He-kriostat gdje se temperatura regulirala tlakom plina helija. Stoga u faznom dijagramu imamo dvije vrste rezultata, ovisno o korištenom kriostatu. Objedinjeni fazni dijagram dobiven iz mjerenja toplinskog kapaciteta prikazan je na slici 4.16. Mjerenja na visokim temperaturama provedena su u dvije orijentacije, kako bi se dodatno potvrdila izotropnost dobivenih uzoraka. Poklapanje faznog prijelaza u obje je orijentacije izvrsno.

Na visokotemperaturnim rezultatima provedena je prilagodba funkcije

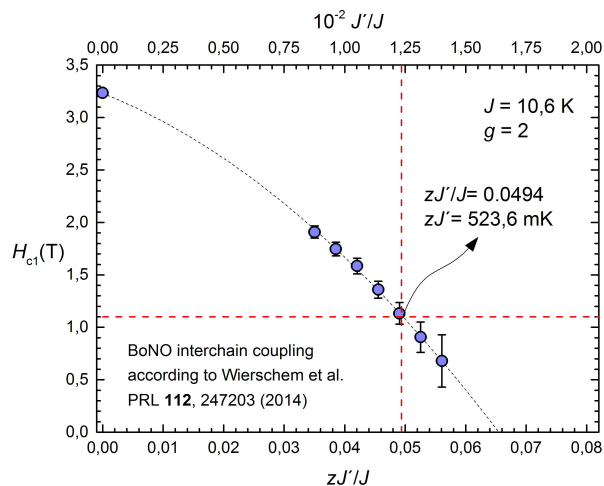
$$T^\Phi = A(H - H_{c1}) \quad (4.10)$$



Slika 4.16: Fazni dijagram dobiven iz mjerenja toplinskog kapaciteta. Siva krivulja označava prilagodbu na krivulje prateći jednadžbu [4.10](#)

koja opisuje ponašanje faznog prijelaza s magnetskim poljem [\[91\]](#). Iz parametara prilagodbe ekstrapolirano je kritično polje  $\mu_0 H_{c1} = 1.2$  T. Neočekivano je otkriće postojanje faznog prijelaza na magnetskim poljima  $B < B_{c1}$  što se jasno vidi na  $C(T)$  grafu. To upućuje na postojanje dodatne interakcije koja pri nedostatku temperaturnih fluktuacija i magnetske energije uređuje sustav u 3D uređenje. Kako bi se uvjerali da se ne radi o različitim fazama ispod i iznad kritičnog polja, proveli smo mjerenje toplinskog kapaciteta na temperaturama  $T = 0.8, 0.6, 0.4$  K u ovisnosti o magnetskom polju. Nije zabilježen porast kapaciteta koji bi označavao promjenu faze.

Kako bismo pokazali da unatoč postojanju faznog prijelaza u nultom magnetskom polju je BoNO dobro definiran Haldaneov sustav proveli smo niz proračuna. Iz dobivenih eksperimentalnih rezultata za spoj BoNO (donje kritično polje i jačina 1D interakcije) možemo odrediti interlančanu 3D interakciju. Idealno, ta bi interakcija trebala biti zanemariva, no u većini slučajeva ima važnu ulogu u ponašanju sustava. Za idealni Haldaneov spoj možemo odrediti teorijski donje kritično polje, a utjecaj intralančanih interakcija  $J'$  smanjivanje je vrijednosti donjeg kritičnog polja. Proračun za BoNO slučaj prikazan je na grafu [4.17](#) i proveden u skladu s referencom [\[94\]](#). Usporedbom eksperimentalnog kritičnog polja  $H_{c1}$  s grafom određena je  $J' \approx 130$  mK. Vrijednost interlančane u odnosu na intralančanu interakciju stotinu je puta manja. Haldaneov je procijep robusan na slabe 3D i anizotropne interakcije. Fazni dijagram robusnosti Haldaneove faze [\[95\]](#) u ovisnosti o

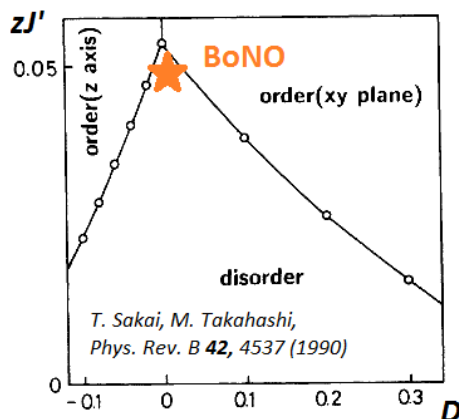


Slika 4.17: Određivanje interlančane interakcije  $J'$  u BoNO spoju s obzirom na razliku između eksperimentalno određenog i očekivanog kritičnog polja  $H_{c1}$ . Proračunata kritična polja iz [94] za različite vrijednosti međulančane interakcije  $J'$  su prikazana točkama. Točke su povezane krivuljom radi bolje preglednosti. Iz poznate eksperimentalne vrijednosti  $H_{c1}$ , usporedbom grafa određen je iznos međulančane interakcije  $J'$  u BoNO sustavu.

ionskoj anizotropiji ( $D$ ) i interlančanoj 3D interakciji  $J'$  prikazan je na grafu [4.18]. S gore određenom interlančanom interakcijom, te iz činjenice da organska molekula nema ionsku anizotropiju  $D$ , smještamo BoNO sustav na taj dijagram. To smješta BoNO sustav na fazniom dijagramu Haldane neuređenu fazu, što nam potvrđuje da je taj sustav dobar za proučavanje Haldaneove niskodimenzionalne fizike. Činjenica da ipak postoji fazni prijelaz u nultom polju, izmjeren s mjerenjem toplinskog kapaciteta, pokazuje da ma koliko idealan niskodimenzionalni sustav bio, ipak će slabe 3D interakcije urediti sustav na najnižim temperaturama. No, to uređenje ne predstavlja neku magnetsku fazu, s obzirom na to da bi se tako nešto vidjelo u mjerenjima susceptibilnosti i magnetizacije, već je magnetski podsustav pod djelovanjem Haldane interakcije neuređen.

## 4.5 Rezultati

Po određivanju faznog dijagrama provedena su mjerenja nuklearne magnetske rezonancije na širokom rasponu polja kako bi se dobio bolji uvid u ponašanje sustava u različitim fazama. Provedena su NMR mjerenja u standardnom helijevom kriostatu pa nije bilo moguće proučavati stanja na najnižim temperaturama. Rezultati ovih mjerenja upućuju na potrebu



Slika 4.18: Fazni dijagram pokazuje da BoNO spoj u osnovnom stanju bez vanjskog magnetskog polja pripada neuređenoj Haldaneovoj fazi.

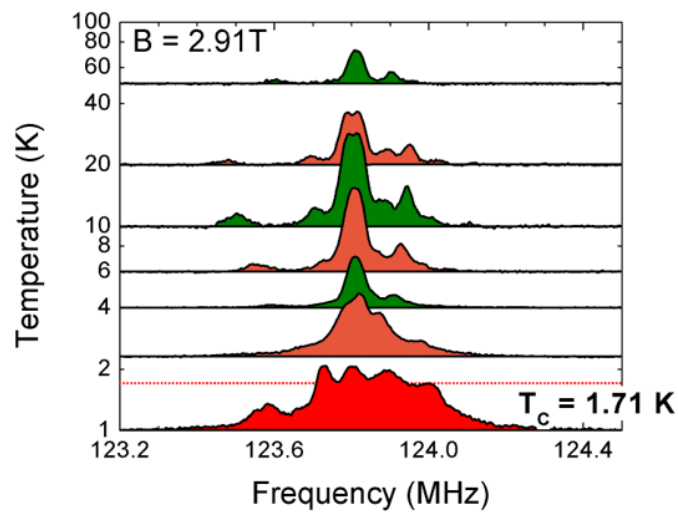
i mogućnost dodatnih mjerenja u jačim magnetskim poljima i nižim temperaturama kako bi se sustav mogao potpuno istražiti.

Za proučavanje spoja BoNO moguće NMR jezgre su  $H$  i  $N$ . Proučavanje NQR metodom bez magnetskog polja nije moguće jer jezgra vodika (proton) ne posjeduje kvadrupolni moment, dok je za jezgru dušika kvadrupolni moment malen i signal slab. Kako bi se vidjela promjena ponašanja spoja s magnetskim poljem te tako detaljno proučila fizika faznog dijagrama Haldane spoja, ideja je provesti NMR mjerenja u širokom rasponu magnetskih polja i temperatura. Kako jačina signala raste s frekvencijom, a i zbog ograničenja uređaja na frekvencije  $f > 10$  MHz, pogodno je odabrati jezgru s većim  $\gamma$  faktorom. Zbog činjenice da vodik ima mnogo jači NMR odziv, kao i mnogo veću Larmorovu frekvenciju ( $^1\gamma = 42.5575$  T/MHz) u odnosu na dušik ( $^{14}\gamma = 3.0752$  T/MHz), odabran je vodik. Mjerenja na jezgri dušika mogla bi se pokazati korisnim na visokim magnetskim poljima gdje zbog visokog  $\gamma$  faktora NMR frekvencija jezgre vodika postaje previsoka za standardne NMR spektrometre ( $f > 1$  GHz). Mjerenja su provedena na magnetskim poljima od  $\mu_0 H = 1.5 - 10.5$  T. Donja granica proizlazi zbog tehničkog ograničenja na detekciju pri niskoj frekvenciji, dok je gornja zbog tehničkog ograničenja uređaja na visoke frekvencije  $f_{max} = 450$  MHz. Temperaturno je fokus bio na području jednodimenzionalne fizike,  $T < 100$  K, a posebno oko temperature koja odgovara energiji AFM interakcije  $J \approx 10.6$  K zbog proučavanja interakcija u fazi TL tekućine u ovisnosti o magnetskom polju.

Proučavanje kompletnog faznog dijagrama na visokim magnetskim poljima i niskim

temperaturama s ovim eksperimentalnim postavom nije bilo moguće, zbog čega je prijavljeno mjerenje na visokim poljima i niskim temperaturama (LNCMI-Grenoble) što će omogućiti potpuno mapiranje faznog dijagrama, pronalazak gornjeg kritičnog polja i proučavanje BEC faze.

Budući da je jezgra vodika osnovni sastojak gotovo svih organskih molekula, teško je eksperimentalno izbjeći NMR signal od vodika koji ne pripada uzorku. Da bi se što više umanjio takav signal žica od koje je načinjena NMR zavojnica imala je teflonsku izolaciju. Teflon je, naime, polikarbonat, kemijske formule politetrafluoretilen, koji ne sadrži vodik. Sam uzorak je unutar zavojnice učvršćen posebnom fluoridnom masti bez vodika, a zavojnica je za nosač učvršćena teflonskom trakom. Kako bi se moglo odrediti točno magnetsko polje, što je važno za određivanje Knightovog pomaka linije, u mast je ubačena mala količina metalnog praha aluminija. Metali imaju dobro definiranu NMR liniju male širine zbog homogenosti elektronskog okruženja, pa se njihov NMR signal često koristi kao referenca jakosti magnetskog polja.



Slika 4.19: Preliminarna mjerenja NMR-a na uzorku BoNO. Širenje i pojava više linija na nižoj je temperaturi karakteristična za formiranje statičke magnetizacije u BEC fazi.

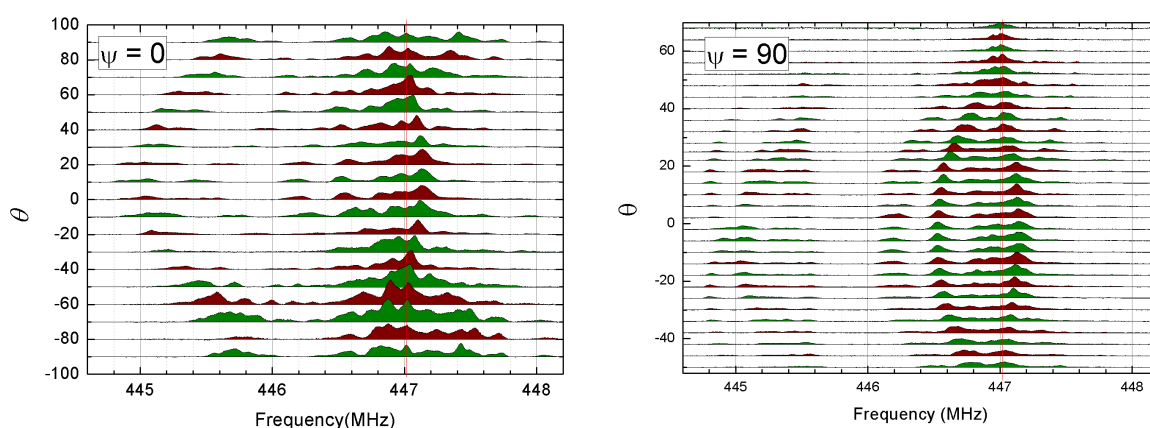
Preliminarno mjerenje BoNO uzorka prikazano je na slici [4.19](#). Snižavanjem temperature dolazi do slabog pomaka linija, no ispod temperature faznog prijelaza drastična promjena spektra (pojava dodatnih linija, širenje spektra) upućuje na pojavu statičke magnetizacije. To je jedan od pokazatelja uređenja sustava u Bose-Einsteinov kondenzat



spinova.

### 4.5.1 Orijehtacija uzorka

Detaljnija su NMR mjerenja sustavno provedena koristeći dvoosni rotator opisan u poglavlju 2.3. S obzirom na velik broj neekvivalentnih jezgri vodika unutar kristalne strukture, potrebno je orijentirati kristal u položaj najviše simetrije, kako bi spektar postao što jednostavniji, a istodobno kako bi dobili više signala na jezgrama od fizikalne važnosti. Naime, položaj više simetrije predstavlja položaj u kojem se dvije ili više linija u spektru preklapaju.

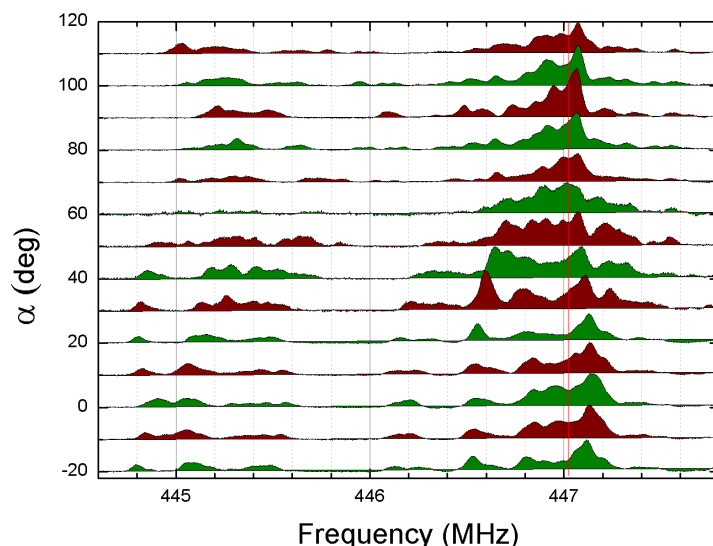


Slika 4.20: *Lijevo*: rotacijski spektar po osi rotatora  $\vartheta$  za  $\psi = 0$ . *Desno*: rotacijski spektri za  $\psi = 90$ . U obje rotacije vidljive su točke visoke simetrije.

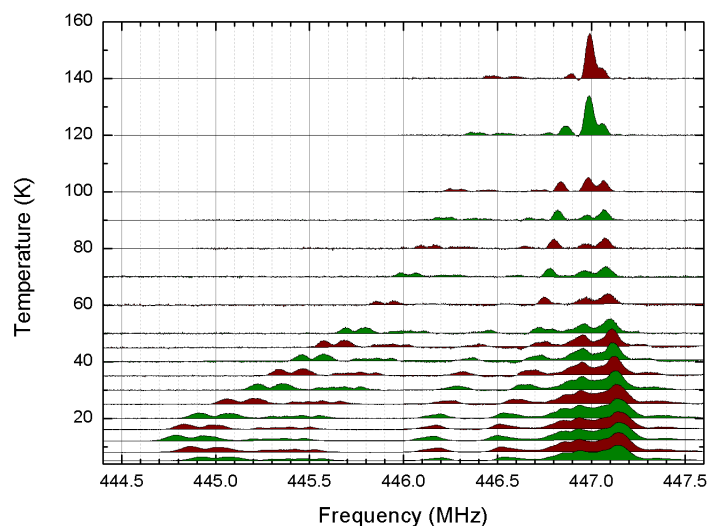
Nakon postavljanja uzorka u NMR zavojnicu i hlađenja na temperaturu  $T = 20$  K uzorak je rotiran dvoosnim rotatorom oko dvije nezavisne osi definirane položajem osi  $\psi = 0^\circ$  i  $\psi = 90^\circ$  i variranjem kuta  $\vartheta$ . Rotacijski su spektri prikazani na slici 4.20. Iz rotacijskih uzoraka prilikom dvije rotacije odabrana su dva položaja gdje uzorak pokazuje najviši stupanj simetrije. Potom je uzorak rotiran u ravnini koju definiraju te dvije točke simetrije. Rotacijom  $\alpha$  unutar odabrane ravnine (slika 4.21) uočena je simetrična orijentacija koja je odabrana kao orijentacija za preostala temperaturna mjerenja uzorka.

### Temperaturni pomak linije

Nakon određivanja pogodne orijentacije uzorka sva su iduća mjerenja provedena bez daljnjih rotiranja.



Slika 4.21: Rotacijski spektar po osi  $\alpha$  unutar ravnine koju razapinju koordinate visoke simetrije za  $\psi = 0$  i  $\psi = 90$ . Odabrana je orijentacija najviše simetrije na kojoj se značajne linije u spektru mogu dobro razlučiti.

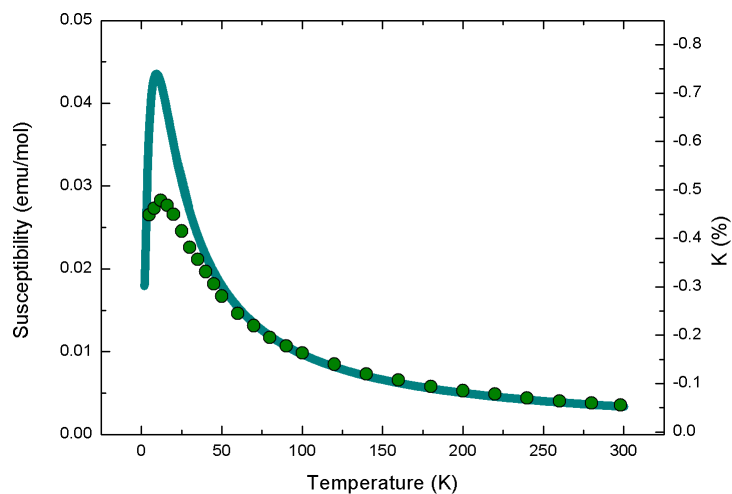


Slika 4.22: Temperaturni spektar pokazuje jaku temperaturnu ovisnost linije na najnižoj frekvenciji što ukazuje na najjače hiperfino vezanje. Indikativno je pretpostaviti da se radi o protonima na donjem prstenu koji su najbliži molekulske spinske orbitali. Većina je jezgri vodika daleko od spina, u gornjem prstenu, te predstavlja težinski jače linije koje pokazuju slabu ovisnost na visokim frekvencijama.

Spektar u ovisnosti o temperaturi prikazan je na slici [4.22](#). Zamijećeno je da linija s najvećom spektralnom težinom ne mijenja znatno svoj položaj, dok linije na nižim frekvencijama imaju izrazitu temperaturnu ovisnost. Međusobnom usporedbom pomaka linija ustanovljeno je da se temperaturna ovisnost položaja  $i$ -te linije može opisati relacijom [4.11](#):

$$K_i = A_i f(T) \quad (4.11)$$

gdje je  $K_i$  relativni pomak  $i$ -te linije,  $A_i$  konstanta a  $f(T)$  zajednička funkcija temperature. Ovakav eksperimentalni podatak ukazuje na to da sve jezgre vodika u uzorku reagiraju jednako na istu fizikalnu pojavu, što upućuje na izostanak neke druge interakcije osim 1D interakcija koje su nam od interesa. Napomenimo da je to slučaj za temperaturu iznad temperature faznog prijelaza, kada je sustav u neuređenom stanju i nema statičke magnetizacije. Relacija [4.11](#) je bolje poznata kao relacija za frekventni pomak, koja povezuje frekventni pomak linije s temperaturnom ovisnosti magnetske susceptibilnosti  $f(T) = \chi(T)$ . Faktor proporcionalnosti opisuje vezanje NMR jezgre s lokalnom susceptibilnosti i naziva se hiperfina konstanta (u općenitom slučaju govorimo o hiperfinom tenzoru). NMR linija koja je najviše odmaknuta od osnovne frekvencije gole jezgre linija je na najnižoj frekvenciji, a upravo se ta linija najviše temperaturno pomiče. Stoga ćemo se fokusirati na tu liniju jer ona predstavlja vodikov položaj koji je najviše osjetljiv na fiziku sustava. Usporedbom s DFT računom i kristalnom strukturom, najvjerojatnije se radi o tri vodika na donjem fenilnom prstenu.



Slika 4.23: Usporedba makroskopske susceptibilnosti (glatka linija) i pomaka NMR linije (točke).

Budući da je temperaturna ovisnost Knightovog pomaka sadržana u statičkoj susceptibilnosti ( $K(T) \propto \chi(T)$ ) možemo usporediti izmjerenu makroskopsku susceptibilnost sa pomakom linije (slika [4.23](#)). Primjećujemo izvrsno slaganje pri višim temperaturama (pa-

ramagnetska faza) i odstupanje na temperaturama  $T < 70$  K. To je eksperimentalno čest slučaj kada u sustavu dolazi do jačanja 1D interakcija i pojave jednodimenzionalne fizike, što je zamijećeno i u  $\text{SeCuO}_3$  uzorku u ovom radu. Iz paramagnetske faze na temperaturama  $T > 70$  K možemo odrediti efektivnu hiperfinu konstantu  $A_{hf} = -14$  Oe/emu.

Spuštanjem temperature uzorka ispod temperature faznog prijelaza  $T_N$  ulazimo u uređeno stanje definirano širenjem NMR linije i postojanjem novih linija. Zbog proširenja i nastanka novih linija teško je pratiti pomak pojedine linije, a s obzirom na to da je temperatura prijelaza jako blizu donjoj temperaturnoj granici NMR aparature, nismo taj dio fizike proučavali u sklopu ovog rada.

Vrijedi napomenuti kako je ponašanje magnetske susceptibilnosti dobiveno neovisno iz tri vrste mjerenja: dc susceptibilnost, EPR-a i NMR-a. Sve tri metode pokazuju jednako ponašanje susceptibilnosti s maksimumom na sličnoj temperaturi. Mjerenje dc susceptibilnosti vidi maksimum na 11 K, dok EPR vidi maksimum na 15 K. Potonje je mjerenje u skladu s NMR rezultatom dobivenim u sklopu ovog rada, no valja napomenuti kako je to mjerenje izdvojeno samo na NMR liniji najosjetljivijoj na magnetizam molekule. Za detaljniju raspravu o odudaranju dc mjerenja i NMR/EPR rezultata, trebalo bi proučiti pomake svih NMR linija i njihove maksimume.

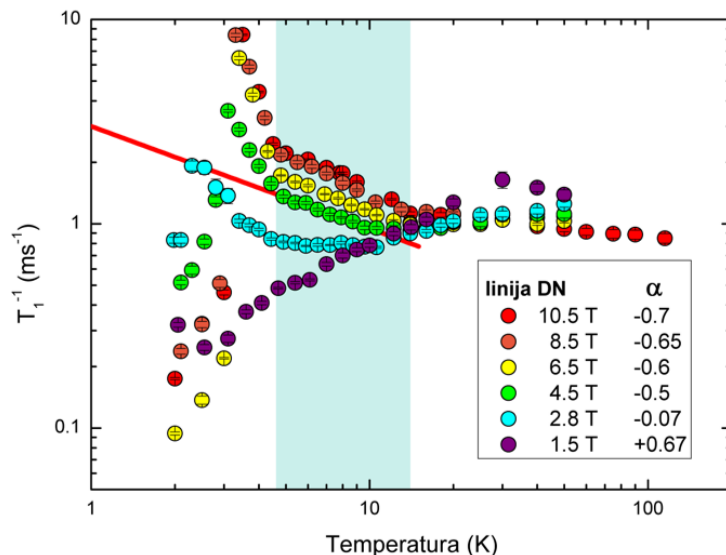
## 4.5.2 Relaksacijska mjerenja

Relaksacijska mjerenja na  $\text{BoNO}$  uzorku provedena su na liniji koja pokazuje najjače hiperfino vezanje. Razlog tome je što hiperfino vezanje određuje intenzitet relaksacije preko relacije

$$\frac{1}{T_1} \propto \sum_{\mathbf{q}} |A_{hf}(\mathbf{q})|^2 \text{Im}\chi(\mathbf{q}) , \quad (4.12)$$

pa je najjače vezanje logičan izbor kako bismo izdvojili jači utjecaj fizike sustava na relaksaciju jezgre. Mjerenja su provedena variranjem temperature na različitim magnetskim poljima.

Objedinjeni su rezultati prikazani na slici [4.24](#). Na visokim temperaturama, iznad  $T > 70$  K, relaksacija je gotovo neovisna o magnetskom polju i gotovo konstantna s temperaturom. Takvo ponašanje u skladu je s mjerenjima pomaka linije i magnetske susceptibilnosti koji pokazuju potpuno slaganje i monotono ponašanje. Na nižim temperaturama



Slika 4.24: Spin-rešetka relaksacijska mjerenja na različitim magnetskim poljima. Kako bi se proučila jednodimenzionalna fizika prilagodba na potencijalnu krivulju  $1/T_1 \propto T^\alpha$  izvršena je na temperaturama od  $T = 5$  K do  $T = 10$  K. Vidi se prijelaz fizike s negativne potencijske ovisnosti na pozitivnu. Crvena linija označava prilagodbu za  $\alpha = -0.5$  što po teoriji odgovara kvantno-kritičnom režimu u blizini kvantno kritične točke.

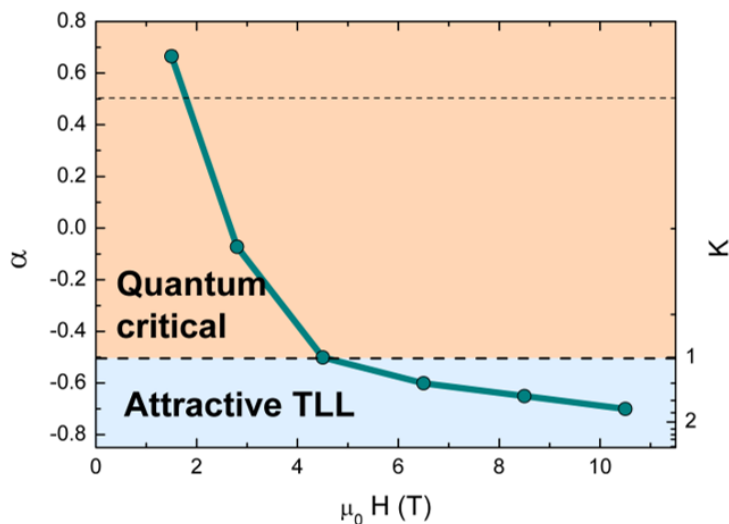
relaksacije se počinju drugačije ponašati s obzirom na magnetsko polje. Jasno se vidi promjena režima: od rasta relaksacije s temperaturom za niska magnetska polja do pada relaksacije za visoka. Za polje  $B = 2.8$  T relaksacija je gotovo konstantna do trenutka porasta zbog faznog prijelaza u BEC.

Očekivano je za relaksaciju da u Tomonaga-Luttinger režimu ovisi o temperaturi potencijalno gdje je potencija povezana s jakosti interakcije  $K$  koja je parametar u definiciji Luttingerove tekućine. Osjenčano područje na prethodnom grafu pretpostavljeno je područje u kojem je TL režim dominantan, od  $T \approx 5$  do  $T \approx 12$  K. U tom su temperaturnom rasponu relaksacije na svim magnetskim poljima linearne u logaritamskom grafu. Razlog prestanka TL režima na nižim temperaturama početak je utjecaja fluktuacija zbog blizine faznog prijelaza u uređeno stanje koji na većim poljima nastupa prije nego na nižim zbog više temperature prijelaza. Za relaksacije mjerene na najnižem polju linearnost se proteže do ispod  $T = 3$  K! Na linearni dio relaksacije na pojedinom magnetskom polju izvršena je prilagodba na potencijalnu relaciju

$$\frac{1}{T_1} \propto T^\alpha . \quad (4.13)$$

Na graf nisu ucrtane linije prilagodbe kako bi se smanjila prenapućenost grafa. Ucr-

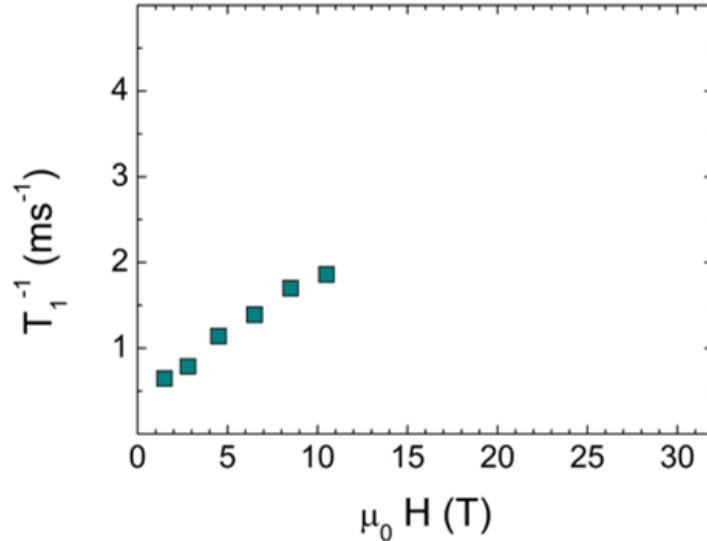
tana je tipična linija koja odgovara eksponentu  $\alpha = -0.5$ , konkretno za relaksaciju na magnetskom polju  $B = 4.5$  T. Usporedbom s relacijom [4.1](#), gdje je razmatrana fizika Tomonaga-Luttinger tekućine, možemo povezati eksponent  $\alpha = \frac{1}{2K} - 1$  direktno s parametrom jakosti interakcije  $K$  što predstavlja iznimno izravan uvid u fiziku sustava. U tom slučaju, istaknuti eksponent  $\alpha = -0.5$  odgovara vrijednosti  $K = 1$ , što je pak granični slučaj između prijelaza interakcije iz kvantno kritičnog režima  $K \approx 1$  u privlačnu ( $K > 1$ ), kao što je ilustrirano na slici [4.25](#) gdje je prikazan parametar  $\alpha$  u ovisnosti o magnetskom polju. Vrijednosti  $\alpha$  veće od  $\alpha = -0.5$  opisuju konično širenje kvantno kritičnog režima kako se udaljavamo od točke na  $T = 0$  K. U području djelovanja kritičnih (kvantnih ili klasičnih) fluktuacija TL teorija ne može se primijeniti pa se vrijednosti eksponenta  $\alpha$  ne mogu intepretirati kroz interakciju kvazičestica.



Slika 4.25: Potencijski parametar  $\alpha$  u ovisnosti o magnetskom polju ukazuje na postojanje kvantne kritične točke.

Druga metoda kojom se može dodatno potvrditi da se sustav nalazi u Tomonaga-Luttinger režimu privlačne interakcije prikaz je relaksacije u ovisnosti o magnetskom polju na konstantnoj temperaturi. Odabrana temperatura je  $T = 7$  K što upada u sredinu Tomonaga-Luttinger temperaturne zone. Rezultat je prikazan na slici [4.26](#) i direktno se može usporediti s prethodno prikazanim rezultatima na druga dva sustava spinskih lanaca.

Na žalost, prikupljeni podaci ne obuhvaćaju kompletni fazni dijagram, iz razloga što je maksimalno dostupno polje u trenutnom NMR postavu  $B = 12$  T, a gornje kritično polje sustava  $B = 33$  T. Međutim, početni trend na niskim poljima ukazuje na konkavan oblik



Slika 4.26: Spin-rešetka relaksacija na  $T = 7$  K. Ponašanje relaksacije na niskim poljima ukazuje na atraktivnu interakciju sustava Tomonaga-Luttingerove tekućine.

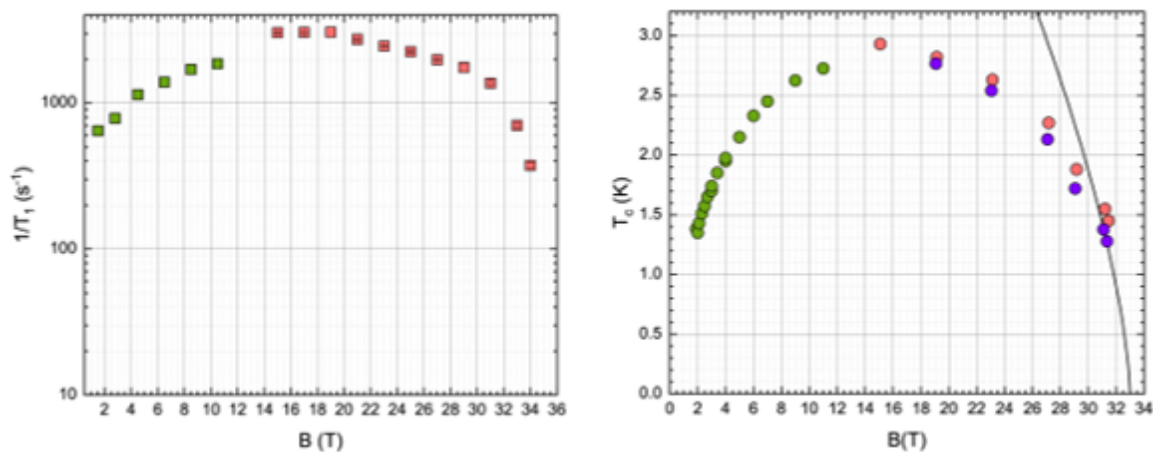
krivulje, kao što je slučaj za DIMPY spoj na slici 4.6. To je ujedno i očekivano ponašanje za Haldane sustav.

Trenutno su prikupljeni podaci nepotpuni zbog ograničenja dostupne tehnologije. Prvenstveno se to odnosi na niskotemperaturnu fazu Bose-Einstein kondenzata te na visoka magnetska polja na kojima se nalazi gornje kritično magnetsko polje. Za relativno visoke temperature i srednje jačine magnetskog polja uspjelo se potvrditi da za BoNO sustav dolazi do niskodimenzionalne fizike koja ima sve eksperimentalne pokazatelje Tomonaga-Luttinger tekućine.

## 4.6 Implikacije rezultata

Za BoNO spoj provedeno je dosta karakterizacijskih metoda u suradnji s lokalnim znanstvenicima kako bi se odredile točne karakteristike spoja. Struktura je određena na kemijskom odsjeku pod vodstvom doc. dr. sc. D. Cinčića, a spinska struktura orbitale određena je na Institutu Ruđer Bošković u grupi dr. sc. N. Došlić. Fazni je dijagram karakteriziran toplinskim kapacitetom i korištenjem  $^3\text{He}$  kriostata u laboratoriju prof. dr. sc. M. Basletića do temperature  $T = 0.4$  K. Eksperimentalni NMR postav unaprijed je izradom dvoosnog goniometra za orijentaciju uzorka. NMR istraživanje obavljeno je u širokom rasponu magn-

teskih polja  $B = 1.5 - 10.5$  T što je bilo moguće korištenjem tehnike *top-tuning* za ugađanje rezonancije NMR zavojnice. Na niskim temperaturama iznad kritičnog polja primijećen je fazni prijelaz te tako potvrđena uređena faza. Iznad uređene faze mjerenje relaksacija pokazalo je da se radi o Tomonaga-Luttingerovoj tekućini s privlačnom interakcijom što daje dodatnu potvrdu da se radi o Haldane sustavu s uređenom fazom Bose-Einstein kondenzata. Za daljnja istraživanja ovog spoja potrebne su niske temperature ( $^3\text{He}$  i dilucijski NMR) i visoka magnetska polja ( $B \approx 35$  T). Do sad provedena mjerenja daju indikativne rezultate koji će se iskoristiti za prijavu mjerenja na vanjske institucije koje imaju navedene mogućnosti jakih polja i niskih temperatura. Rezultati na BoNO spoju ukazuju da se radi o izrazito izotropnom i kvalitetnom Haldane lancu koji potvrđuje teorijska očekivanja koja do sada nisu potvrđena na takvom spoju.



Slika 4.27: Objedinjeni fazni dijagram BoNO spoja na niskim (zeleno, prezentirano u sklopu ovog rada) i visokim magnetskim poljima (rezultati I. Jakovca dobiveni u LNCMI Grenoble). *Lijevo*: spin-rešetka relaksacijsko vrijeme doista pokazuje konkavan oblik. *Desno*: fazni dijagram izveden iz toplinskog kapaciteta. Rezultati potvrđuju predviđanja iz rezultata na nižim magnetskim poljima.



# Poglavlje 5

## Zaključak

Novi magnetski modeli i sustavi od početka tisućljeća doživjeli su veliki procvat. Razlog je toga napredak znanosti i tehnologije za sintezu boljih i kvalitetnijih uzoraka, ali i tehnološki pritisak za ostvarenjem novih platformi za transport elektrona. U elektrotehnici otkriće supravodiča na visokoj temperaturi značajno bi snizilo troškove transporta električne energije. U računarstvu, sve gušći zapis na magnetske medije tjera razvoj novih spinskih sustava koji ispoljavaju gigantski magnetootpor; u elektronici, Mooreov zakon o eksponencijalnom napretku elektronike više ne vrijedi zbog kvantnog ograničenja pri dizajnu tradicionalnih tranzistora. Zbog toga se nova razvojna sredstva ulažu u elektroničke komponente koje bi radile na spinskim stupnjevima slobode. Sav se ovaj napredak može svesti pod nekoliko značajnih obilježja. Radi se o materijalima koji ispoljavaju nekonvencionalna magnetska svojstva, koji imaju sniženu efektivnu dimenzionalnost i unutar kojih su stupnjevi slobode jako korelirani. Dva niskodimenzionalna magnetska spoja u kvantnoj granici proučavana su u ovome radu:  $\text{SeCuO}_3$  i  $\text{BoNO}$ .

U istraživanju  $\text{SeCuO}_3$  spoja veliki je naglasak bio na objašnjavanju prijašnjih, ponekad i naizgled kontradiktornih rezultata. Zbog komplicirane kristalne strukture rezultati su makroskopskih tehnika rezultat različitih mikroskopskih doprinosa. Svako raspetljavanje makroskopskih rezultata na mikroskopske povlači neki teorijski okvir u kojem se rezultati pokušavaju objasniti. Korištenjem lokalno osjetljive metode NMR/NQR-a možemo dobiti uvid u mikroskopske doprinose bez *a priori* definiranja okvira. Najveće poteškoće u istraživanju njegova su komplicirana kristalna struktura i takva kombinacija NMR i NQR parametara da se spektar ne može objasniti u perturbacijskoj teoriji, već se hamiltonijan

mora numerički razriješiti. U antiferomagnetskoj fazi NQRom je karakteriziran fazni prijelaz i određen je kritični eksponent  $\beta$ . Neobični rezultat postojanje je jednog položaja bakra, unatoč postojanju dva kristalografski nejednaka položaja Cu1 i Cu2. Da bismo odredili koji je položaj bakra vidljiv napravljeni su rotacijski spektri. Korištenjem numeričkih simulacija rotacijskog spektra određeni su ključni parametri hamiltonijana i iz simetrijskih argumenata određeno je da je vidljivi bakar na položaju Cu1. Najvažniji rezultat mjerenje je relaksacije bakra Cu1 koja je ukazala na singletno vezanje Cu1 magnetskog momenta. Taj je rezultat direktno potvrdio prijašnje hipoteze i objasnio rotaciju magnetskih momenta na visokim temperaturama.

Za BoNO spoj provedeno je dosta karakterizacijskih metoda u suradnji sa lokalnim znanstvenicima kako bi se odredile točne karakteristike spoja. Struktura je određena na kemijskom odsjeku pod vodstvom doc. dr. sc. D. Cinčića a spinska struktura orbitale je određena na Institutu Ruđer Bošković u grupi dr. sc. N. Došlić. Fazni dijagram karakteriziran je toplinskim kapacitetom i korištenjem  $^3\text{He}$  kriostata u laboratoriju prof. dr. sc. M. Basletića do temperature  $T = 0.4$  K. Eksperimentalni NMR postav unaprijeđen je izradom dvoosnog goniometra za orijentaciju uzorka. NMR istraživanje obavljeno je u širokom rasponu magnetskih polja  $B = 1.5 - 10.5$  T, što je bilo moguće korištenjem tehnike *top-tuning* za ugađanje rezonancije NMR zavojnice. Na niskim temperaturama iznad kritičnog polja primjećen je fazni prijelaz te tako potvrđena uređena faza. Iznad uređene faze, mjerenje relaksacija pokazalo je da se radi o Tomonaga-Luttingerovoj tekućini s privlačnom interakcijom, što daje dodatnu potvrdu da se radi o Haldane sustavu s uređenom fazom Bose-Einstein kondenzata. Daljnja istraživanja ovog spoja zahtijevaju niske temperature ( $^3\text{He}$  i dilucijski NMR) i visoka magnetska polja ( $B \approx 35$  T). Do sad provedena mjerenja daju indikativne rezultate koji će se iskoristiti za prijavu mjerenja na vanjske institucije koje imaju navedene mogućnosti jakih polja i niskih temperatura. Rezultati na BoNO spoju ukazuju da se radi o izrazito izotropnom i kvalitetnom Haldane lancu koji potvrđuje teorijska očekivanja koja do sada nisu potvrđena na takvom spoju.

Pri radu na ovom doktoratu unaprijeđen je postav za nuklearnu magnetsku rezonanciju izradom dvoosnog goniometra, kao i izradom *top-tuning* elektroničkih komponenti. Znanstveno istraživanje  $\text{SeCuO}_3$  spoja rezultiralo je znanstvenim člankom. Znanstveno istraživanje BoNO spoja rezultiralo je kvalitetnim rezultatima za prijavu na vanjske institucije za daljnje istraživanje.

# Dodatak A

## Račun energetske stanja tetramera

### A.1 Matrični izraz za tetramerski hamiltonijan

Hamiltonijan tetramera možemo zapisati kao

$$\mathcal{H} = -J_{12} (\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 \mathbf{S}_4) - J_{11} \mathbf{S}_2 \mathbf{S}_3 . \quad (\text{A.1})$$

Kako bismo riješili hamiltonijan primjetimo kako je hamiltonijan kombinacija tri odvojene spin-spin interakcije. Stoga prvo promotrimo spin-spin interakciju  $\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2$ . Skalarni umnožak možemo raspisati kako bismo dobili izraz jednostavniji za račun:

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = S_1^x S_2^x + S_1^y S_2^y + S_1^z S_2^z \quad (\text{A.2})$$

$$= \frac{1}{2} (S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+) + S_1^z S_2^z . \quad (\text{A.3})$$

Ovdje su  $S^+ = S_x + iS_y$  i  $S^- = S_x - iS_y$  operatori podizanja i spuštanja spina.

Za rješavanje biramo bazu  $|\mathbf{S}_1 S_1^z \mathbf{S}_2 S_2^z\rangle$ . Djelovanje operatora iz [A.3](#) na izabranu bazu daje sljedeće neišćezavajuće elemente:

$$S^+ |\downarrow\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} |\uparrow\rangle ; \quad S^- |\uparrow\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} |\downarrow\rangle ; \quad S^z |\uparrow\rangle = \frac{1}{2} |\uparrow\rangle ; \quad S^z |\downarrow\rangle = -\frac{1}{2} |\downarrow\rangle . \quad (\text{A.4})$$

Primjenom ovih relacija, matrični zapis skalarnog produkta dva spina postaje:

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

gdje se baza sastoji od četiri vektora:

$$|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle . \quad (\text{A.6})$$

Za ukupni hamiltonijan, koji se sastoji od četiri spina, biramo bazu  $\prod_{i=1}^4 |S_i S_i^z\rangle$ . Baza se sastoji od 16 vektora koje ćemo redom označiti  $|\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle, |\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle, |\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle, |\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\rangle$ , gdje  $\downarrow$  predstavlja znamenku 0, a  $\uparrow$  znamenku 1.

Konačna  $16 \times 16$  matrica kombinacija je dvospinskih matrica iz [A.5](#)

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} K & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & J_{11} & 2J_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2J_{12} & -J_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & L & 0 & 2J_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2J_{11} & 0 & -J_{11} & 0 & 2J_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2J_{11} & 0 & M & 2J_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2J_{12} & N & 0 & 0 & 2J_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & J_{11} & 0 & 0 & 0 & 2J_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2J_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2J_{12} & 0 & 0 & 0 & 2J_{12} & M & 0 & 2J_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2J_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 2J_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2J_{12} & 0 & 0 & -J_{11} & 0 & 2J_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2J_{12} & 0 & 2L & 0 & 0 & 2J_{12} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2J_{11} & 0 & 2L & 0 & -J_{11} & 2J_{12} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2J_{12} & J_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & K \end{pmatrix} \quad (\text{A.7})$$

gdje je  $J_{11} + 2J_{12} = K$ ,  $2J_{12} - J_{11} = L$ ,  $-J_{11} - 2J_{12} = M$  te  $J_{11} - 2J_{12} = N$

## A.2 Rješenja hamiltonijana

Rješenja ovog hamiltonijana dana su kao vlastite energije sustava te pripadni vlastiti vektori. Vlastite energije su:

$$E_{|0\rangle} = \frac{1}{4} \left( J_{11} + 2 \left( J_{12} - \sqrt{J_{11}^2 - 2J_{11}J_{12} + 4J_{12}^2} \right) \right) , \quad (\text{A.8})$$

$$E_{|1\rangle} = \frac{1}{4} \left( J_{11} - 2\sqrt{J_{11}^2 + J_{12}^2} \right) , \quad (\text{A.9})$$

$$E_{|2\rangle} = \frac{1}{4} \left( J_{11} + 2\sqrt{J_{11}^2 + J_{12}^2} \right) , \quad (\text{A.10})$$

$$E_{|3\rangle} = \frac{1}{4} \left( J_{11} + 2 \left( J_{12} + \sqrt{J_{11}^2 - 2J_{11}J_{12} + 4J_{12}^2} \right) \right) , \quad (\text{A.11})$$

$$E_{|4\rangle} = \frac{1}{4} (-J_{11} + 2J_{12}) , \quad (\text{A.12})$$

$$E_{|5\rangle} = \frac{1}{4} (-J_{11} - 2J_{12}) . \quad (\text{A.13})$$

Izvrjednimo li te energije za vrijednosti navedene u radu, tj.  $J_{11} = -205$ ,  $J_{12} = -170$ , dobijemo sljedeće vrijednosti:

$$E_{|0\rangle} = E_0 , \quad (\text{A.14})$$

$$E_{|1\rangle} = E_0 + 100.10 , \quad (\text{A.15})$$

$$E_{|2\rangle} = E_0 + 250.76 , \quad (\text{A.16})$$

$$E_{|3\rangle} = E_0 + 296.52 , \quad (\text{A.17})$$

$$E_{|4\rangle} = E_0 + 366.42 , \quad (\text{A.18})$$

$$E_{|5\rangle} = E_0 + 420.76 . \quad (\text{A.19})$$

Kvantno stanje koje odgovara energiji osnovnog stanja može se zapisati kao:

$$|0_0\rangle = -0.56 \left( |\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle \right) + 0.38 \left( |\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle \right) + 0.18 \left( |\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle \right) . \quad (\text{A.20})$$

Kako bismo dobili bolji uvid u fizikalno značenje tog, a i pobuđenih stanja, očitó ćemo morati pronaći neku drugi prikaz, u kojem je jasnije izražena fizika spinova. Ideju za novom bazom možemo potražiti u *rubnim* uvjetima tetramerskog sustava, tj. u slučajevima

$J_{11} = 0$  i  $J_{12} = 0$ .

### A.3 $J_{11} = 0$

Ovaj slučaj odgovara sustavu od dva međusobno neovisna dimera. Ako je interakcija unutar dimera  $J$ , tada je energija osnovnog stanja  $E (J_{11} = 0, J_{12} = J) = -\frac{3}{2}J$ , a pripadno osnovno stanje možemo zapisati kao:

$$|0_{J_{12}=0}\rangle = \frac{1}{2} \left( |\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle - |\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle \right). \quad (\text{A.21})$$

Preuredimo li zapis tako da odvojimo spinove vezane uz jedan dimer od spinova drugog dimera ( $|S_1 S_2 S_3 S_4\rangle = |S_1 S_2\rangle |S_3 S_4\rangle$ ), tada jednostavnom preraspodjelom dobivamo:

$$|D\rangle = \frac{1}{2} \left( |\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle \right) \left( |\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle \right). \quad (\text{A.22})$$

Primijetimo da je izraz u zagradi sam za sebe upravo osnovno stanje dimera spinova. Iz ovog zapisa lako je očitati fizikalno značenje: osnovno stanje “tetramera” s  $J_{11} = 0$  jednako je umnošku osnovnih stanja dvaju dimera. Oznaka za osnovno stanje ( $|D\rangle$ ) simbolizira par dimera ( $D$  – *double*, par).

### A.4 $J_{12} = 0$

Ovaj slučaj odgovara sustavu od jednog centralnog dimera (s interakcijom  $J$ ) i dva odvojena (neinteragirajuća) spina. Energija osnovnog stanja takvog sustava tada je  $E = -\frac{3}{4}J$ , a osnovno stanje je četverostruko degenerirano. Poučeni iskustvom od prijašnjeg slučaja, a zato što očekujemo da vanjski spinovi neće sudjelovati u fizici sustava, prikazat ćemo stanja

kao  $| S_1 S_2 S_3 S_4 \rangle = | S_1 \rangle | S_2 S_3 \rangle | S_4 \rangle$ :

$$| S_{-1} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\downarrow\rangle (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) |\downarrow\rangle, \quad (\text{A.23})$$

$$| S_{-0} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\downarrow\rangle (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) |\uparrow\rangle, \quad (\text{A.24})$$

$$| S_{+0} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow\rangle (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) |\downarrow\rangle, \quad (\text{A.25})$$

$$| S_{+1} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow\rangle (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) |\uparrow\rangle. \quad (\text{A.26})$$

Vidimo kako je opet rješenje dano osnovnim stanjem dimera, uz sve četiri kombinacije neinteragirajućih spinova. Oznaka za osnovno stanje ( $| S_z \rangle$ ) simbolizira jedan dimer (*S - single*, jedan), a  $z$  je ukupna projekcija spina.

## A.5 Fizikalni prikaz osnovnog i pobuđenih stanja tetramera

Analitički izraz za osnovno stanje tetramera  $| 0 \ 0 \rangle$  za vrijednosti  $J_{11}, J_{12}$  takve da je taj vektor i dalje osnovno stanje kao i u slučaju konkretnih vrijednosti ( $J_{11} = -205, J_{12} = -170$ ), dano je s:

$$| 0 \ 0 \rangle = N \left( (1 + A) (|\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle) + A (|\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle) + (|\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle) \right). \quad (\text{A.27})$$

gdje je  $N$  iznos koji normira vektor, a  $A$  analitički izraz:

$$A = \frac{-2J_{12} + \sqrt{J_{11}^2 - 2J_{11} J_{12} + 4J_{12}^2}}{J_{11}}. \quad (\text{A.28})$$

Prikažemo li osnovno stanje tetramera preko osnovnih stanja prijašnja dva slučaja  $| D \rangle, | S_z \rangle$  dobivamo:

$$| 0 \ 0 \rangle = N \left( A | D \rangle + | S_{+0} \rangle - | S_{-0} \rangle \right). \quad (\text{A.29})$$

Iz ovog izraza možemo iščitati da je osnovno stanje tetramera kombinacija triju stanja,



od kojih je jedno osnovno stanje unutarnjeg dimera, a dva pripadaju osnovnom stanju vanjskih dimera, s ukupnom projekcijom spina  $S_z = 0$ . Udio pojedinog osnovnog stanja ovisi o omjeru interakcija  $J_{11}$  i  $J_{12}$  preko izraza  $A$ . Konkretno, za tetramersku interakciju  $J_{11} = -205$  K,  $J_{12} = -170$  K, osnovno stanje je:

$$|0_0\rangle = 0.83 |D\rangle + 0.39 \left( |S_{+0}\rangle - |S_{-0}\rangle \right). \quad (\text{A.30})$$

Radi potpunosti računa, možemo i pobuđena stanja izraziti u kompaktnoj formi:

$$|1_{-1}\rangle = 0.89 |S_{-1}\rangle + 0.32 \left( |\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\rangle \right), \quad (\text{A.31})$$

$$|1_0\rangle = 0.53 \left( |\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle \right) + 0.47 \left( |S_{+0}\rangle + |S_{-0}\rangle \right), \quad (\text{A.32})$$

$$|1_{+1}\rangle = 0.89 |S_{+1}\rangle + 0.32 \left( |\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle - |\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle \right), \quad (\text{A.33})$$

$$|2_{-1}\rangle = 0.5 \left( |\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle \left( |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle \right) |\downarrow\rangle \right), \quad (\text{A.34})$$

$$|2_0\rangle = 0.71 \left( |\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle \right), \quad (\text{A.35})$$

$$|2_{+1}\rangle = 0.5 \left( |\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle + |\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\rangle \left( |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle \right) |\uparrow\rangle \right), \quad (\text{A.36})$$

$$|3_0\rangle = 0.56 \left( |D\rangle + |S_{+0}\rangle - |S_{-0}\rangle \right), \quad (\text{A.37})$$

$$|4_{-1}\rangle = 0.67 \left( |\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\rangle \right) + 0.34 |S_{-1}\rangle, \quad (\text{A.38})$$

$$|4_0\rangle = 0.64 \left( |\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle - |\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle \right) + 0.30 \left( |\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\rangle \right), \quad (\text{A.39})$$

$$|4_{+1}\rangle = 0.67 \left( |\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle - |\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle \right) + 0.34 |S_{+1}\rangle, \quad (\text{A.40})$$

$$|5_{-2}\rangle = |\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\rangle, \quad (\text{A.41})$$

$$|5_{-1}\rangle = 0.5 \left( \left( |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle \right) |\downarrow\downarrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle \left( |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle \right) \right), \quad (\text{A.42})$$

$$|5_0\rangle = 0.41 \left( |\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + \left( |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle \right) \left( |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle \right) \right), \quad (\text{A.43})$$

$$|5_{+1}\rangle = 0.5 \left( \left( |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle \right) |\uparrow\uparrow\rangle + |\uparrow\uparrow\rangle \left( |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle \right) \right), \quad (\text{A.44})$$

$$|5_{+2}\rangle = |\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle. \quad (\text{A.45})$$

# Literatura

- [1] A. H. Morrish, *The physical principles of magnetism* (Wiley ; New York, 1968).
- [2] H. P. Myers, *Introductory Solid State Physics*, 2nd ed. (CRC Press, 1997).
- [3] E. Ising, [Zeitschrift fur Physik \*\*31\*\*, 253 \(1925\)](#).
- [4] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- [5] J. Kanamori, *Prog. Theoret. Phys.* **17**, 177 (1957).
- [6] T. Giamarchi and O. U. Press, [Quantum Physics in One Dimension](#), International Series of Monogr (Clarendon Press, 2004).
- [7] H.-J. Mikeska and A. K. Kolezhuk, “One-dimensional magnetism,” in [Quantum Magnetism](#), edited by U. Schollwöck, J. Richter, D. J. J. Farnell, and R. F. Bishop (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004) pp. 1–83.
- [8] A. Geim and K. Novoselov, *Nature Mater* **6**, 183 (2007).
- [9] M. S. Grbić, M. Požek, D. Paar, V. Hinkov, M. Raichle, D. Haug, B. Keimer, N. Barišić, and A. Dulčić, [Phys. Rev. B \*\*83\*\*, 144508 \(2011\)](#).
- [10] D. Pelc, M. Vučković, and M. Grbić, [Nat Commun \*\*9\*\*, 4327 \(2018\)](#).
- [11] T. Cvitanić, D. Pelc, M. Požek, E. Amit, and A. Keren, [Phys. Rev. B \*\*90\*\*, 054508 \(2014\)](#).
- [12] H. Mutka, C. Payen, P. Molinié, J. L. Soubeyroux, P. Colombet, and A. D. Taylor, [Phys. Rev. Lett. \*\*67\*\*, 497 \(1991\)](#).

- [13] Z. Honda, K. Katsumata, Y. Nishiyama, and I. Harada, [Phys. Rev. B \*\*63\*\*, 064420 \(2001\)](#).
- [14] Y. Uchiyama, Y. Sasago, I. Tsukada, K. Uchinokura, A. Zheludev, T. Hayashi, N. Miura, and P. Böni, [Phys. Rev. Lett. \*\*83\*\*, 632 \(1999\)](#).
- [15] V. Gadet, M. Verdaguer, V. Briois, A. Gleizes, J. P. Renard, P. Beauvillain, C. Chappert, T. Goto, K. Le Dang, and P. Veillet, [Phys. Rev. B \*\*44\*\*, 705 \(1991\)](#).
- [16] I. A. Zaliznyak, D. C. Dender, C. Broholm, and D. H. Reich, [Phys. Rev. B \*\*57\*\*, 5200 \(1998\)](#).
- [17] S.-i. Tomonaga, [Progress of Theoretical Physics \*\*5\*\*, 544 \(1950\)](#), <https://academic.oup.com/ptp/article-pdf/5/4/544/5430161/5-4-544.pdf> .
- [18] J. M. Luttinger, [Journal of Mathematical Physics \*\*4\*\*, 1154 \(1963\)](#), <https://doi.org/10.1063/1.1704046> .
- [19] J. G. Bednorz and K. A. Müller, [Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter \*\*64\*\*, 189 \(1986\)](#).
- [20] F. D. M. Haldane, [Phys. Lett. A \*\*93\*\*, 464 \(1983\)](#).
- [21] F. D. M. Haldane, [Phys. Rev. Lett. \*\*50\*\*, 1153 \(1983\)](#).
- [22] I. Affleck, [Journal of Physics: Condensed Matter \*\*1\*\*, 3047 \(1989\)](#).
- [23] E. Dagotto, [Rep. Prog. Phys. \*\*62\*\*, 1525 \(1999\)](#).
- [24] C. Varma, [Nature \*\*468\*\*, 184 \(2010\)](#).
- [25] J. T. Haraldsen, T. Barnes, and J. L. Musfeldt, [Phys. Rev. B \*\*71\*\*, 064403 \(2005\)](#).
- [26] S. Sachdev, [Quantum Phase Transitions](#) (Cambridge University Press, 2000).
- [27] P. Coleman and A. J. Schofield, [Nature \*\*433\*\*, 226 \(2005\)](#), [cond-mat/0503002](#) .
- [28] H. Effenberger, [Z. Kristallogr. \*\*175\*\*, 61 \(1986\)](#).

- [29] I. Živković, D. M. Djokić, M. Herak, D. Pajić, K. Prša, P. Pattison, D. Dominko, Z. Micković, D. Cinčić, L. Forró, H. Berger, and H. M. Rønnow, [Phys. Rev. B \*\*86\*\*, 054405 \(2012\)](#).
- [30] M. Herak, A. Grubišić Čabo, D. Žilić, B. Rakvin, K. Salamon, O. Milat, and H. Berger, [Phys. Rev. B \*\*89\*\*, 184411 \(2014\)](#).
- [31] S. Lee, W.-J. Lee, J. van Tol, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, H. Berger, and K.-Y. Choi, [Phys. Rev. B \*\*95\*\*, 054405 \(2017\)](#).
- [32] S. Blundell, [Magnetism in Condensed Matter](#), Oxford Master Series in Condensed Matter Physics (OUP Oxford, 2001).
- [33] H. Mutka, J. L. Soubeyroux, G. Bourleaux, and P. Colombet, [Phys. Rev. B \*\*39\*\*, 4820 \(1989\)](#).
- [34] J. Darriet and L. P. Regnault, *Solid State Commun.* **86**, 409 (1993).
- [35] R. M. Morra, W. J. L. Buyers, R. L. Armstrong, and K. Hirakawa, [Phys. Rev. B \*\*38\*\*, 543 \(1988\)](#).
- [36] K. Wierschem and P. Sengupta, *Modern Phys. Lett. B* **28**, 1430017 (2014).
- [37] A. Zheludev, S. E. Nagler, S. M. Shapiro, L. K. Chou, D. R. Talham, and M. W. Meisel, [Phys. Rev. B \*\*53\*\*, 15004 \(1996\)](#).
- [38] J. P. Renard, M. Verdaguer, L. P. Regnault, W. A. C. Erkelens, J. Rossat-Mignod, J. Ribas, W. G. Stirling, and C. Vettier, [Journal of Applied Physics \*\*63\*\*, 3538 \(1988\)](#).
- [39] Z. Honda, H. Asakawa, and K. Katsumata, [Phys. Rev. Lett. \*\*81\*\*, 2566 \(1998\)](#).
- [40] T. Goto, T. Ishikawa, Y. Shimaoka, and Y. Fujii, [Phys. Rev. B \*\*73\*\*, 214406 \(2006\)](#).
- [41] C. P. Slichter, *Principles of magnetic resonance*, 3rd ed. (Springer-Verlag Berlin ; New York, 1990) Chap. 10.
- [42] A. M. Clogston and V. Jaccarino, *Phys. Rev.* **121**, 1357 (1961).

- [43] C. P. Poole, *Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques/Second Edition* (Dover Publications; Subsequent edition, 1997).
- [44] D. Hoult and R. Richards, *Journal of Magnetic Resonance* (1969) **24**, 71 (1976).
- [45] E. Fukushima and S. Roeder, *Experimental pulse NMR: A nuts and bolts approach* (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1981).
- [46] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, International series of monographs on physics (Clarendon Press, 1961) Chap. VII.
- [47] T. Cvitanić, M. Lukas, and M. S. Grbić, *Review of Scientific Instruments* **90**, 043903 (2019).
- [48] T. Vosegaard, V. Langer, P. Daugaard, E. Hald, H. Bildso/e, and H. J. Jakobsen, *Review of Scientific Instruments* **67**, 2130 (1996), <https://doi.org/10.1063/1.1147026>.
- [49] T. Vosegaard, E. Hald, V. Langer, H. J. Skov, P. Daugaard, H. Bildsøe, and H. J. Jakobsen, *Journal of Magnetic Resonance* **135**, 126 (1998).
- [50] T. Shiroka, F. Casola, J. Mesot, W. Bachmann, and H.-R. Ott, *Review of Scientific Instruments* **83**, 093901 (2012), <https://doi.org/10.1063/1.4748861>.
- [51] R. Herzog and J. E. Evetts, *Review of Scientific Instruments* **65**, 3574 (1994), <https://doi.org/10.1063/1.1144539>.
- [52] M. Suzuki, A. Sawada, A. Ishiguro, and K. Maruya, *Cryogenics* **37**, 275 (1997).
- [53] T. Ono, K. Morita, M. Yano, H. Tanaka, K. Fujii, H. Uekusa, Y. Narumi, and K. Kindo, *Phys. Rev. B* **79**, 174407 (2009).
- [54] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, and M. A. Novak, *Nature* **365**, 141 (1993).
- [55] C. Rüegg, A. Furrer, D. Sheptyakov, T. Strässle, K. W. Krämer, H.-U. Güdel, and L. Mélési, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 257201 (2004).
- [56] S. Krämer, R. Stern, M. Horvatić, C. Berthier, T. Kimura, and I. R. Fisher, *Phys. Rev. B* **76**, 100406 (2007).

- [57] S. N. Bose, *Z. Phys.* **26**, 178 (1924).
- [58] A. Einstein, *Sitz. Ber. Kgl. Preuss. Akad. Wiss.* **261**, 18 (1924).
- [59] J. Tranquada, B. Sternlieb, J. Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida, *Nature* **375**, 561 (1995).
- [60] D. Pelc, P. Popčević, M. Požek, M. Greven, and N. Barišić, *Science Advances* **5** (2019), 10.1126/sciadv.aau4538, <https://advances.sciencemag.org/content/5/1/eaau4538.full.pdf>.
- [61] K. M. Lang, V. Madhavan, J. E. Hoffman, E. W. Hudson, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis, *Nature* **415**, 412 (2002).
- [62] M. Matsumoto, *Phys. Rev. B* **68**, 180403 (2003).
- [63] M. Hase, M. Kohno, H. Kitazawa, O. Suzuki, K. Ozawa, G. Kido, M. Imai, and X. Hu, *Phys. Rev. B* **72**, 172412 (2005).
- [64] M. Hase, M. Matsumoto, A. Matsuo, and K. Kindo, *Phys. Rev. B* **94**, 174421 (2016).
- [65] M. Prester, A. Smontara, I. Živković, A. Bilušić, D. Drobac, H. Berger, and F. Bussy, *Phys. Rev. B* **69**, 180401(R) (2004).
- [66] K. Prša, H. M. Rønnow, O. Zaharko, N. B. Christensen, J. Jensen, J. Chang, S. Streule, M. Jiménez-Ruiz, H. Berger, M. Prester, and J. Mesot, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 177202 (2009).
- [67] C. N. Kuo and C. S. Lue, *Phys. Rev. B* **78**, 212407 (2008).
- [68] M. A. Subramanian, A. P. Ramirez, and W. J. Marshall, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1558 (1999).
- [69] G. Lawes, A. P. Ramirez, C. M. Varma, and M. A. Subramanian, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 257208 (2003).
- [70] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**, 350 (1950).
- [71] J. C. Bonner and M. E. Fisher, *Phys. Rev.* **135**, A640 (1964).

- [72] T. c. v. Cvitanić, V. Šurija, K. Prša, O. Zaharko, I. Kupčić, P. Babkevich, M. Frontzek, M. Požek, H. Berger, A. Magrez, H. M. Rønnow, M. S. Grbić, and I. Živković, [Phys. Rev. B \*\*98\*\*, 054409 \(2018\)](#).
- [73] H. Stanley, [Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena](#), International series of monographs on physics (Oxford University Press, 1987).
- [74] I. Kupčić, S. Barišić, and E. Tutiš, [Phys. Rev. B \*\*57\*\*, 8590 \(1998\)](#).
- [75] E. N. Kaufmann and R. J. Vianden, [Rev. Mod. Phys. \*\*51\*\*, 161 \(1979\)](#).
- [76] M. Itoh, S. Hirashima, and K. Motoya, [Phys. Rev. B \*\*52\*\*, 3410 \(1995\)](#).
- [77] F. Aimo, S. Krämer, M. Klanjšek, M. Horvatić, C. Berthier, and H. Kikuchi, [Phys. Rev. Lett. \*\*102\*\*, 127205 \(2009\)](#).
- [78] R. M. Morra, W. J. L. Buyers, R. L. Armstrong, and K. Hirakawa, [Phys. Rev. B \*\*38\*\*, 543 \(1988\)](#).
- [79] W. J. L. Buyers, R. M. Morra, R. L. Armstrong, M. J. Hogan, P. Gerlach, and K. Hirakawa, [Phys. Rev. Lett. \*\*56\*\*, 371 \(1986\)](#).
- [80] G. Kamieniarz, R. Matysiak, A. C. D’Auria, F. Esposito, and U. Esposito, [Phys. Rev. B \*\*56\*\*, 645 \(1997\)](#).
- [81] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976).
- [82] M. Klanjšek, H. Mayaffre, C. Berthier, M. Horvatić, B. Chiari, O. Piovesana, P. Bouillot, C. Kollath, E. Orignac, R. Citro, and T. Giamarchi, [Phys. Rev. Lett. \*\*101\*\*, 137207 \(2008\)](#).
- [83] P. Bouillot, C. Kollath, A. M. Läuchli, M. Zvonarev, B. Thielemann, C. Rüegg, E. Orignac, R. Citro, M. Klanjšek, C. Berthier, M. Horvatić, and T. Giamarchi, [Phys. Rev. B \*\*83\*\*, 054407 \(2011\)](#).
- [84] D. J. Schmidiger, *Physics of a strong-leg quantum spin ladder*, Ph.D. thesis, ETH-Zürich (2014).

- [85] M. Jeong, H. Mayaffre, C. Berthier, D. Schmidiger, A. Zheludev, and M. Horvatić, [Phys. Rev. Lett. \*\*111\*\*, 106404 \(2013\)](#).
- [86] M. Jeong, D. Schmidiger, H. Mayaffre, M. Klanjšek, C. Berthier, W. Knafo, G. Ballon, B. Vignolle, S. Krämer, A. Zheludev, and M. Horvatić, [Phys. Rev. Lett. \*\*117\*\*, 106402 \(2016\)](#).
- [87] J.-P. Renard, L.-P. Regnault, and M. Verdaguer, “Haldane quantum spin chains,” in [Magnetism: Molecules to Materials](#) (John Wiley & Sons, Ltd, 2003) Chap. 2, pp. 49–93, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527620548.ch2>.
- [88] I. Affleck, T. Kennedy, E. H. Lieb, and H. Tasaki, [Phys. Rev. Lett. \*\*59\*\*, 799 \(1987\)](#).
- [89] T. Matsubara and H. Matsuda, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 569 (1956).
- [90] C. D. Batista and G. Ortiz, [Advances in Physics \*\*53\*\*, 1 \(2004\)](#), <https://doi.org/10.1080/00018730310001642086>.
- [91] V. Zapf, M. Jaime, and C. D. Batista, [Rev. Mod. Phys. \*\*86\*\*, 563 \(2014\)](#).
- [92] Y. Hosokoshi, Interna komunikacija.
- [93] M. Yamashita, T. Ishii, and H. Matsuzaka, *Coord. Chem. Rev.* **198**, 347 (2000).
- [94] K. Wierschem and P. Sengupta, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 247203 (2014).
- [95] T. Sakai and M. Takahashi, *Phys. Rev. B* **42**, 4537 (1990).



## Životopis autora

Tonči Cvitanić rođen je u Splitu 6. kolovoza 1988. godine gdje pohađa Osnovnu školu Meje od 1995. godine. Godine 2003. upisuje III. Gimnaziju Split. Istraživački studij fizike upisuje 2007. godine u Zagrebu, na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu. Tijekom treće godine studija zanima se za laboratorijski rad kod prof. Miroslava Požeka. Na četvrtoj godini studija, zajedno s kolegom Ivanom Sudićem, izradio je rad za rektorovu nagradu s temom “Proučavanje stakla i kristala etanola širokopojasnom nuklearnom magnetskom rezonancijom.” Diplomski rad, također napravljen u istom laboratoriju, s temom “Istraživanje supravodiča  $(\text{Ca}_x\text{La}_{1-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_y$ ” brani 2012. godine, nakon čega upisuje poslijediplomski studij iz područja fizike kondenzirane tvari. Tijekom doktorata, objavio je četiri rada u CC časopisima, od toga tri kao prvi autor. Dva rada s prvim autorstvom su direktno vezana uz temu doktorata. Sudjelovao je na osam međunarodnih konferencija, škola i radionica.

Popis radova:

- T. Cvitanić, M. Lukas i M. S. Grbić, *Rev. Sci. Instr.* **90**, 043903 (2019);
- T. Cvitanić *et al.*, *Phys. Rev. B* **98**, 054409 (2018);
- Jair C. C. Freitas, . . . , T. Cvitanić *et al.*, *Sci. Rep.* **5**, 14761 (2015);
- T. Cvitanić *et al.*, *Phys. Rev B* **90**, 054508 (2014).