Istraživanje stanja teških fermiona u Ce3Pd20Si6 preko nuklearne kvadrupolne rezonancije 105Pd

Jakovac, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:831677

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Ivan Jakovac

ISTRAŽIVANJE STANJA TEŠKIH FERMIONA U $Ce_3Pd_{20}Si_6$ PREKO NUKLEARNE KVADRUPOLNE REZONANCIJE ^{105}Pd

Diplomski rad

Zagreb, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
FIZIKA; SMJER ISTRAŽIVAČKI

Ivan Jakovac

Diplomski rad

Istraživanje stanja teških fermiona u $Ce_3Pd_{20}Si_6$ preko nuklearne kvadrupolne rezonancije ^{105}Pd

Voditelj diplomskog rada: doc. dr. sc. Mihael S. Grbić

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2018.

Sažetak

Provedena su mjerenja nuklearne kvadrupolne rezonancije (NQR) ^{105}Pd jezgre na uzorku $Ce_3Pd_{20}Si_6$ za dvije neekvivalentne pozicije, Pd(4a) i Pd(8c). Izmjereni NQR spektri za poziciju Pd(8c) pokazuju linearnu temperaturnu ovisnost u rasponu od 68 mK do 200 K te ne upućuju na pojavu magnetskih uređenja u okolini Pd(8c) pozicije. Temperaturna ovisnost spin-rešetka relaksacijskog vremena (T_1) karakteristična je za paramagnetsko stanje (Curie-Weiss) sve do temperature < 1 K kada sustav ulazi u stanje teških fermiona. Mjerenja na temperaturama $T < 800$ mK pokazuju ponašanje relaksacijskog vremena u skladu s metalnim stanjem (Korringin zakon).

^{29}Si NMR mjerenja potvrđuju paramagnetsku fazu do temperature $T = 8.5$ K te ukazuju na postojanje jakih fluktuacija u okolini Ce(4a) pozicije (skraćivanje T_2 relaksacijskog vremena). Temperaturno ovisna promjena oblika Pd(4a) NQR spektara te značajno odstupanje od DFT proračuna ($\bar{f}_{\text{DFT}} = 11.54$ MHz, $\bar{f}_{\text{exp.}} \approx 9.7$ MHz) rezultata su jakih elektronskih korelacija u okolini Ce(4a) pozicije. Daljnja ^{105}Pd NQR mjerenja otkriti će kako točno Ce(4a) lokalizirani momenti sudjeluju u realizaciji magnetskog uređenja u CPS sustavu.

Ključne riječi: sustav teških fermiona, jako korelirani elektronski sustavi, Kondo rešetka, kvantna kritična točka, kvantni fazni prijelaz, CPS, nuklearna kvadrupolna rezonancija, nuklearna magnetska rezonancija

Study of heavy fermion state in $Ce_3Pd_{20}Si_6$ by nuclear quadrupole resonance of ^{105}Pd

Extended abstract

At sufficiently low temperatures competing interactions give rise to an abundance of system states and phase transitions. If a phase transition is accessible in a zero temperature limit, either by changing pressure or magnetic field, it is identified with quantum critical point (QCP) [3]. Strong quantum fluctuations in the vicinity of QCP and suppression in Fermi temperature result in the formation of a quantum critical matter which could potentially be universally described.

Heavy-fermion systems are ideal candidates for studying such phase transitions. A lattice of partially filled *f* electron shells, which act as localized magnetic moments, dipped into conduction electron sea gives rise to intriguing physics governed by competing Kondo and RKKY interactions. As a heavy-fermion material is brought close to QCP, divergence in its effective electron mass is accompanied with an abrupt change in Fermi surface and development of magnetic ordering. Thus far, the abrupt quantum-fluctuation-induced change in Fermi surface was considered to be the result of system dimensionality. Therefore, the discovery of this phenomenon in a cubic system makes for an exciting research subject.

$Ce_3Pd_{20}Si_6$ (CPS) is cubic structure metal, with two distinct cerium atoms in (4a) and (8c) crystallographic positions which demonstrates an enormous conduction electron effective mass at low temperature. In the absence of an external magnetic field, competing interactions induce antiferroquadrupolar ($T_Q = 470$ mK) and antiferromagnetic ($T_N = 300$ mK) orders. Previous research efforts [1, 2] indicate that Ce(8c) position is magnetically active. Magnetic field of 1 T suppresses AF order and reveals QCP with abrupt Fermi surface change. Study of CPS metal in zero magnetic field is conducted by means of ^{105}Pd nuclear quadrupole resonance (NQR, as low as 50 mK) and 6 T NMR of ^{29}Si nuclei. Exceptional agreement with DFT calculations confirms experimental data. Results suggest that magnetic ordering arises between Ce(4a) positions which also show strong electronic correlations.

Keywords: heavy fermion materials, strongly correlated electron system, Kondo lattice, quantum critical point, quantum phase transition, CPS, NQR, NMR

Sadržaj

1 Uvod **1**

2 Sustavi teških fermiona **3**

2.1 Kvantni fazni prijelazi 3

2.2 Kondova rešetka 4

2.3 Svojstva kvantno kritičnog stanja 6

2.4 Pregled postojećih istraživanja 11

2.5 Otvorena pitanja 20

3 Nuklearne spinske rezonancije **22**

3.1 Zeemanov Hamiltonijan 22

3.2 Hamiltonijan kvadrupolne interakcije 24

3.3 Doprinosi gradijentu električnog polja 28

3.4 Potpuni spinski Hamiltonijan 29

3.5 Induciranje prijelaza i dobivanje signala 30

3.6 Spinske relaksacije 36

4 Uzorak **41**

5 Opis mjerenja i rezultati **44**

5.1 Mjerni instrument 44

5.2 Izračun gradijenata električnog polja DFT metodom 46

5.3 Cijepanje NQR linija u malom magnetskom polju (I = 5/2) 48

5.4 Impulsni sljedovi (sekvence) 50

5.5 Rezultati mjerenja i diskusija 53

6 Zaključak **64**

Dodaci **66**

A Magnetske relaksacije **66**

B Numerička simulacija cijepanja NQR linija **71**

Literatura **76**

1 Uvod

Kvantnu teoriju najčešće povezujemo s opisom zračenja crnog tijela, teorijom atomskih orbitala i ostalim fenomenima atomskog i subatomskog svijeta. Kada je riječ o svojstvima materijala pri sobnim temperaturama opis kojem pribjegavamo je najčešće onaj u okviru statističke fizike. Ipak, pri dovoljno niskim temperaturama kvantna priroda tvari se počinje očitovati i u njezinim makroskopskim svojstvima pri čemu glavnu ulogu imaju jake interakcije među elektronima.

Adijabatsko uključivanje elektronskih interakcija vodi ka teoriji u kojoj je dovoljno samo renormalizirati elektronsku masu (m^*) čime se prikriva zanimljivu, ali izrazito kompleksnu fiziku uzrokovanu mnogobrojnim interakcijama. Valja se stoga zapitati što se događa kada interakcije postanu toliko jake da se sustav iz temelja promijeni - veza s neinteragirajućim sustavom više nije adijabatska.

Jake korelacije uzrokuju i pojavu mnogobrojnih faza popraćenih faznim prijelazima koji se protežu čak do apsolutne nule! Priroda ovakvih prijelaza zasigurno nije termodinamička već isključivo kvantna. U okolini kvantnog faznog prijelaza ponašanje materije postaje drastično različito od normalne materije što je posljedica jakih kvantnih fluktuacija.

Visokotemperaturni supravodiči, materijali s ogromnom magnetootpornošću kao i magnetski sustavi teških fermiona samo su neki od primjera gdje jake elektronske korelacije igraju glavnu ulogu. Pitanje je, međutim, postoji li univerzalan opis elektronih interakcija koji bi objedinio makroskopski različita svojstva materije.

Sustave teških fermiona karakteriziraju vrlo velike efektivne elektronske mase ($100 - 1000$ m$_e$) koje u blizini kvantnog faznog prijelaza čak divergiraju. Posljedično iščezavanje Fermijeve temperature otkriva "novu, visokotemperaturnu" fiziku. Neka-rakteristično ponašanje termodinamičkih veličina u blizini faznog prijelaza postalo je predmet intenzivnih istraživanja.

Predmet ovog rada upravo je jedan takav sustav teških fermiona, kubični intermetalni spoj formulske jedinke $Ce_3Pd_{20}Si_6$ (CPS), u kojemu jake interakcije među elektronima rezultiraju izrazito velikom efektivnom masom vodljivih elektrona. Primjenom malog magnetskog polja (≈ 1 T) moguće je potisnuti antiferomagnetsko uređenje pri čemu do izražaja dolazi kvantno kritično ponašanje popraćeno raspadom Kondovih kvazičestica [3]. Prevladavajuća teorijska razmatranja dimenzionalno

su ovisna tj. kritična ponašanja pripisuju niskoj dimenzionalnosti sustava pa je poznavanje trodimenzionalnog sustava teških fermiona s kvantnom kritičnom točkom od velike važnosti.

Ponašanje CPS sustava u okolini antiferomagnetskog faznog prijelaza pri konačnim temperaturama istraženo je metodom nuklearne kvadrupolne rezonancije (NQR), te interpretirano uzimajući u obzir prethodna istraživanja i postojeća saznanja.

2 Sustavi teških fermiona

2.1 Kvantni fazni prijelazi

Klasično, fazni prijelazi uvjetovani su termodinamički - pri konačnim temperaturama energija termičkog gibanja uspješno razara uređena stanja u slučaju kada potencijalne energije interakcija nisu dovoljno jake. Uređeno stanje najčešće je stanje reducirane simetrije pa prilikom klasičnog faznog prijelaza kažemo da dolazi do spontanog loma simetrije. Izučavanje takvih prijelaza bilo je vrlo popularno u prošlosti kulminirajući vrlo dobrim opisom u okviru Landauove teorije. Karakteristika sustava, njegova simetrija, okarakterizirana je parametrom uređenja - magnetizacijom, polarizacijom, deformacijom kristalne rešetke i sl. Kod kontinuiranih prijelaza promjena parametra uređenja kontinuirana je do kritične točke pri kojoj on u potpunosti iščezava. Fazni prijelazi iz jedne faze u drugu također su popraćeni snažnim termodinamičkim fluktuacijama do potpunog uspostavljanja druge faze. Jakost prostornih fluktuacija Landauovog parametra uređenja opisana je karakterističnom duljinom koja u kritičnoj točki divergira, odnosno nova se faza prostire cijelim sustavom.

Pri temperaturi apsolutne nule termodinamičke fluktuacije iščezavaju i tvar postaje "smrznuta" u osnovnom stanju promatranog kvantnog sustava. Ipak, smrzavanje nije potpuno kako u okviru kvantne teorije, zbog mogućnosti tuneliranja i Heisenbergovog načela neodređenosti, (kvantne) fluktuacije sustava postoje čak i pri apsolutnoj nuli. Mijenjajući netemperaturne parametre sustava, poput tlaka ili magnetskog polja, jakost fluktuacija varira te je moguće inducirati kvantni fazni prijelaz pri čemu tvar zauzima novo, drugačije, osnovno stanje. Kontinuiranom kvantnom faznom prijelazu najčešće je pridružena kvantna kritična točka (KKT). U blizini kvantne kritične točke jake kvantne fluktuacije pri promjeni faze rezultiraju pojavom kvantno kritične materije. Pretpostavlja se kako je takva materija drastično različita od stanja sustava s obje strane faznog prijelaza pri čemu se povlači i pitanje univerzalnosti svojstava kvantno kritične materije u različitim sustavima [4].

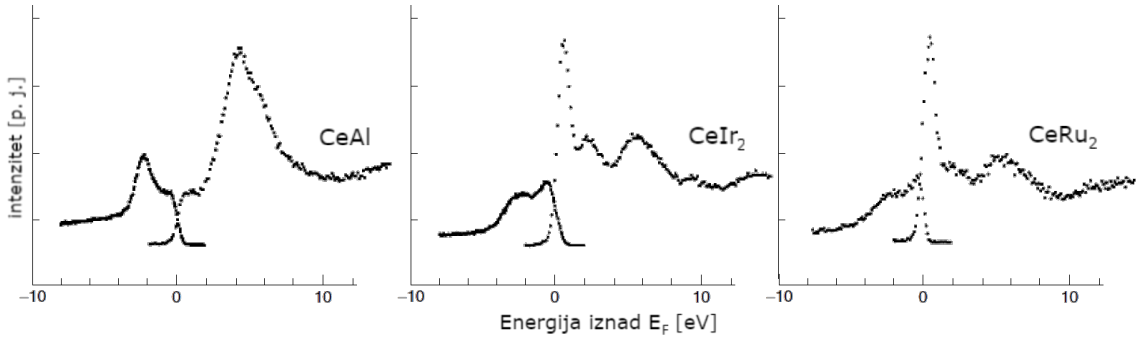
Kvantno kritično stanje također je okarakterizirano fluktuacijama klasične varijable - parametra uređenja. Međutim, fluktuacije više nisu čisto prostorne već se one događaju u imaginarnom vremenu [5, 6]. Korelacijsko vrijeme τ_0 pritom ima dimenziju definiranu dinamičkim eksponentom z koji uspostavlja odnos s korelacijskom dužinom ξ kao $[\tau_0] \propto [\xi]^z$. Za antiferomagnetski kvantni fazni prijelaz fluktuacije

su opisane u okviru ϕ^4 teorije polja s $d + z$ prostorne dimenzije. Ipak, u posljednje vrijeme se pokazuje kako ovaj opis nije potpun jer je potrebno razmotriti i dodatne kvantne efekte poput Kondovog raspada u sustavima teških fermiona. Obećavajući sustavi za proučavanje kvantnih faznih prijelaza jesu upravo sustavi teških fermiona u kojima je kvantni fazni prijelaz moguće inducirati primjenom laboratorijski dostupnih magnetskih polja i tlakova.

Velika efektivna masa vodljivih elektrona tj. fenomen sustava teških fermiona prvi puta je identificiran 1975. godine [7] mjereći niskotemperaturna transportna svojstva na $CeAl_3$. Potom je uslijedilo i otkriće nekonvencionalne supravodljivosti u $CeCu_2Si_2$ [8] i uranijevim spojevima (UBe_{13} [9]; UPt_3 [10]; URu_2Si_2 [11]). Popratna teorijska razmatranja pokazala su kako lokalizirani f elektroni u elementima rijetkih zemalja čine tzv. Kondovu rešetku koja je ključna za objašnjenje uočenih fenomena.

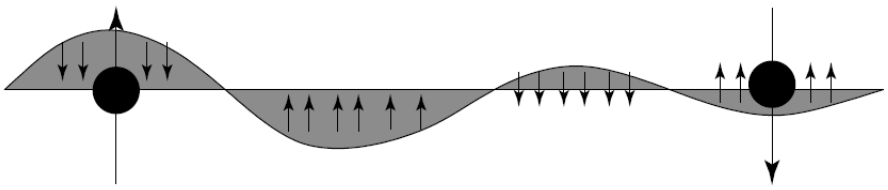
2.2 Kondova rešetka

Jedno od dugo nerazjašnjenih pitanja u fizici kondenzirane materije jest svakako Kondovo raspršenje. Snižavanjem temperature, pri temperaturi od svega nekoliko kelvina, električna otpornost pojedinih metala počinje logaritamski rasti. Porast otpornosti, logaritamske prirode, nije bio u skladu s postojećom teorijom. Problem je teorijski riješio Kondo [12] promatrajući raspršenje vodljivih elektrona na izoliranim magnetskim nečistoćama, u vidu lokaliziranih $3d$ elektrona. Teorijsko razmatranje upotpunio je Wilson [13] koji je pokazao da daljnjim snižavanjem temperature konstanta vezanja vodljivih elektrona na magnetsku nečistoću raste te u konačnici rezultira singletnim stanjem (tzv. Kondov singlet). Potpis Kondovog singleta jest pojava Kondove rezonancije (Slika 2.1) tj. oštrog maksimuma u gustoći elektronskih stanja pri temperaturama nižim od T_K (Kondove temperature).



Slika 2.1: Spektar elektronskih stanja sustava s f elektronima dobiven (inverznom) rendgenskom fotoemisijskom spektroskopijom. Dok je pojava Kondove rezonancije u $CeIr_2$ i $CeRu_2$ jasno uočljiva, do nje ne dolazi u CeAl zbog uspostavljanja antiferomagnetskog uređenja. Preuzeto iz [14].

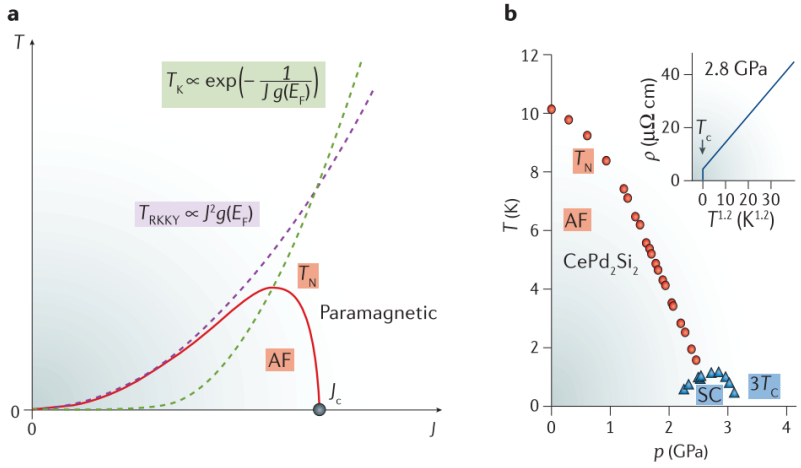
Efektivna posljedica Kondove rezonancije je nastajanje kompozitnih kvazičestica čija su svojstva identična onima slobodnog elektrona - naboj e i spin $I = 1/2$. Ove kvazičestice više nisu lokalizirane već se ponašaju poput vodljivih elektrona sa značajno uvećanom efektivnom masom. Porastom temperature preko T_K kvazičestice se raspadaju i dolazi do relokalizacije elektrona u f orbitalama koji ponovo predstavljaju magnetske centre raspršenja. Svojstva vodljivih elektrona da na temperaturama nižim od T_K zasjenjuju lokalizirane magnetske momente često nazivamo i Kondovim zasjenjenjem. Sustave teških fermiona čini rešetka lokaliziranih magnetskih momenata uronjenih u more vodljivih elektrona. U lokaliziranim d i f atomskim orbitalama jako kulonsko međudjelovanje elektrona favorizira jednostruko popunjavanje koje uzrokuje neiščezavajući magnetski moment. Fizikalna svojstva Kondove rešetke, u režimu Kondovog zasjenjenja pri niskim temperaturama, najčešće prate model Fermijeve tekućine. Model Fermijeve tekućine karakterističan je za metale te predstavlja sustav u kojemu su interelektronske interakcije adijabatski povezane s neinteragirajućim sustavom (Fermijev plin). Karakteristike sustava (efektivna masa i raspršenje) pritom su izmijenjene zbog renormalizacije energijskih nivoa. Osnovna obilježja modela su $\propto T^2$ ovisnost vodećeg člana električne otpornosti dok je ovisnost toplinskog kapaciteta linearna kao i kod Fermijevog plina. Velika efektivna masa vodljivih elektrona u sustavima teških fermiona također omogućava precizno mjerenje ovih fizikalnih veličina.



Slika 2.2: Skica RKKY interakcije uzrokovane Friedelovim oscilacijama gustoće spina vodljivih elektrona u okolini magnetske nečistoće. Preuzeto iz [15].

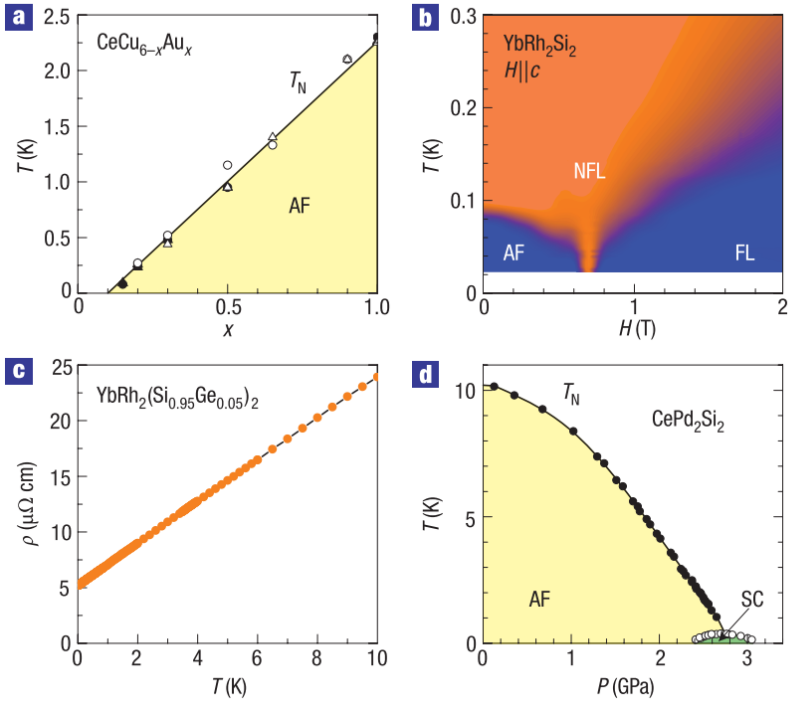
2.3 Svojstva kvantno kritičnog stanja

Komunikacija lokaliziranih momenata u Kondovoj rešetki odvija se posredno, putem vodljivih elektrona. Osim spomenute Kondove interakcije i popratnih fenomena također je prisutna i Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) interakcija (Slika 2.2). RKKY interakcija predstavlja komunikaciju lokaliziranih momenata kroz svojevrsnu polarizaciju vodljivih elektrona. Rezultat RKKY interakcije je uspostava dugodosežnog magnetskog uređenja, najčešće antiferomagnetskog. Kondova interakcija s druge strane kroz zasjenjivanje i induciranje zakretanja spinova jača kvantne fluktuacije što rezultira paramagnetskom fazom. Različitu ovisnost ovih interakcija o konstanti vezanja magnetskih momenata na vodljive elektrone (J) prvi je proučavao Doniach [16]. Jednostavno razmatranje sustava lokaliziranog momenta spina $I = 1/2$ ($L = 0$) i jednim kanalom zasjenjenja (broj kanala zasjenjenja je dan s $n = 2I$) demonstriralo je kako nadmetanje Kondove i RKKY interakcije rezultira pojavom mnogobrojnih osnovnih stanja sustava poput različitih magnetskih uređenja (Slika 2.3), supravodljivog stanja te ponašanja u skladu i "neskladu" s Fermijevom tekućinom [4].



Slika 2.3: (a) Doniachov fazni dijagram prikazuje ovisnosti RKKY (zeleno) i Kondove (ljubičasto) interakcije okarakteriziranih pripadajućim temperaturama (T_{K}, T_{RKKY}) i teorijsku ovisnost temperature antiferomagnetskog prijelaza (T_N); kada su interakcije jednake jakosti temperatura prijelaza je kontinuirano potisnuta na $T_N = 0$ što predstavlja kvantnu kritičnu točku (KKT); (b) eksperimentalna potvrda Doniachovog dijagrama na primjeru $CePd_2Si_2$ - promjenom tlaka temperaturu prijelaza u antiferomagnetsko stanje (AF) moguće je potisnuti dolazeći u blizinu KKT koja je prikrivena supravodljivim stanjem (SC); umetak - mjerenja električne otpornosti pri kritičnom tlaku ($p_c = 2.8$GPa) otkrivaju netipičnu ovisnost karakterističnu za kvantno kritično stanje. Preuzeto iz [4].

Uz $CePd_2Si_2$, u drugom proučavanom sustavu, $CeCu_{6-x}Au_x$ (Slika 2.4), dopiranje zlatom predstavlja "kemijski tlak" koji sustav gura iz paramagnetskog stanja za čisti $CeCu_6$ u antiferomagnetsko stanje za $x > 0.1$. Temperatura prijelaza T_N kontinuirano se mijenja s dopiranjem te u okolini prijelaza pri dovoljno niskim temperaturama pokazuje kvantno kritično ponašanje. Izmjerena električna otpornost često pokazuje linearnu ili kvazilinearnu ($\propto T^{1+\epsilon}$; $\epsilon \neq 0$) temperaturnu ovisnost - ponašanje u neskladu s modelom Fermijeve tekućine koje je jedno od osnovnih karakteristika kvantno kritičnog stanja.



Slika 2.4: Kvantno kritično ponašanje sustava teških fermiona: (a) spomenuto potiskivanje temperature antiferomagnetskog prijelaza T_N u $CeCu_{6-x}Au_x$ dopiranjem; (b) potiskivanje AF prijelaza u $YbRh_2Si_2$ magnetskim poljem pokazuje područja gdje paramagnetsko stanje prati model Fermijeve tekućine (FL) tj. pokazuje linearnu otpornost (c) u kvantno kritičnom režimu (NFL - non-Fermi liquid); (d) dodatna potvrda potiskivanja Néelove temperature u $CePd_2Si_2$ u skladu s Doniachovim predviđanjem. Preuzeto iz [17].

Kvantno kritično ponašanje sustava teških fermiona pokazuje mnoga različita, netipična svojstva od kojih ćemo navesti samo najistraživanija:

- Kondovi singleti ponašaju se kao kvazičestice koje u paramagnetskom stanju prate model Fermijeve tekućine. Jedno eksperimentalno mjerljivo svojstvo modela Fermijeve tekućine jest kvadratna ovisnost električne otpornosti $\rho_{el} \propto T^2$ koja preživljava sve do KKT. S druge strane kvantno kritično stanje pokazuje kvazilinearnu ovisnost:

$$\rho_{el} \propto T^{1+\epsilon}, \tag{2.1}$$

  gdje je ϵ u rasponu 0-0.6. Gore navedeni primjer $YbRh_2Si_2$ pokazuje kako se posljedice kvantno kritičnog stanja uočavaju čak i pri temperaturama od desetak kelvina.

- Divergencija specifičnog elektronskog toplinskog kapaciteta (fononski su doprinosi pri relevantnim temperaturama ionako zamrznuti); u većini slučajeva

radi se o logaritamskoj temperaturnoj ovisnosti. Ovakvo ponašanje toplinskog kapaciteta može se pripisati divergirajućoj efektivnoj masi nosioca naboja tj. iščezavajućoj Fermijevoj temperaturi:

$$\frac{m^*}{m_e} \to \infty \qquad T_F^* \to 0 \tag{2.2}$$

- Ne-Curievsko ponašanje spinske susceptibilnosti:

$$\chi^{-1}(T) = \chi_0 + aT^{\alpha}, \tag{2.3}$$

gdje je $\alpha < 1$ za razne sustave teških fermiona od kojih neki, primjerice $CuCu_{6-x}Au_x$, pokazuju i ovisnost susceptibilnosti o primijenjenom magnetskom polju tj. o B/T omjeru kod susceptometrije. Neutronska raspršenja pak pokazuju ovisnost o energiji odnosno E/T omjeru. Ova pojava objašnjava se pojavom vremenski koreliranih kvantnih fluktuacija u vidu pojave lokaliziranih magnetskih momenata u KKT-u [18].

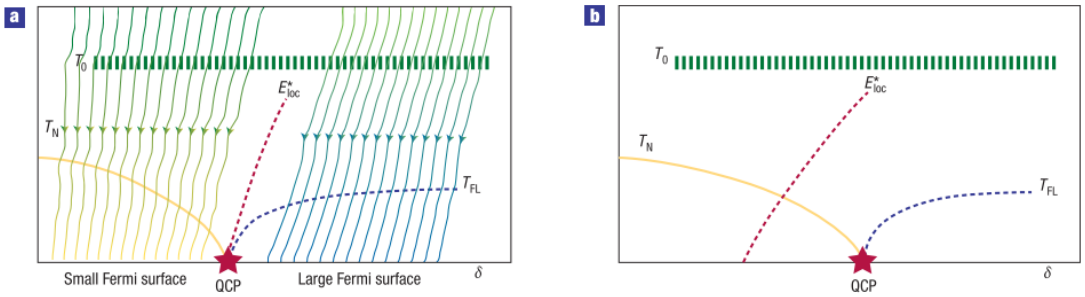
Dvije vrste kvantno kritične točke

Paramagnetsko osnovno stanje sustava teških fermiona definirano je (ne)uređenjem Kondovih singleta. Landauova teorija u paramagnetskom stanju ne razlikuje uređenje "običnog" spinskog sustava od onoga sustava Kondovih singleta što je posljedica činjenice da Kondovo zasjenjenje ne lomi simetriju - spinovi se i dalje mogu orijentirati u proizvoljnom smjeru. Ovisno o ponašanju Kondovih singleta pri prolazu kroz KKT razlikujemo dvije vrste KKT-a.

Kada Kondov singlet preživi antiferomagnetski fazni prijelaz jedini dostupan stupanj slobode je onaj asociran s parametrom magnetskog uređenja. Magnetsko uređenje u cijelom području oko KKT-a može se opisati valom gustoće spina (SDW - Spin Density Wave) Kondovih singletnih kvazičestica pa se pripadajuća KTT često naziva SDW tipom.

Druga vrsta KKT-a okarakterizirana je tzv. Kondovim raspadom singletnog stanja prilikom uspostavljanja antiferomagnetske faze. Kritično stanje pritom ne uključuje samo jedan stupanj slobode, onaj magnetski, već i dodatne stupnjeve slobode koje potječu od raspada Kondovog singleta. Takva se KKT naziva lokalno kritičnom kako

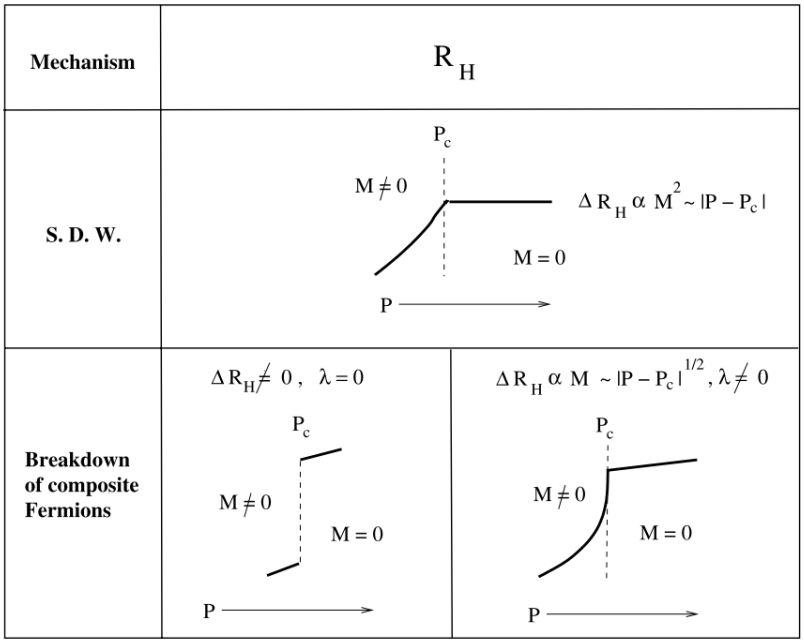
je popraćena ponovnom lokalizacijom f elektrona.



Slika 2.5: Shematski prikaz dvije vrste KTT-a: (a) prijelaz popraćen Kondovim raspadom i posljedičnom naglom promjenom Fermijeve površine te (b) SDW tip gdje Kondovi singleti "preživljavaju" antiferomagnetski prijelaz. T_N je Néelova temperatura, E^*_{loc} energetska skala vezanja Kondovih singleta, $T_0 \approx T_K$ je temperatura početka Kondovog zasjenjenja i T_{FL} granica područja u kojemu se sustav ponaša u skladu s modelom Fermijeve tekućine. Strelice vizualiziraju renormalizaciju iz visokotemperaturnih stanja u niskotemperaturna (tj. osnovna stanja koja postoje pri apsolutnoj nuli). Preuzeto iz [17].

Svojstva kvantno kritičnih točaka moguće je promatrati kroz energetsku skalu E^* (ili T^*) koja definira jakost vezanja Kondovog singleta (Slika 2.5). Razumno je očekivati kako će E^* slabiti kako se sustav primiče antiferomagnetskom prijelazu zbog jačanja antiferomagnetskih korelacija koje razbijaju singletno stanje. Slučaj kada parametar E^* ostaje konačan u KKT predstavlja SDW tip antiferomagnetske KKT. Ako pak E^* kontinuirano teži u nulu u blizini KKT, tada je antiferomagnetski kvantni prijelaz popraćen raspadom singletnog stanja i govorimo o lokalno kritičnoj KKT. Jedno od svojstava lokalno kritične KKT tj. direktna posljedica Kondovog raspada je i nagla promjena Fermijeve površine. U paramagnetskom stanju, teški elektroni tj. Kondove kvazičestice uključuju i lokalizirane momente pa je stoga Fermijeva površina veća. Kondovim raspadom dolazi do lokalizacije magnetskih momenata i drastičnog smanjenja Fermijeve površine.

Ostaje otvoreno pitanje koji je od ovih mehanizama odgovoran za odstupanje od modela Fermijeve tekućine u blizini KKT-a. Teorijska objašnjenja uočenog ponašanja električne otpornosti moguće je izvesti iz oba fundamentalno različita slučaja no tada postoje značajne razlike u svojstvima nekih drugih fizikalno mjerljivih veličina. Primjerice razmatranje ponašnja Hallove konstante [18] u blizini KTT-a daje nam ideju što možemo očekivati u eksperimentu koji bi razlikovao dva slučaja (Slika 2.6).



Slika 2.6: Ovisnost Hallove konstante o netemperaturnom parametru P pri prolasku kroz dvije fundamentalno različite KKT. Pretpostavljena je korjenska ovisnost magnetizacije o netemperaturnom parametru $M \propto \sqrt{|P - P_C|}$. Kod SDW tipa lom u Hallovoj konstanti uzrokovan je Braggovom difrakcijom elektrona na valu gustoće spina, dok je skok u slučaju Kondovog raspada posljedica pojave novih kvazičestica. Preuzeto iz [18].

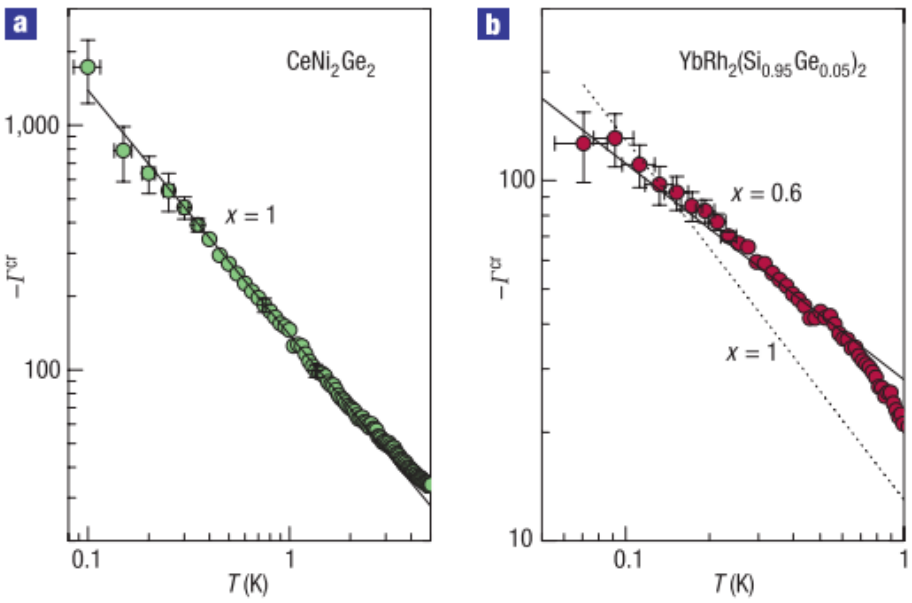
2.4 Pregled postojećih istraživanja

Kod slučaja vala gustoće spina uvodi se pretpostavka da se teški fermioni tj. Kondove kvazičestice ponašaju kao $3d$ elektroni s obje strane antiferomagnetske KKT. Jedan od istraživanih primjera SDW tipa KKT-a je $CeNi_2Ge_2$ koji eksperimentalno pokazuje kvazilinearnu ovisnost vodljivosti $\rho_{el}(T) - \rho_0 = \beta T^{1+\epsilon}$ uz $\epsilon \leq 0.5$ što je značajno odstupanje od modela Fermijeve tekućine ($\epsilon = 1$). Takvo ponašanje moguće je opaziti u rasponu sve do $T_K \approx 30$ K [19] što je u skladu s teorijskim predviđanjem za trodimenzionalni SDW tip KKT-a. Slično ponašanje uočeno je kod ranije spomenutog $CeCu_2Si_2$ gdje je poklapanje s teorijom utvrđeno mjerenjem dinamičke susceptibilnosti neelastičnim neutronskim raspršenjem. $CeCu_2Si_2$ također pokazuje nekonvencionalnu supravodljivost za koju je STS (Scanning Tunneling Spectroscopy) metodom ustanovljeno postojanje dva supravodljiva procjepa na $T_C = 20$ mK [20] što potvrđuje i mjerenje toplinskog kapaciteta [21]. U ostalim sustavima KKT-u se može pristupiti putem kemijskog dopiranja. Primjerice, u $CeIn_{3-x}Sn_x$ SDW tip KKT-a pri kritičnoj koncentraciji $x_c \approx 0.67$ ustanovljen je uočavanjem divergencije bezdimenzionalnog

Grüneisenovog parametra [22].

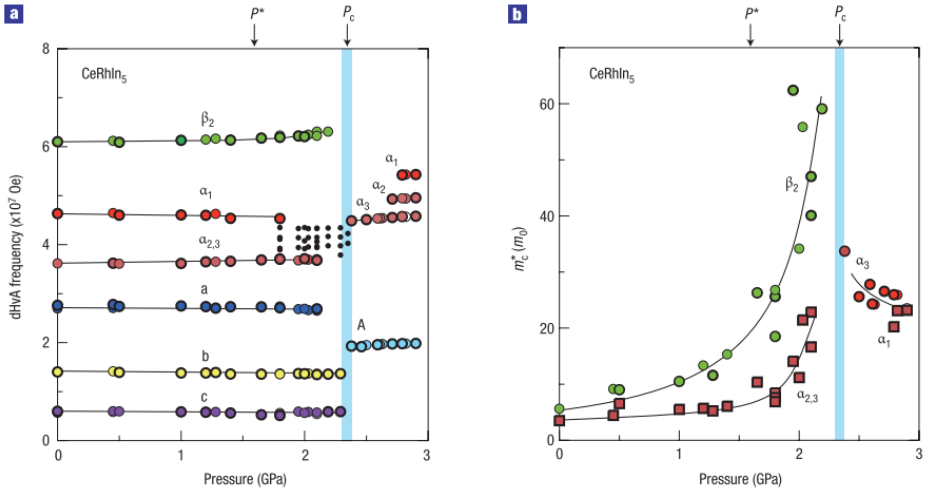
Grüeisenov parametar se definira kao omjer koeficijenta termičke ekspanzije β i toplinskog kapaciteta C_p: $\gamma = \beta/C_p$. Razlog za promatranje ovakvog parametra je miješanje različitih vrsta fluktuacija, vremenskih odnosno prostornih, na temperaturama iznad apsolutne nule, ovisno o tome prilazimo li KKT-u varijacijom temperaturnog ili netemperaturnog parametra. Osnovne termodinamičke veličine u tom slučaju nije moguće jednostavno skalirati na makroskopski sustav.

Divergencija Grüneisenovog parametra, uočena u još nekim sustavima teških fermiona poput već spomenutog $CeNi_2Ge_2$ (Slika 2.7(a)) i $Ce_{1-x}La_xRu_2Si_2$ za $x_c = 0.075$, također je u skladu s teorijskim predviđanjem za SDW tip ($\gamma \propto T^{-1}$) [23]. Divergencija za $YbRh_2(Si_{0.95}Ge_{0.05})_2$ i $CeCu_{6-x}Au_x$ sustave pokazuje ponašanje $\propto T^{0.6}$ što ukazuje na lokalno kritičnu KKT (teorija: $\gamma \propto T^{-2/3}$) [24].



Slika 2.7: Divergencija Grüneisonovog omjera u blizini KKT-a na *log-log* skali za dva promatrana sustava: (a) $CeNi_2Ge_2$ i (b) $YbRh_2(Si_{0.95}Ge_{0.05})_2$. Preuzeto iz [17].

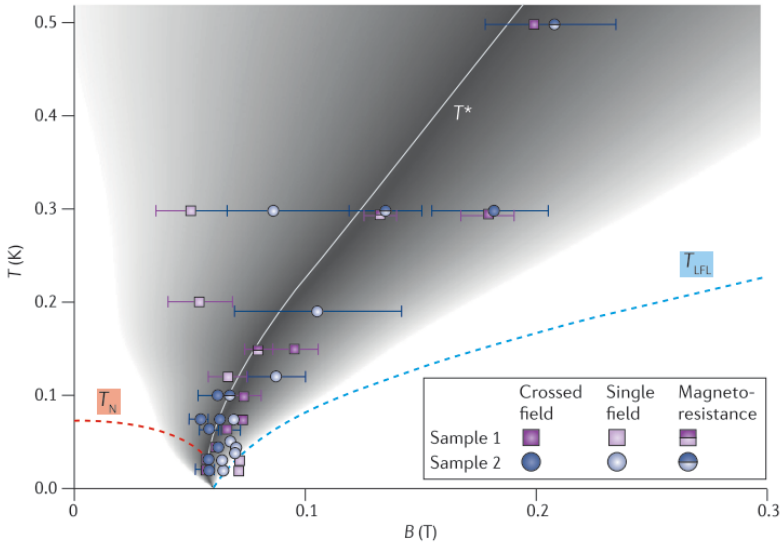
Neutronska raspršenja za $CeCu_{6-x}Au_x$ te $UPd_{5-x}Cu_x$ demonstriraju E/T skaliranje spinske susceptibilnosti što potvrđuje lokalno kritični scenarij. Također, temperaturna ovisnost susceptibilnosti za $CeCu_{6-x}Au_x$ pojavljuje se s koeficijentom $\alpha = 0.75$ [25].



Slika 2.8: Promjena Fermijeve površine potvrđena je mjerenjem frekvencije dHvA oscilacija (a) te je popraćena divergencijom efektivne mase s obje strane KKT-a (b). Preuzeto iz [17].

Nagla promjena Fermijeve površine kod $CeRhIn_5$ (Slika 2.8) u lokalno kritičnoj KKT potvrđena je mjerenjem de-Haas-van-Alphen oscilacija pri magnetskim poljima od $10 - 17$ T za različite tlakove sve do kritičnog tlaka $p_c = 2.3$ GPa [26].

Ponašanje Fermijeve površine promatrano je i u $YbRh_2Si_2$ sustavu za koji je već ranije utvrđena lokalno kritična KKT. Antiferomagnetsko uređenje moguće je potisnuti malim magnetskim poljem ($B_N = 60$ mT paralelno uz laku os magnetizacije) otkrivajući paramagnetsku fazu koja se ponaša u skladu s modelom Fermijeve tekućine. Približavajući se KKT-u sustav pokazuje značajno odstupanje od Fermijeve tekućine u transportnim i termodinamičkim svojstvima [27]. Naglu promjenu Fermijeve površine moguće je identificirati mjereći Hallovu konstantu i magnetootpor dobivajući $E^*/T^*(B)$ skalu Kondovog raspada. Slika 2.9 zorno prikazuje kako nagla promjena Fermijeve površine pri KTT nastupa istodobno s uspostavljanjem antiferomagnetskog uređenja. Područje kvantno kritičnog ponašanja širi se približno linearno te pokazuje kako miješanje Fermijevih površina postoji čak i pri teperaturama od 0.5 K [28].



Slika 2.9: Fazni diagram $YbRh_2Si_2$ sustava. Mjerenje Hallovog napona i magnetootpornosti za različite postavke i uzorke u blizini kritične temperature T^* (dobivena iz različitih T.D. mjerenja) pokazuje prostiranje kvantno kritičnog stanja u okolini KKT-a. Oznake pokazuju magnetska polja pri kojima mjerene veličine pokazuju najjaču ovisnost o postavkama mjerenja. Preuzeto iz [17].

U drugom slučaju, onome SDW tipa KKT-a rekonstrukcija Fermijeve površine je polagana, glatka te ne nastupa istovremeno s faznim prijelazom. Hallova konstanta je u tom slučaju neprekidna pri prolazu kroz KKT. Ipak, nešto rigoroznije istraživanje Fermijevih površina vrlo je ograničeno zbog eksperimentalnih ograničenja ARPES (Angle Resolved Photon Emission Spectroscopy) metode ($T < 1$ K).

Supravodljivost u blizini KKT-a uočena je u sustavima $CeMIn_5$ (M = Co, Ir, Rh). $CeCoIn_5$ pokazuje supravodljivost pri $T_c = 2.3$ K [29], dok je u $CeRhIn_5$ ona uočena na povišenom tlaku od $p_c = 2.3$ GPa pri najvišoj T_c [32]. STS mjerenja supravodljivog procjepa upućuju na $d_{x^2-y^2}$ simetriju koja je potvrđena i kutnom ovisnošću termodinamičkih veličina. Uočeno je formiranje "teških" vrpci [30, 31] na temperaturama iznad T_c te otvaranje supravodljivog procjepa ispod T_c što potvrđuje supravodljivo stanje teških fermiona. Detaljnom analizom strukture vrpci putem STS metode utvrđeno je magnetski uvjetovano Cooperovo sparivanje.

Općenito se za sustave teških fermiona supravodljivost objašnjava mehanizmima nefononskog Cooperovog sparivanja poput valentnih fluktuacija u $CeCu_2Ge_2$ i $CeCu_2Si_2$ [33, 34], AF i feromagnetskim magnonima u UPd_2Al_3 [35] odnosno UGe2, URhGe te UCoGe [36–38]. Zanimljiva je činjenica da supravodljivost uvijek nastupa u neposrednoj blizini SDW tipa KKT-a zbog čega je potrebno dodatno istražiti vezu između kvantno kritičnih fluktuacija i supravodljivog stanja.

Recentna istaživanja $Ce_3Pd_{20}Si_6$ sustava

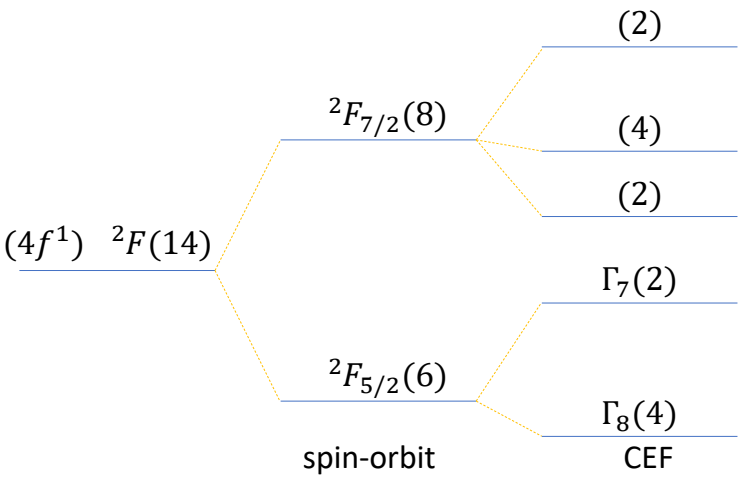
Predmet proučavanja ovog rada, $Ce_3Pd_{20}Si_6$ (CPS) sustav teških fermiona, zanimljiv je zbog svoje kubične strukture zbog čega su postojeće interpretacije kvantno kritičnih ponašanja koje pretpostavljaju niskodimenzionalnost sustava u potpunosti neprimjenjive. Također, većina do sada spomenutih sustava sadrži samo jedan lokalizirani moment u jediničnoj ćeliji dok CPS posjeduje dva neekvivalentna atoma cerija.

Prva eksperimentalna istraživanja fokusirala su se na mjerenje električne otpornosti i magnetizacije [40]. Ustanovljeno je da električna otpornost $Ce_3Pd_{20}Si_6$ (nakon otklanjanja fononskog doprinosa) pada s temperaturom sve područja širokog miminuma pri $T \approx 50$ K nakon čega počinje logaritamski rast u skladu s Kondovim raspršenjem. Sestrinski sustav $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ minimum pokazuje pri $T = 10$ K.

Magnetski moment po jednom Ce atomu izračunat je iz mjerenja magnetizacije uz primjenu modificiranog Curie-Weissog zakona. Uočena je anomalija pri temperaturi od $T = 50$ K koja pripisana je nekoj vrsti uređenja koja zbog eksperimentalnih ograničenja nije utvrđena (pretpostavljeno je spinsko staklo). Mjerenja su vršena do $T = 4.2$ K tj. temperature vrelišta tekućeg helija [42].

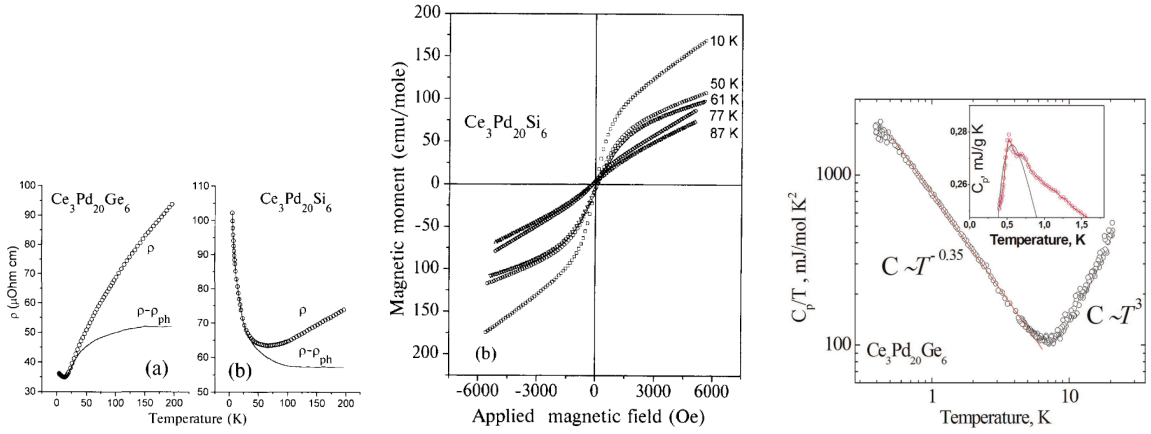
Naposljetku, razlika u Kondovim temperaturama i izmjerenim magnetskim momentima između dva promatrana sustava (Si, Ge) pripisana je različitom utjecaju kristalnog električnog polja na valne funkcije lokaliziranih momenata [41].

Interakcija lokaliziranih momenata s kristalnim poljem igra vrlo važnu ulogu u opisu magnetizma elemenata rijetkih zemalja. Slobodni atom posjeduje potpunu rotacijsku simetriju zbog čega su osnovna stanja $4f$ i $5f$ elektrona degenerirana ($n = 2J + 1$) tj. čine multiplete zadane Hundovim pravilima popunjavanja (Slika 2.10). Degeneraciju između različitih $|J, J_z\rangle$ spinskih stanja otklanja interakcija s kristalnim električnim poljem (CEF cijepanje) pri čemu su nova svojstvena stanja zadana linearnom kombinacijom originalnih stanja. Karakteristične oznake Γ_n definirane su reduciranom prostornom simetrijom gustoće vjerojatnosti u novim stanjima. Primjerice, osnovno stanje Ce^{3+} iona, ${}^2F_{5/2}$, kristalnim poljem će biti pocijepano na dublet Γ_7 i kvartet Γ_8.



Slika 2.10: Skica cijepanja $4f^1$ orbitala spin-orbit interakcijom i interakcijom s kristalnim električnim poljem (CEF). Brojevi u zagradama označavaju multiplicitet pojedinih stanja.

Nastavak mjerenja električnih i magnetskih svojstava pri još nižim temperaturama objavljen je par godina kasnije [42] te je upotpunjen mjerenjem ovisnosti toplinskog kapaciteta do $T = 0.3$ K. Nagli porast toplinskog kapaciteta uočen je na temperaturama nižim od $T = 7$ K uz anomalije koje najlakše objasniti nastupom antiferomagnetskog (AFM) odnosno antiferokvadrupolarnog (AFQ) faznog prijelaza.



(a) (b) (c)

Slika 2.11: (a) Izmjerene vrijednosti električne otpornosti (točke) te magnetski doprinos Kondovog raspršenja nakon oduzimanja fononskog doprinosa (puna linija) el. otpornosti za oba sustava; (b) linije magnetizacije - ovisnost molarnog magnetskog momenta o primijenjenom vanjskom magnetskom polju za CPS. Preuzeto iz [40]. (c) Mjerenja toplinskog kapaciteta u rasponu temperature $T = 0.3 - 20$ K. Iz [42].

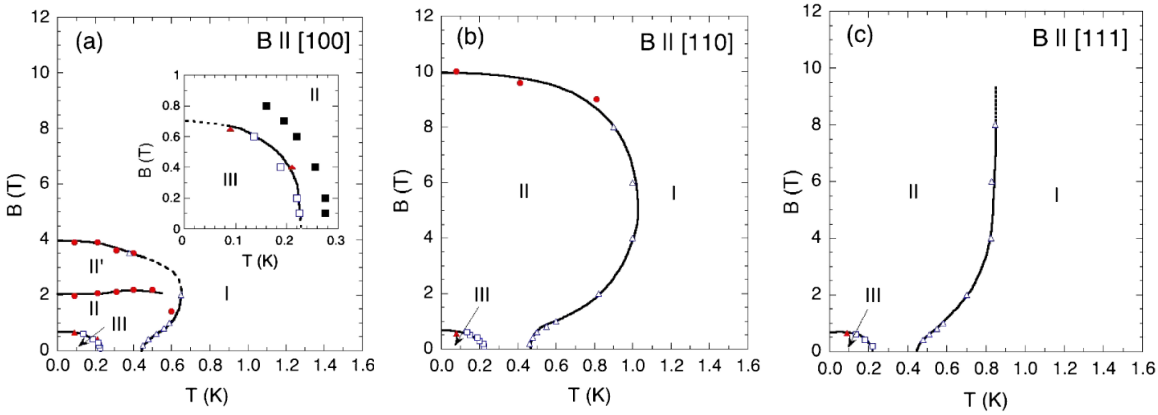
Detaljnija mjerenja magnetizacije [43] provedena su do temperatura od $T = 90$ mK i magnetskih polja od $B = 11$ T uzimajući u obzir smjer kristalografskih osi. Dobiveni fazni diagrami (Slika 2.12) pokazuju pojavu 3 (4) različite faze od kojih

AFM faza III ne pokazuje anizotropiju. Teorijska interpretacija podataka poziva se na cjepanje kristalnim električnim poljem. Dva neekvivalentna atoma cerija, Ce(4a) i Ce(8c), zauzimaju drugačija osnovna stanja različitih simetrija, Γ_8 odnosno Γ_7, od kojih Γ_7 stanje dopušta samo dipolno uređenje. Razmatranje različitih kvadrupolnih i dipolnih uređenja u fazi III rezultira zaključkom u vidu dvije značajno različite mogućnosti:

- Cerijev atom na poziciji (4a) ima Γ_7 osnovno stanje te se uređuje dipolno u fazi III; kvadrupolno polje cerijevog atoma na poziciji (8c) (Γ_8 osnovno stanje) tada ne utječe na Γ_7 stanje. Također, u fazi II Kondovo zasjenjenje onemogućuje uređenje (4a) pa se uređenje događa na Ce(8c) pozicijama što je u skladu s mjerenjima neutronskog raspršenja [44]. Ultrazvučna mjerenja [45] pokazuju promjene elastičnih konstanti pri ulasku u fazu III što je teško povezati s ovim objašnjenjem.

- Sva uređenja događaju se između Ce(8c) pozicija, a Ce(4a) uvijek ostaje zasjenjen.

Obje su mogućnosti, međutim, nedostatne kako bi se objasnila uočena izotropija u okviru "klasičnog" AFM uređenja faze III.



(a) (b) (c)

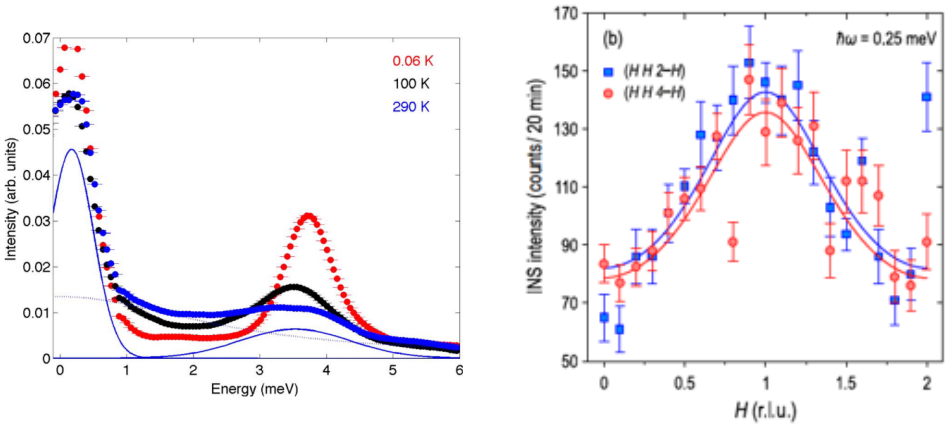
Slika 2.12: Fazni diagrami za CPS sustav dobiveni iz anomalnih ponašanja ili maksimuma magnetizacije za magnetska polja primijenjena u: (a) [100], (b) [110] i (c) [111] smjeru. Iz [43].

Istraživanje faze II [1,2] nastavljeno je mjerenjem elastičnog neutronskog raspršenja te je po prvi put izmjeren karakterističan parametar uređenja. Naime, multipolna

uređenja magnetskih momenata koji potiču od unutarnjih f elektrona često su skrivena konvencionalnim difrakcijskim metodama. Rezultati pokazuju formiranje nekonzumerabilnog AFQ uređenja u smjeru [111] koje se vjerojatno formira između Ce(8c) pozicija u nultom magnetskom polju. Jačanje vanjskog magnetskog polja rasipa uređenje koje se tada prostire i u [11(1+δ)] smjerovima. Ovo rasipanje uređenja također pokazuje i temperaturnu ovisnost te uređenje u potpunosti nestaje iznad $T = 0.85$ K.

Kako bi se utvrdilo koje se pozicije cerija magnetski uređuju trebalo je pripisati signale u neutronskom spektru (Slika 2.13). Jači intenzitet signala pri 0.3 meV pridružen je Ce(8c) poziciji [1], no nije bilo moguće uočiti očekivano cijepanje zbog kvadrupolnog uređenja Ce(8c) pozicija (pretpostavlja se da je cijepanje vrlo slabo). Argumentom proporcionalnosti između broja atoma (2:1) i određenog udarnog presjeka (3:1, ali uz jak pozadinski signal) pretpostavljeno je kako signal pri 3.9 eV pripada Ce(4a) poziciji. Neutronska raspršenja također pokazuju interakciju Ce(4a) i Ce(8c) pozicija [1] za koju se vjeruje da uzrokuje temperaturni pomak maksimuma oko 3.9 eV u neutronskom raspršenju.

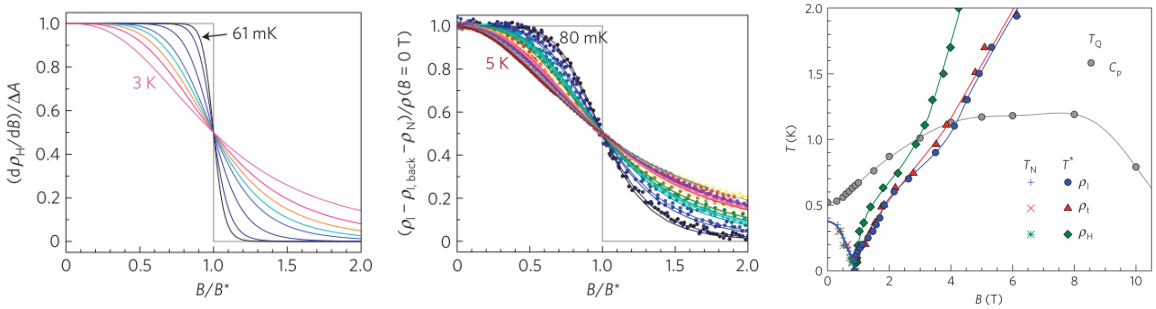
Drugi objavljeni rad (slične metode) odbacuje signal pri 0.3 meV, vjerujući da se Ce(8c) signal pojavljuje pri nešto nižim energijama i pokazuje ovisnost o vektoru raspršenja Q (kvazi-elastično magnetsko raspršenje). Signal je uočen pri 0.25 eV te ne pokazuje promjene intenziteta za [H H 2H] i [H H 4H] valne vektore što odgovara periodičnosti Ce(8c) pozicija. Magnetski aktivna pozicija odgovorna za AFQ red stoga mora biti Ce(8c). Posljedično, ona posjeduje Γ_8 osnovno stanje jer Γ_7 ne podržava kvadrupolno uređenje. Interpretacije rezultata u okviru CEF cijepanja [1] stoga govore u prilog tome kako je osnovno stanje Ce(4a) (Ce(8c)) pozicije Γ_7 (Γ_8).



(a) (b)

Slika 2.13: (a) Neutronsko raspršenje pokazuje dva maksimuma koja su pripisana Ce(8c) poziciji (0.3 eV) te Ce(4a) (3.9 eV). Signal pri 3.9 eV pokazuje mali pomak s temperaturom. Iz [1]. (b) Usporedba intenziteta signala kvazi-elastičnog neutronskog raspršenja (0.25 eV) za različite [HHL] vektore potvrđuje da periodičnost uređenja odgovara Ce(8c) poziciji. Iz [2].

Naposljetku, mjerenja magnetotransportnih svojstava [3] upućuju na lokalno kritičnu KKT-a pri antiferomagnetskom prijelazu za $Ce_3Pd_{20}Si_6$. Mjerene veličine upućuju na Kondov raspad popraćen s očekivanim skokom u Hallovoj otpornosti 2.6 i magnetootpornosti. Pritom B-T fazni dijagram za CPS dobiven magnetotransportnim mjerenjima pokazuje velike sličnosti s onim magnetizacije [43].

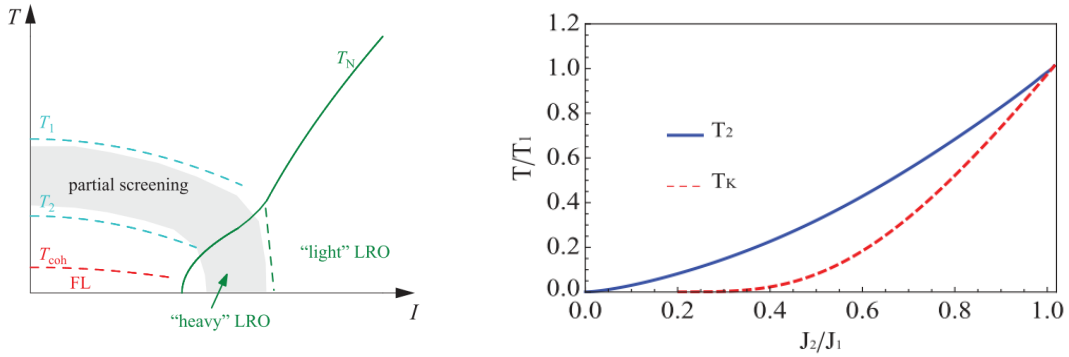


(a) (b) (c)

Slika 2.14: (a) Promjena Hallove otpornosti s primijenjenim magnetskim poljem B; polje je normalizirano s kritičnim poljem B^*, a promjena s karakterističnom visinom stepenice ΔA; (b) slično ponašanje longitudinalne magnetootpornosti nakon oduzimanja pozadinskog signala, normalizirano na vrijednost pri nultom polju. U oba slučaja sive linije pokazuju ekstrapolirano ponašanje pri apsolutnoj nuli. (c) Ekstrapoliran B^* i T^* vrijednosti ocrtavaju linije antiferomagnetskog prijelaza i granice energetskih skala Kondovog zasjenjenja. Preuzeto iz [3].

Teorijski pristup A. Benlarge i ostalih [39] opisuje CPS kroz interakciju dva podsustava, svaki sa svojom Kondovom temperaturom (T_K) i karakterističnom energetskom skalom (T^*). Proučavani su samo efekti Kondovog zasjenjenja i posljedičnog

ponašanja u skladu s modelom Fermijeve tekućine, ne uvodeći RKKY interakciju i ulazeći u kvantno kritični režim. Rezultati pokazuju kako popunjavanje vodljive vrpce $n_c > 1/2$ postavlja sustav u stanje gdje se Kondovi efekti nadmeću te se mala razlika u konstantama izmjene (J_1, J_2) odražava u velikim razlikama u Kondovim temperaturama (T_1, T_2). U tom slučaju popunjavanje n_c i omjeri T_2/T_1 i J_2/J_1 definiraju Kondovu temperaturu T_K cijelog sustava.



(a) (b)

Slika 2.15: (a) Shematski prikaz (Doniachovog) faznog dijagrama za sustav s dva lokalizirana momenta u jediničnoj ćeliji. Uočavamo dvije različite Kondove temperature (T_1, T_2), te temperaturu koherencije (T_{coh}) ispod koje se cijeli sustav može promatrati u okviru modela Fermijeve tekućine; parametar I predstavlja jakost sprege između istovrsnih momenata. S druge strane antiferomagneskog prijelaza pretpostavlja se postojanje "teškog" i "lakog" dugodosežnog uređenja (LRO). Teorijsko razmatranje fokusira se na područja malog parametra I tj. u potpunosti zanemaruje dugodosežne (RKKY) interakcije; (b) Teorijski model ponašanja temperaturnih skala $T_2(J_2)$ tj. T_K pri popunjenosti vodljive vrpce $n_c = 0.9$. Slike preuzete iz [39].

2.5 Otvorena pitanja

Istraživanja kompleksnih sustava s dva neekvivalentna magnetska momenta su tek u začeću zbog brojnih eksperimentalnih ograničenja prilikom pristupanja KKT-u. Postavljanje i verifikacija teorijskih modela zahtjeva mnoštvo eksperimentalnih podataka zbog same kompleksnosti sustava s jakim elektronskim korelacijama. Sumjerljivost energije termičkog gibanja s energijama mnogih magnetskih i električnih interakcija otvaraju put ka mnogim, još neistraženim, fazama. Mnogo je otvorenih pitanja u istraživanju sustava teških fermiona, primjerice [17]:

- Sve do sada opažene kvantne kritične točke su SDW ili lokalno kritičnog tipa, no u sustavima s neekvivalentnim momentima otvara se i pitanje postojanja drugih, još neotkrivenih, tipova.

- Dok je kod SDW tipa dovoljno promatrati parametar magnetskog uređenja u okviru Landauove teorije, teorijski model faznih prijelaza, temeljen na teoriji polja, još nije u potpunosti definiran za lokalno kritičnu KKT popraćenu Kondovim raspadom.

- Supravodljivo stanje najčešće je uočeno u okolini SDW tipa KKT-a pa se i popratna teorijska objašnjenja oslanjaju na svojstva vala gustoće spina. Može li se supravodljivo stanje uspostaviti i u okolini lokalno kritične KKT i, ako da, koje bi teorijski model opravdao taj fenomen?

- Mogu li se rezultati dobiveni proučavanjem sustava teških fermiona primijeniti i na ostale jako korelirane elektronske sustave?

Također, postoji još mnoštvo pitanja specifičnih uz proučavani (CPS) sustav. Postojanje dva neekvivalentna atoma cerija nudi bogatstvo faza čija magnetski aktivna mjesta i parametre uređenja tek treba utvrditi. Neke od nepoznanice u CPS sustavu su:

- Kakva je magnetska struktura Néelovog reda u CPS-u

- Kako lokalna metoda, primjerice NMR/NQR, vidi KKT u CPS-u (SDW ili lokalno kritični tip)

- Kakva se priroda pobuđenja u okolini KKT-a CPS-a?

- Može li se tlakom utjecati na komunikaciju Ce(4a) i Ce(8c) pozicija?

Nuklearna kvadrupolna rezonancija predstavlja izrazito osjetljivu lokalnu probu koja nam može nam dati vrijedne informacije o magnetskim i orbitalnim uređenjima lokaliziranih magnetskih momenata, pružajući tako uvid u zanimljivu fiziku nadmetajućih Kondovih interakcija i odgovor na ova i još mnoga druga neriješena pitanja.

3 Nuklearne spinske rezonancije

Tehnike nuklearnih spinskih rezonancija zasnovane su na promatranju interakcije mnoštva atomskih jezgara s vanjskim magnetskim poljem, kristalnim električnim poljem te njihove međusobne interakcije. Izmjerene vrijednosti pritom su određene lokalnim magnetskim i električnim poljima u okolini same jezgre stoga tehnike nuklearnih spinskih rezonancija nazivamo lokalnim probama. Kada prevladavajući doprinos spinskom Hamiltonijanu dolazi od kristalnog električnog polja radi se o nuklearnoj kvadrupolnoj rezonanciji (NQR) dok u slučaju primjene vanjskog magnetskog polja govorimo o nuklearnoj magnetskoj (NMR) rezonanciji.

U nuklearnoj magnetskoj rezonanciji čvrstog stanja načelno nije moguće u potpunosti eliminirati doprinos kristalnog električnog polja, no on nam može dati vrlo važne informacije o elektronskoj strukturi sustava.

3.1 Zeemanov Hamiltonijan

Atomske jezgre koje posjeduju spin ($\boldsymbol{I} \neq 0$) u magnetskom polju pokazuju ponašanje ekvivalentno onome magnetskog dipola pri čemu je dipolni moment promatrane jezgre proporcionalan njenom spinu $\boldsymbol{\mu} = \gamma \boldsymbol{I}$. Faktor proporcionalnosti γ naziva se giromagnetskim omjerom i karakterističan je za svaku jezgru.

Interakciju spina i vanjskog magnetskog polja moguće je vizualizirati u okviru klasične mehanike. Smjestimo li magnetski dipol u magnetsko polje javit će se moment sile:

$$\tau = \boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{B_0} \tag{3.1}$$

te potencijalna energija:

$$E = \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B_0}. \tag{3.2}$$

Kako je spin u klasičnoj interpretaciji moguće poistovjetiti s kutnom količinom gibanja ($\boldsymbol{L} \equiv \boldsymbol{I}$) vrijedi:

$$\tau = \frac{d\boldsymbol{I}}{dt} = \frac{1}{\gamma}\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{B_0} \tag{3.3}$$

Sloboda odabira koordinatnog sustava omogućava nam da definiramo z-os kao smjer vanjskog magnetskog polja $\boldsymbol{B_0} = (0, 0, B_0)$ i početnu orijentaciju spina kao $\boldsymbol{\mu} = |\boldsymbol{\mu}|(\sin\alpha, 0, \cos\alpha)$. Rješenja jednadžbe (3.3) daju vremenski ovisne projekcije mag-

netskog momenta u x i y smjeru:

$$\begin{aligned} \mu_x &= |\boldsymbol{\mu}| \sin\alpha \cos\omega_{\mathrm{L}} t, \\ \mu_y &= |\boldsymbol{\mu}| \sin\alpha \sin\omega_{\mathrm{L}} t, \\ \mu_z &= |\boldsymbol{\mu}| \cos\alpha. \end{aligned} \tag{3.4}$$

Ova pojava naziva se Larmorovom precesijom uz karakterističnu frekvenciju $\omega_{\mathrm{L}} = \gamma B_z$. Potencijalna energija magnetskog dipola ovisit će samo o projekciji u z smjeru ($\propto \cos\alpha$) i neće biti vremenski ovisna.

Kvantnomehanički opis dan je tzv. Zeemanovim Hamiltonijanom koji u općenitom obliku izgleda:

$$\mathcal{H}_z = -\gamma\, \boldsymbol{I} \cdot \boldsymbol{B_0}, \tag{3.5}$$

dok se uz slobodu odabira koordinatnih osi svodi na:

$$\mathcal{H}_z = -\omega_{\mathrm{L}} \hat{I}_z, \tag{3.6}$$

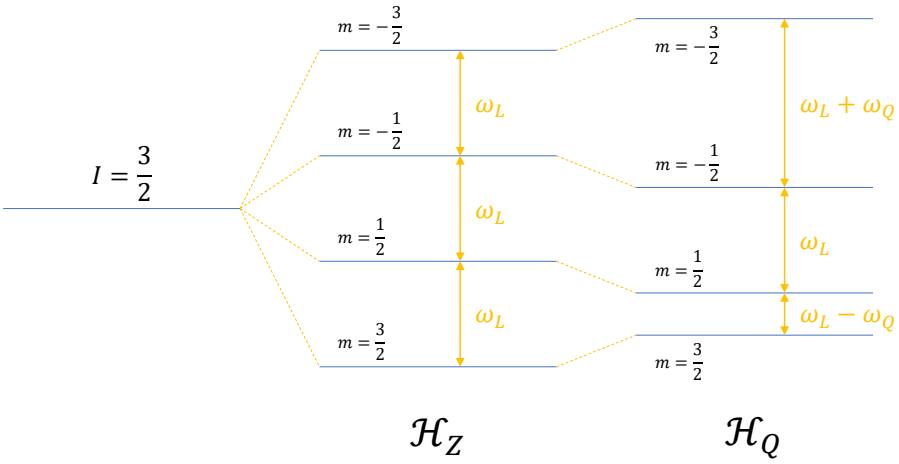
gdje je $\omega_{\mathrm{L}} = \gamma B_0$ gore definirana Larmorova frekvencija, a $\hat{I}_z$ kvantnomehanički operator projekcije spina $\boldsymbol{I}$.

Vanjsko magnetsko polje stoga otklanja degeneraciju među spinskim stanjima i otvara $N = 2I + 1$ novu energijsku razinu. Rješavajući vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu za Zeemanov Hamiltonijan dobivamo:

$$|\psi(t)\rangle = e^{i\omega_{\mathrm{L}} t I_z} \, |\psi(0)\rangle \,, \tag{3.7}$$

odnosno "kvantni zapis" Larmorove precesije oko osi z.

Ova činjenica, da magnetsko poje u $\boldsymbol{\alpha} = (x, y, z)$ smjeru "rotira" projekciju spina oko $\boldsymbol{\alpha}$ osi za kut $\theta = \omega_{\mathrm{L}} t$, koristi se i za dobivanje signala tj. snimanje NMR/NQR spektara.



Slika 3.1: Vanjsko magnetsko polje otklanja degeneraciju spinskih stanja otvarajući N ekvidistantnih energetskih nivoa; kvadrupolno cijepanje dodatno utječe spektar spinskih stanja

3.2 Hamiltonijan kvadrupolne interakcije

Interakciju jezgre s lokalnim električnim poljem također možemo klasično opisati promatrajući jezgru kao oblak naboja gustoće $\varrho(\boldsymbol{r})$. Energija ovakve interakcije dana je s:

$$U \overset{\text{def}}{=} \int \varrho(\boldsymbol{r}) V(\boldsymbol{r}) d\tau. \tag{3.8}$$

Ishodište koordinatnog sustava primjereno je postaviti u središte promatrane jezgre te napraviti Taylorov razvoj potencijala:

$$U = V(0) \int \varrho(\boldsymbol{r}) d\tau + \sum_{\alpha} V_{\alpha} \int x_{\alpha} \varrho(\boldsymbol{r}) d\tau + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} \int x_{\alpha} x_{\beta} \varrho(\boldsymbol{r}) d\tau + \ldots, \tag{3.9}$$

gdje su x_α $\{\alpha = 1, 2, 3\}$ generalizirane oznake za koordinatne osi (x, y, z) i

$$V_{\alpha} \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}} \right)_{\boldsymbol{r}=0}, \quad V_{\alpha\beta} \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right)_{\boldsymbol{r}=0}. \tag{3.10}$$

Monopolni član razvoja predstavlja interakciju ukupnog (pozitivnog) naboja jezgre s potencijalom kristalnog polja. Ovaj član je konstantan i prostorno neovisan te nema ulogu u opisu interakcija. Drugi, dipolni član, opisuje međudjelovanje električnog polja ($E\hat{\boldsymbol{\alpha}} \equiv V_\alpha$) s dipolnim momentom jezgre. Kako je kristalna struktura uvjetovana upravo mjestima elektrostatske ravnoteže, električno polje tu mora iščezavati.

Također, iz simetrija u nuklearnoj fizici poznato je da atomska jezgra u osnovnom stanju ne posjeduje neparne električne polove. Treći član sadrži gradijent električnog polja $V_{\alpha\beta}$ (eng. EFG - Electric Field Gradient). Ako jezgra posjeduje kvadrupolno izobličenje upravo ovaj član predstavlja najniži član razvoja koji opisuje interakciju jezgre s lokalnim električnim poljem kristala.

Gradijenti električnog polja čine tenzor reda 2 koji se uvijek može dijagonalizirati. Prigodnim setom rotacija koordinatnog sustava moguće je pronaći koordinatne osi tako da vrijedi:

$$V_{\alpha\beta} = 0 \quad \text{ako je} \quad \alpha \neq \beta. \tag{3.11}$$

Izuzevši točkasti naboj jezgre, u okolini vrijedi Laplaceova jednadžba ($\nabla^2 V = 0$) iz čega slijedi:

$$\sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} = 0 \tag{3.12}$$

Za nastavak razmatranja pritom je pogodno definirati kvadrupolni moment jezgre $Q_{\alpha\beta}$ kao:

$$Q_{\alpha\beta} = \int \left(3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2\right) \varrho(\boldsymbol{r}) d\tau. \tag{3.13}$$

Kvadrupolni član interakcije tada izgleda

$$U^{(2)} = \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta} \left(V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} + V_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} \int r^2 \varrho(\boldsymbol{r}) d\tau \right), \tag{3.14}$$

gdje je drugi član dijagonalan stoga propada zbog Laplaceove jednadžbe.

$$U^{(2)} = \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} \tag{3.15}$$

Kvantnomehanički opis interakcije uvodi se zamjenom klasičnih varijabli s pripadnim kvantnomehaničkim operatorima $\boldsymbol{r} \to \hat{\boldsymbol{r}}, \varrho(\boldsymbol{r}) \to \hat{\varrho}(\boldsymbol{r}), , ...$ Kvadrupolni moment tada se svodi na operator koji isključivo djeluje na valne funkcije protona u jezgri:

$$\hat{Q}_{\alpha\beta} = e \sum_{protoni} \left(3\hat{x}_{\alpha k} \hat{x}_{\beta k} - \delta_{\alpha\beta} \hat{r}_k^2\right) \tag{3.16}$$

Veći broj protona čini ovakav jednočestični opis nepraktičnim. Jezgra se najčešće opisuje valnom funkcijom sustava čestica zadanom s nekoliko parametara iz kojih se često izdvaja spin ($\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}$). Koristeći komutacijske relacije operatora angularnog

momenta i koordinata te primjenom Wigner-Eckartovog teorema moguće je pokazati da vrijedi:

$$\langle \xi Im|\hat{Q}_{\alpha\beta}|\xi Im'\rangle = C\,\langle Im|\frac{3}{2}\big(\hat{I}_\alpha\hat{I}_\beta + \hat{I}_\beta\hat{I}_\alpha\big) - \delta_{\alpha\beta}\hat{I}^2|Im'\rangle \tag{3.17}$$

gdje su svi nerelevantni parametri valne funkcije "pospremljeni" u parametar ξ. Izdvajanjem matričnog elementa relevantnog za interakciju, dobivena je konstanta C svojstvena za svaku jezgru:

$$C = \frac{eQ}{I\big(2I-1\big)}. \tag{3.18}$$

Hamiltonijan kvadrupolne interakcije općenito je zadan s:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{6I\big(2I-1\big)}\sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta}\left[\frac{3}{2}\big(\hat{I}_\alpha\hat{I}_\beta + \hat{I}_\beta\hat{I}_\alpha\big) - \delta_{\alpha\beta}\hat{I}^2\right], \tag{3.19}$$

te se sustavu u kojem je EFG dijagonalan ($V_{\alpha\beta} = 0, \alpha \neq \beta$) svodi na:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2qQ}{4I\big(2I-1\big)}\Big[\big(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2\big) + \eta\big(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2\big)\Big] \tag{3.20}$$

gdje su uvedene supstitucije $V_{zz} = eq$ i $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$.

Kvadrupolna interakcija u potpunosti je opisana iznosom najveće komponente EFG-a (V_{zz}) te parametrom asimetrije η ($0 < \eta < 1$).

Interakcija s jezgrom spina $J = \frac{5}{2}$

Hamiltonijan kvadrupolne interakcije moguće je napisati pomoću operatora podizanja i spuštanja projekcije spina (I_+, I_-):

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2qQ}{4I\big(2I-1\big)}\Big[\big(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2\big) + \frac{\eta}{2}\big(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2\big)\Big] \tag{3.21}$$

U aksijalno simetričnom gradijentu električnog polja ($\eta = 0$) Hamiltonijan je dijagonalan u bazi operatora I_z, dok je u općenitom slučaju potrebno izračunati sljedeće nedijagonalne elemente:

$$\langle m|\hat{I}_\pm^2|n\rangle = \delta_{m,n\pm2}\sqrt{(I(I+1) - mn)(I(I+1) - m(n+1))} \tag{3.22}$$

Kako proučavana jezgra ^{105}Pd posjeduje spin $I = 5/2$ detaljnije ćemo se posvetiti upravo tom slučaju. Kvadrupolni Hamiltonijan jezgre spina $I = \frac{5}{2}$ je zadan 6×6 matricom:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{h\nu_Q}{3} \begin{pmatrix} 5 & 0 & \gamma_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & \gamma_2 & 0 & 0 \\ \gamma_1 & 0 & -4 & 0 & \gamma_2 & 0 \\ 0 & \gamma_2 & 0 & -4 & 0 & \gamma_1 \\ 0 & 0 & \gamma_2 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma_1 & 0 & 5 \end{pmatrix}, \quad \text{gdje je} \quad \begin{matrix} \gamma_1 = \eta\sqrt{5/2} \\ \gamma_2 = \eta\sqrt{9/2} \end{matrix}, \tag{3.23}$$

gdje je

$$\nu_Q = \frac{3e^2qQ}{2I\big(2I-1\big)h} = \frac{3e^2qQ}{20h}. \tag{3.24}$$

Karakteristična jednadžba je dana kubnom jednadžbom

$$\big[x^3 - 21\big(1+\eta^2/3\big)x - 20(1-\eta^2)\big]^2 = 0, \quad \text{gdje je} \quad x = \frac{3E}{h\nu_Q}, \tag{3.25}$$

gdje se odmah može primijetiti da su energetski nivoi dvostruko degenerirani. Kubnu jednadžbu moguće je analitički riješiti zamjenom $x = r\cos\phi$. Dobivamo frekvencije kvadrupolnih prijelaza:

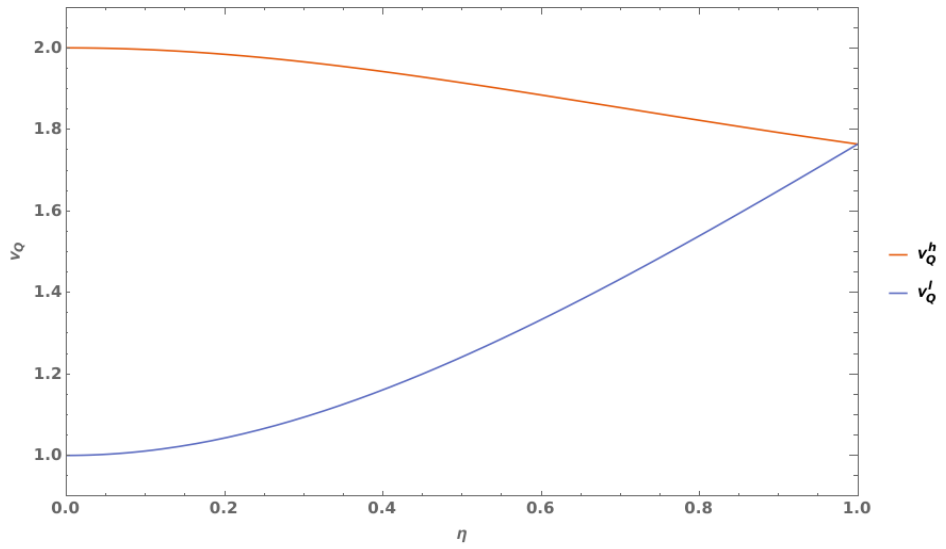
$$\nu_Q^h = \nu_Q r\bigg(\cos\left(\phi/3\right) - \frac{1}{\sqrt{3}}\sin\left(\phi/3\right)\bigg), \tag{3.26}$$

$$\nu_Q^l = \frac{2\nu_Q r}{\sqrt{3}}\sin\left(\phi/3\right) \tag{3.27}$$

gdje je (r,ϕ) parametrizacija zadana s:

$$r = \sqrt{7\big(1+\eta^2/3\big)}, \quad \phi = \arccos\Big(10\frac{1-\eta^2}{r^3}\Big). \tag{3.28}$$

Dakle, frekvencije kvadrupolnih prijelaza ovise o parametru η tj. simetriji lokalnog električnog polja:



Slika 3.2: Ovisnost signala o parametru asimetrije η. Za $\eta = 0$ vrijedi $\nu_Q^h = 2\nu_Q^l$ odnosno signali u spektru se stapaju za $\eta = 1$.

3.3 *Doprinosi gradijentu električnog polja*

Matematička karakterizacija kvadrupolnog Hamiltonijana parametrima ν_Q i η prikriva mnoštvo različitih doprinosa gradijentima električnog polja $V_{\alpha\beta}$. Teorijska analiza EFG-a pokazuje da se, uz sveprisutan doprinos rešetke iona, ne smije zanemariti doprinos hibridizacije vanjskih elektronskih orbitala koja uzrokuje preraspodjelu lokalne gustoće naboja [46] [47].

Prvo valja razmotriti direktan doprinos rešetke iona koji se, poznavajući kristalnu strukturu, najlakše može izračunati u aproksimaciji točkastih naboja:

$$V_{\alpha\alpha}^{\text{reš.}} = \sum_i q_i \frac{3R_{\alpha i}^2 - |\boldsymbol{R_i}|^2}{|\boldsymbol{R_i}|^5}. \tag{3.29}$$

Sumacija pritom ide po svim čvorovima rešetke $\boldsymbol{R_i}$ koristeći efektivne vrijednosti naboja q_i dok se ne postigne konvergencija na zadanu preciznost. Brzina konvergencije značajno ovisi o odabranom načinu sumiranja (Evjenova metoda).

Nepotpune elektronske orbitale također doprinose lokalnom gradijentu električnog polja. Kako se ovaj efekt javlja neovisno o doprinosu ionske rešetke također govorimo o direktnom doprinosu:

$$V_{\alpha\alpha}^{\text{lok.}} = 2en_{nlk}C_{\alpha\alpha}^{l\kappa}\left\langle \frac{1}{\hat{r}^3} \right\rangle_{nl}, \tag{3.30}$$

pri čemu je $n_{nl\kappa}$ prosječan broj šupljina u orbitali zadanoj kvantnim brojevima n, l i

κ. Ostali parametri su očekivana vrijednost operatora $1/\hat{r}^3$ te parametar asimetrije radijalnog elektronskog dijela valne funkcije zadan kao:

$$C_{\alpha\alpha}^{l\kappa} = 4\pi \int d\Omega f_{l\kappa}^2(\Omega) f_{p\alpha}^2(\Omega) - 1. \tag{3.31}$$

Parametri $C_{\alpha\alpha}^{l\kappa}$ tablični su podaci stoga su važne informacije koje proizlaze iz ovog doprinosa okupacijski brojevi za pojedine orbitale.

Osim direktnih doprinosa efekti polarizacije elektronskih orbitala utječu na jakost čistih gradijenata električnog polja u području promatrane jezgre. Utjecaj atomskih elektrona najčešće pojačava lokalne gradijente pa se naziva Sternheimerovim odsjenjenjem (antishielding). Efekt odsjenjenja općenito je zadan Sternheimerovim faktorima γ_∞, kada je posljedica doprinosa rešetke iona, odnosno R u slučaju lokalnih izvora. Ukupni EFG tenzor može se izraziti kao:

$$V_{\alpha\alpha} = (1 - \gamma_\infty) V_{\alpha\alpha}^{\text{reš.}} + (1 - R) V_{\alpha\alpha}^{\text{lok.}}. \tag{3.32}$$

Tipične vrijednosti faktora γ_∞ za većinu iona su u rasponu $10 \leq -\gamma_\infty \leq 80$, no za neke ione poput I^{1-} može biti čak i -400. Za potpuno popunjene orbitale faktor se dobiva primjenom računa smetnje na osnovna stanja, dok šupljine i hibridizacija elektronskih orbitalama unose korekcije $\delta\gamma_{\alpha\alpha}$ pri čemu Sternheimerov faktor postaje tenzor. Hibridizacija elektronskih orbitala može biti rezultat cijepanja kristalnim električnim poljem ili pak postojanja nabojnog uređenja.

Polarizacija uzrokovana lokalnim izvorima gradijenata električnog polja, poput nepopunjenih nesferičnih atomskih orbitala, posjeduje mnogo slabiji utjecaj, uz Sternheimerov faktor $-0.2 \leq R \leq 0.2$.

3.4 Potpuni spinski Hamiltonijan

Poznavajući različite doprinose gradijentima električnog polja, možemo se zapitati kakav utjecaj elektronske orbitale imaju na vanjsko magnetsko polje. Iako različiti doprinosi magnetskoj interakciji imaju mnogo slabiji relativan utjecaj ($10^{-3} - 10^{-5}$ [48] u odnosu na čistu Zeemanovu interakciju), posljedice su itekako mjerljive.

Zasjenjenje vanjskog magnetskog polja atomskim elektronima utječe na Larmorovu frekvenciju tj. mijenja spektar uzorka pa se naziva kemijskim pomakom (σ). U

metalima sličan utjecaj ima hiperfina interakcija sa spinom vodljivih elektrona (Knightov pomak). Ukupan spinski Hamiltonijan tada glasi:

$$\mathcal{H}^{\text{uk.}} = \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} + \mathcal{H}_{\text{Knight}} + \mathcal{H}_{\text{kemijski}} + \mathcal{H}_{\text{kvad.}} = \mathcal{H}_{\text{mag.}} + \mathcal{H}_{\text{kvad.}} \tag{3.33}$$

Magnetski i kvadrupolni doprinos u općenitom slučaju nisu separabilni. Mali kvadrupolni doprinos otklanja degeneraciju $n = 2I + 1$ energijskih razina Zeemanovog Hamiltonijana te rezultira spektrom $2I$ ekvidistantnih linija odvojenih za parametar kvadrupolnog cijepanja. Također, postojanje definiranog smjera vanjskog magnetskog polja $\boldsymbol{B_0}$ onemogućava slobodu izbora koordinatnih osi i narušava simetriju kvadrupolnog Hamiltonijana (3.23). Uobičajeni pristup ovom problemu uključuje zapisivanje sustava u bazi kvadrupolnog Hamiltonijana (parametrizacija kutevima (θ, ϕ)) te numeričku dijagonalizaciju. Iznimno, u slučaju malih magnetskih polja ili malih kvadrupolnih doprinosa može se pristupiti rješavanju problema perturbativno.

3.5 Induciranje prijelaza i dobivanje signala

Ravnotežno stanje

Ravnotežno stanje spinskog sustava u vanjskom magnetskom polju ili kristalnom električnom polju lako se dobiva dijagonalizacijom Hamiltonijana magnetske (3.6) odnosno kvadrupolne (3.23) interakcije. Lako je pritom primijetiti da stanja različite projekcije spina posjeduju različite energije. Ako se sustav nalazi u termodinamičkoj ravnoteži na temperaturi T očekujemo kako će populacije spinova po projekcijama biti u skladu s Boltzmannovom raspodjelom:

$$\frac{n_\uparrow}{n_\downarrow} = e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} = e^{\frac{\gamma B_0}{k_B T}}. \tag{3.34}$$

Ovo vrijedi u širokom rasponu temperatura tj. frekvencija jer, primjerice, tipična NMR frekvencija od 100 MHz odgovara temperaturi od $T = 5$ mK. Cilj NMR/NQR eksperimenta jest laboratorijski uzrokovati neravnotežno stanje te mjeriti posljedice relaksacije sustava u termodinamičku ravnotežu.

Valja još napomenuti kako je razlika u populacijama pri sobnoj temperaturi često manja od 0.1%, no snižavanjem temperature i podizanjem jačine magnetskog polja njeno povećanje često znači i jači signal.

Primjena radiofrekventnog impulsa

Prethodna razmatranja Zeemanovog Hamiltonijana sugeriraju induciranje prijelaza između svojstvenih stanja operatora $\hat{I}_z$ koristeći magnetsko polje okomito na $\hat{z}$ smjer vanjskog magnetskog polja. Međutim, u sustavu spina koji precesira Larmorovom frekvencijom ω_{L} polje koje je konstantno u laboratorijskom sustavu rotira kutnom brzinom ω_{L} u suprotnom smjeru. Logično bi stoga bilo ponašanje spina promatrati u neinercijalnom rotirajućem sustavu. Za općenitu frekvenciju rotirajućeg sustava ω_R Zeemanov Hamiltonijan poprima oblik:

$$\mathcal{H}_{\mathrm{z,R}} = -(\omega_{\mathrm{L}} - \omega_{\mathrm{R}})\hat{I}_{\mathrm{z,R}} = \Delta\omega\hat{I}_{\mathrm{z}} \qquad (\hat{I}_{\mathrm{z,R}} \equiv \hat{I}_{\mathrm{z}}) \tag{3.35}$$

Zanimljivo je primijetiti kako u rotirajućem sustavu spin "ne vidi" vanjsko polje u slučaju $\omega_{\mathrm{R}} = \omega_{\mathrm{L}}$.

Razmotrimo utjecaj linearno polariziranog radiofrekventnog impulsa frekvencije ω_I na precesirajući spin. Magnetsku komponentu elektromagnetskog vala moguće je zapisati kao superpoziciju dvaju kružnih polarizacija koje rotiraju u suprotnim smjerovima:

$$\boldsymbol{B}_{\mathrm{I}}(t) = \frac{1}{2}B_{\mathrm{I}}\big(\hat{x}\ cos\ \omega_{\mathrm{I}}t + \hat{y}\ sin\ \omega_{\mathrm{I}}t\big) + \frac{1}{2}B_{\mathrm{I}}\big(\hat{x}\ cos\ \omega_{\mathrm{I}}t - \hat{y}\ sin\ \omega_{\mathrm{I}}t\big) \tag{3.36}$$

U rotirajućem sustavu dio Hamiltonijana magnetske interakcije u blizini rezonancije ($\omega_{\mathrm{I}} \approx \omega_{\mathrm{L}}$) iznosi:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\mathrm{z,R}} &= \gamma\boldsymbol{I}\cdot(\boldsymbol{B_0} + \boldsymbol{B}_{\mathrm{I}}) \\ &= \Delta\omega\hat{I}_{\mathrm{z}} + \omega_{\mathrm{x,y}}\big[\hat{I}_{\mathrm{x,R}}\ cos\ (\omega_{\mathrm{I}} - \omega_{\mathrm{R}})t + \hat{I}_{\mathrm{y,R}}\ sin\ (\omega_{\mathrm{I}} - \omega_{\mathrm{R}})t\big],\end{aligned} \tag{3.37}$$

koji se u rezonanciji $\omega_{\mathrm{I}} = \omega_{\mathrm{L}}(= \omega_{\mathrm{R}})$ svodi na rotaciju oko x osi za kut $\theta = \omega_{\mathrm{x}}t$:

$$\mathcal{H}_{\mathrm{z,R}} = \omega_{\mathrm{x}}\hat{I}_{\mathrm{x,R}} \quad \rightarrow \quad |\psi(t)\rangle_{\mathrm{R}} = e^{i\omega_{\mathrm{x}}tI_{\mathrm{x,R}}}\,|\psi(0)\rangle_{\mathrm{R}}\,. \tag{3.38}$$

Nakon primjene radiofrekventnog impulsa tj. rotacijom projekcije spina u $x-y$ očekivana vrijednost magnetskog momenta u laboratorijskom sustavu iznosi:

$$\langle\mu_x(t)\rangle = \gamma\,\langle\psi(t)|\hat{I}_{\mathrm{x}}|\psi(t)\rangle\,, \tag{3.39}$$

čija vremenska ovisnost, sadržana u $|\psi(t)\rangle$, otkriva upravo Larmorovu frekvenciju promatrane jezgre.

Očekivana vrijednost magnetskog momenta direktno je povezana s induciranom elektromotornom silom koja je posljedica vremenski promjenjive magnetizacije ansambla $N \sim 10^{20}$ spinova uzorku:

$$V_{\mathrm{x}} = \frac{dM_{\mathrm{x}}}{dt} = \frac{Nd\langle\mu_{\mathrm{x}}\rangle}{dt} \tag{3.40}$$

Ipak, ovdje valja napomenuti da za kvalitetan signal spinovi moraju precesirati koherentno. Dekoherenciju koja nastupa zbog različitih Larmorovih frekvencija u sustavu najčešće uzrokuju različite spinske interakcije i nehomogenost materijala.

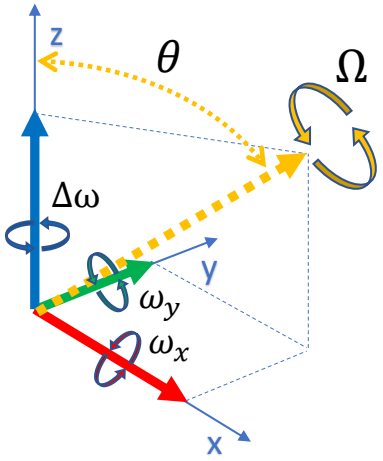
Možemo se još zapitati zašto je bilo opravdano izbaciti brzooscilirajući dio Hamiltonijana magnetske interakcije (3.37), odnosno, što se događa kada je frekvencija pobudnog impulsa daleko od rezonancije ($\omega_{\mathrm{I}} \neq \omega_{\mathrm{L}}$). Rotaciju oko sve tri koordinatne osi tada možemo reparametrizirati kao rotaciju frekvencijom:

$$\Omega = \sqrt{\Delta\omega^2 + \omega_{\mathrm{x,y}}^2} \tag{3.41}$$

oko osi $\boldsymbol{\alpha}$ koja zatvara kut:

$$\tan\theta = \frac{\omega_{\mathrm{x,y}}}{\Delta\omega} \tag{3.42}$$

sa osi z laboratorijskog sustava. Daleko od rezonancije osi $\boldsymbol{\alpha}$ i z se poklapaju pa radiofrekventni impuls ne utječe značajno na stanje sustava. U rezonanciji je, primjećujemo, rotacija u potpunosti oko x osi.



Slika 3.3: Skica reparametrizacije rotacija: magnitude vektora proporcionalne su kutnoj brzini rotacije. Sumiranje rotacija općenito nije komutativno; komutativnost vrijedi samo pri zbrajanju infinitezimalnih rotacija tj. brzina rotacija koje se odvijaju istovremeno.

Karakteristični impulsi

Neka se na početku spin ($\boldsymbol{I} = 1/2$) nalazi u svojstvenom stanju operatora $\hat{I}_\mathrm{z}$:

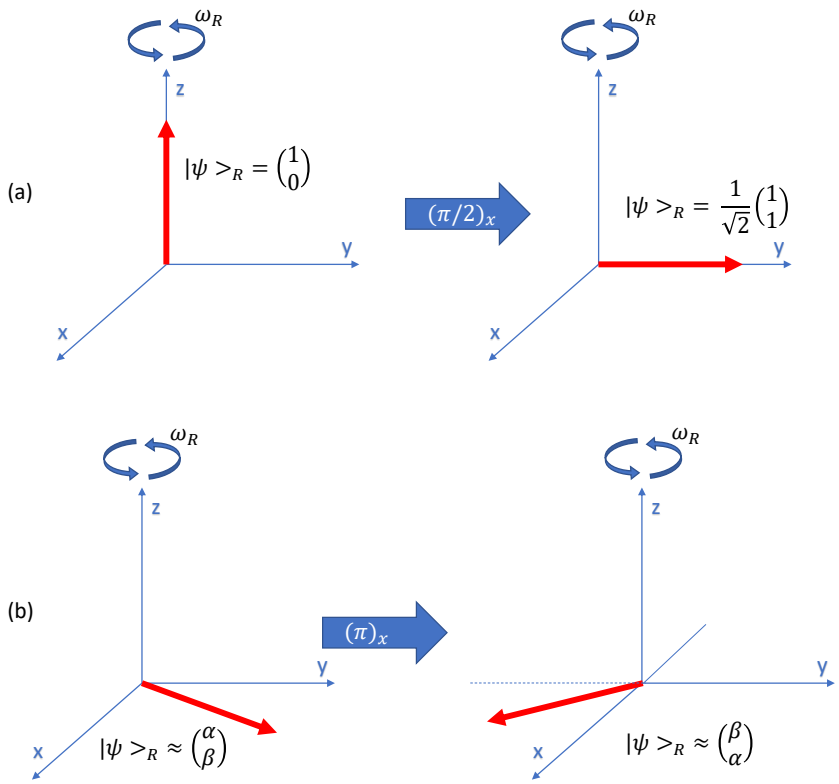
$$|\psi(0)\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \tag{3.43}$$

tada jednadžba evolucije uz primjenu radiofrekventnog impulsa ima oblik:

$$R_\mathrm{x}(\omega_\mathrm{x} t)\,|\psi\rangle \equiv |\psi(\omega_\mathrm{x} t\rangle \begin{pmatrix} \cos\ \omega_\mathrm{x} t/2 & i \sin\ \omega_\mathrm{x} t/2 \\ i \sin\ \omega_\mathrm{x} t/2 & \cos\ \omega_\mathrm{x} t/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{3.44}$$

Definiramo dva karakteristična impulsa:

- $(\boldsymbol{\pi/2})_\mathrm{x}$ impuls - rotira projekciju spina za $\theta = 90°$ odnosno spušta spin u $x - y$ ravninu u laboratorijskom sustavu; očekivani magnetski moment u $\hat{z}$ smjeru iščezava $\rightarrow |\psi(\pi/2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\begin{smallmatrix} 1 \\ i \end{smallmatrix}\right)$; $\langle\psi|\hat{I}_\mathrm{z}|\psi\rangle = 0$
- $(\boldsymbol{\pi})_\mathrm{x}$ impuls - zrcali/rotira projekciju spina za $\theta = 180°$; spin se nalazi u $I_\mathrm{z} = -1/2$ svojstvenom stanju $\rightarrow |\psi(\pi)\rangle = -\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ 1 \end{smallmatrix}\right)$



Slika 3.4: Prikaz rotacija u rotirajućem sustavu: (a) primjena $(\boldsymbol{\pi/2})_{\mathrm{x}}$ impulsa na početno stanje projekcije spina u bazi operatora $\hat{I}_{\mathrm{z}}$; (b) primjena $(\boldsymbol{\pi})_{\mathrm{x}}$ na neku proizvoljnu projekciju spina u $x-y$ ravnini; strelica na z osi naznačava smjer Larmorove precesije u laboratorijskom sustavu.

Radiofrekventni impuls, primjećujemo, mijenja projekciju spina u smjeru z osi i tako sustavu predaje/oduzima energiju.

Primjena u nuklearnoj kvadrupolnoj rezonanciji

U nuklearnoj kvadrupolnoj rezonanciji pobuda se također postiže radiofrekventnim elektromagnetskim impulsom. Istina je da se isti rezultat može postići i primjenom vremenski promjenjivog gradijenta električnog polja, no potrebna aparatura nije pogodna za praktičnu primjenu. Pokušaji da se željeni gradijent inducira indirektno, koristeći akustičnu energiju (eng. Nuclear Acoustic Resonance - NAR), također pokazuju značajna praktična ograničenja [49].

Sloboda rotacije koordinatnog sustava i odabira baze u Hamiltonijanu čiste magnetske interakcije nam omogućava jasnu vizualizaciju promjene projekcije promatranog spina. Kvadrupolni Hamiltonijan (3.23) u simetričnom gradijentu električnog polja ($\eta = 0$) može se dijagonalizirati u bazi operatora $\hat{I}_{\mathrm{z}}$ te postupak pobude očito

slijedi prethodno opisanu proceduru. Međutim, može li se u općenitom slučaju, za $\eta \neq 0$ kvadrupolni Hamiltonijan čiji dijagonalni oblik nije a priori poznat, radiofrekventni impuls primijeniti u proizvoljnom smjeru?

Neka je Hamiltonijan radiofrekventne pobude zadan u laboratorijskom sustavu (x', y', z'):

$$\mathcal{H}_{\mathrm{I}} = \gamma B_{\mathrm{I}} \hat{I}_{\mathrm{x}'} \cos\left(\omega_{\mathrm{I}} t + \varphi\right) \tag{3.45}$$

Zapišimo vremenski ovisno rješenje općenitog kvadrupolnog Hamiltonijana u bazi (u_m, ω_n) operatora $\hat{I}_{\mathrm{z}}$:

$$\psi_n = \sum_n b_{n,m} u_m, \tag{3.46}$$

$$\Psi(t) = \sum_n \alpha_n(t)\ \psi e^{i\omega_n t}. \tag{3.47}$$

Rješenje vremenski ovisne Schrödingerove jednadžbe daje vezane diferencijalne jednadžbe za koeficijente $\alpha_n(t)$:

$$\frac{\partial \alpha_j}{\partial t} = \frac{i\gamma B_{\mathrm{I}}}{2} \sum_k \alpha_k \left\langle \psi_j | \hat{I}_{\mathrm{x}'} | \psi_k \right\rangle \left[e^{-i(\omega_k - \omega_j - \omega_{\mathrm{I}})t + i\phi} + e^{-i(\omega_k - \omega_j + \omega_{\mathrm{I}})t - i\phi} \right]. \tag{3.48}$$

Operator projekcije spina u laboratorijskom sustavu $\hat{I}_{\mathrm{x}'}$ moguće je prigodnim setom rotacija izraziti u svojstvenom sustavu kvadrupolnog Hamiltonijana:

$$\hat{I}_{\mathrm{x}'} = c_{\mathrm{x}} \hat{I}_{\mathrm{x}} + c_{\mathrm{y}} \hat{I}_{\mathrm{y}} + c_{\mathrm{z}} \hat{I}_{\mathrm{z}}, \tag{3.49}$$

gdje je $(c_{\mathrm{x}}, c_{\mathrm{y}}, c_{\mathrm{z}})$ set rotacijskih koeficijenata. Proces računanja konstanti $\langle \psi_j | \hat{I}_{\mathrm{x}'} | \psi_k \rangle$ sada je čisto matematički.

Konkretan primjer računa za spin $I = 1/2$, uz odbacivanje brzooscilirajućih eksponenata i pokrate $\Omega = i\gamma B_{\mathrm{I}} \left\langle \psi_j | \hat{I}_{\mathrm{x}'} | \psi_k \right\rangle e^{i\phi}$, $\Delta\omega = \omega_{\mathrm{I}} - (\omega_2 - \omega_1)$ i $\omega_{\text{eff.}} = \sqrt{\Omega^2 + \Delta\omega^2}$ daje rezultat:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_1}{\partial t} &= \frac{i\Omega}{2} a_2 e^{-i\Delta\omega t} \\ \frac{\partial \alpha_2}{\partial t} &= \frac{i\Omega^*}{2} a_1 e^{+i\Delta\omega t}, \end{aligned} \tag{3.50}$$

odnosno

$$\alpha_{1,2}(t) = e^{\pm i\Delta\omega t/2}\Big[\alpha_{1,2}(0)\cos\Big(\frac{\omega_{\text{eff.}}t}{2}\Big) + i\frac{\alpha_{2,1}(0) \mp \Delta\omega\alpha_{1,2}(0)}{\omega_{\text{eff.}}}\sin\Big(\frac{\omega_{\text{eff.}}t}{2}\Big)\Big]. \tag{3.51}$$

Primjećujemo da je u rezonanciji ($\Delta\omega = 0$) efekt radiofrekventnog impulsa ekvivalentan svojevrsnoj rotaciji između spinskih stanja kojima su pridruženi koeficijenti α_1 i α_2. Mjerena vrijednost očekivana je vrijednost magnetskog momenta u laboratorijskom sustavu koja iznosi:

$$\langle\mu_{\text{x}'}\rangle = \gamma\hbar\sum_{j,k}\alpha_j^*\alpha_k\,\langle\psi_j|\hat{I}_{\text{x}'}|\psi_k\rangle\,e^{-i(\omega_k-\omega_j)t}. \tag{3.52}$$

Laboratorijski mjerena veličina je ukupna magnetizacija ansambla spinova koji precesiraju koherentno:

$$V_{\text{x}} = \frac{dM_{\text{x}}}{dt} = \gamma\hbar N\frac{d\Big(\sum_{j,k}\langle\alpha_j^*\alpha_k\rangle\,\langle\psi_j|\hat{I}_{\text{x}'}|\psi_k\rangle\,e^{-i(\omega_k-\omega_j)t}\Big)}{dt} \tag{3.53}$$

Pažljivi čitatelj sigurno će primijetiti da jezgre spina I=1/2 ne posjeduju kvadrupolni moment. Ipak, NQR eksperiment najčešće se izvodi selektivnom pobudom samo jednog prijelaza pa je prethodno razmatranje u okviru "efektivnog spina 1/2" u potpunosti opravdano.

3.6 Spinske relaksacije

Blochove jednadžbe

Dosadašnja teorijska razmatranja fokusirala su se na pobuđivanje spinskog sustava s ciljem određivanja Larmorove frekvencije. Iako nam ta informacija daje vrlo važna saznanja o (statičkoj) okolini promatrane jezgre, ne bi bilo dobro zanemariti karakterizaciju dinamičkog procesa povratka sustava u termodinamičku ravnotežu. Proces relaksacije spinskog sustava zadan je Blochovim jednadžbama:

$$\begin{aligned}\frac{dM_{\text{x,y}}}{dt} &= \gamma(\boldsymbol{M}(t)\times\boldsymbol{B}(t))_{\text{x,y}} - \frac{M_{\text{x}}(t)}{T_2}\\ \frac{dM_{\text{z}}}{dt} &= \gamma(\boldsymbol{M}(t)\times\boldsymbol{B}(t))_{\text{z}} - \frac{M_{\text{z}}(t)-M_{\text{z}}(0)}{T_1}\end{aligned} \tag{3.54}$$

Navedene jednadžbe fenomenološki opisuju ponašanje vektora magnetizacije u vanjskom magnetskom polju. Karakteristična vremena odgovaraju povratku spinskog sustava u ravnotežu tj. svojstvena stanja Hamiltonijana (T_1) odnosno gubljenju koherentnosti precesije spinova u $x-y$ ravnini (T_2).

Spin-spin i spin-rešetka relaksacije

Blochove jednadžbe proces relaksacije opisuju isključivo fenomenološki kroz karakteristična vremena T_1 i T_2, no valja se zapitati što fizikalno utječe na iznose tih konstanti.

Spin-spin interakcija utječe na koherentnost precesije spinova, koja najčešće trne eksponencijalno. Posljedica gubitka koherencije jest slabljenje magnetizacije u $x-y$ ravnini što može imati značajan utjecaj na jačinu mjerenog signala. Brzo gubljenje koherencija može biti rezultat i nehomogenosti magnetskog polja tj. razlike Larmorovih frekvencija ($\Delta\omega$) na različitim pozicijama unutar uzorka. Fenomenološki tada možemo definirati i vrijeme T_2^* kao:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_1} + \Delta\omega. \tag{3.55}$$

Drugoj interakciji koja uključuje vezanje spina i rešetke pridruženo je karakteristično vrijeme T_1. Pobuđeni sustav spinova prilikom relaksacije predaje energiju kristalnoj rešetci te zbog promjene populacija u stanjima $n_\uparrow$ i $n_\downarrow$ mijenja ukupnu magnetizaciju u z smjeru. Relaksacija tj. izmjena energije s rešetkom općenito se može temeljiti na magnetskoj ili kvadrupolnoj interakciji. Ipak, zbog značajno jačeg doprinosa magnetske interakcije modeli spinskih relaksacija kvadrupolnu interakciju (koja se u iznimnim slučajevima može javiti kao dominantan doprinos) zanemaruju ili ju tretiraju kao smetnju [50].

Magnetske relaksacije

Prošireni izvod matrica magnetskih relaksacija moguće je pronaći u Dodatku A. U nastavku je izložena temeljna pretpostavka modela te samo najznačajniji rezultati.

Označimo li s p_m odstupanje populacije s projekcijom spina m od ravnotežnog i dopustimo li sve moguće prijelaze populacije će se mijenjati eksponencijalno u potrazi za termodinamičkom ravnotežom. Dinamika promjene populacija tada je opi-

sana takozvanom *master* jednadžbom:

$$\frac{dp_m}{dt} = \sum_{n=-I}^{I} W_{m,n}\big(p_n - p_m\big). \tag{3.56}$$

Magnetskim relaksacijama nazivamo one relaksacije gdje izborna pravila dopuštaju samo prijelaze koji zadovoljavaju $\Delta m = \pm 1$. Pritom su koeficijenti $W_{m,n}$, koji predstavljaju vjerojatnost prijelaza, zadani Fermijevim zlatnim pravilom:

$$W_{m,n} \propto \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|I_{\pm}|m\rangle|^2 \rho_f, \tag{3.57}$$

Iz zapisa jednadžbe u matričnom obliku:

$$\frac{d\boldsymbol{p}}{dt} = -\boldsymbol{W} \cdot \boldsymbol{p}, \tag{3.58}$$

može se dobiti opće rješenje:

$$\boldsymbol{p(t)} = e^{-\boldsymbol{W}t}\boldsymbol{p(0)}. \tag{3.59}$$

Egzaktno rješenje za spin $I = 1/2$ sugerira kako je dobro definirati karakteristično vrijeme relaksacije T_1 kao dvostruku vrijednost eksponenta W. U slučaju spina $I = 1/2$ vrijeme T_1 predstavlja vrijeme potrebno da se populacija promjeni $1/e$ puta što je uobičajena praksa kod definiranja konstanti kod eksponencijalnih ovisnosti.

Uzimajući u obzir simetriju kvadrupolnog Hamiltonijana mogu se primijeniti dodatne supstitucije i redukcije problema. Konačna matrica magnetskih relaksacija za NQR mjerenja sustava spina $I = 5/2$ je 2×2 što je u skladu s postojanjem samo 2 prijelaza ($\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$, $\pm 3/2 \rightarrow \pm 5/2$):

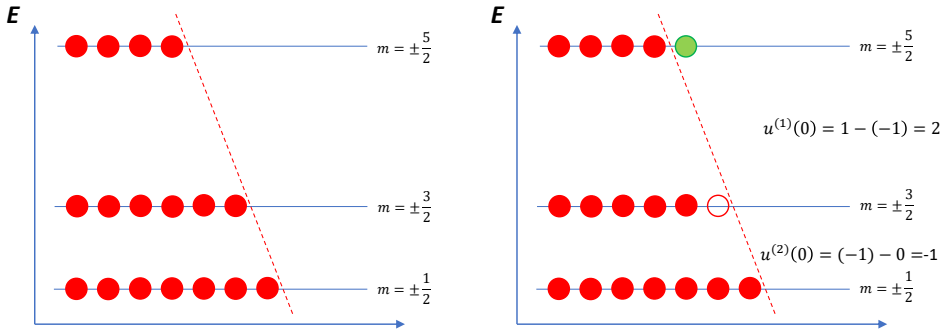
$$\boldsymbol{A} = W \begin{pmatrix} 10 & -8 \\ -5 & 16 \end{pmatrix}. \tag{3.60}$$

Dijagonalizacijom matrice dobivamo konstante prijelaza:

$$\lambda_1 = 6W, \quad \lambda_2 = 20W, \tag{3.61}$$

te svojstvene vektore koji opisuju karakteristične modove relaksacije:

$$\boldsymbol{V} \equiv \begin{pmatrix} \boldsymbol{v_1} & \boldsymbol{v_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 4 \\ 1 & -5 \end{pmatrix}. \tag{3.62}$$



Slika 3.5: Definiranje početnih uvjeta za NQR prijelaz $5/2 \rightarrow 3/2$; početno ravnotežno stanja zadano je Boltzmannovom raspodjelom (3.34) koja se može aproksimirati linearnom funkcijom. $(\pi/2)_x$ impulsom izjednačavamo populacije $m = \pm 5/2$ i $m = \pm 3/2$ razina - nema neto magnetizacije u $x - y$ ravnini.

Relaksacija je preko karakterističnih modova u potpunosti definirana zadavanjem početnih uvjeta vektorom $\boldsymbol{u}(0)$:

$$\boldsymbol{u}(0) = \boldsymbol{V} \cdot \boldsymbol{a} \tag{3.63}$$

$$\boldsymbol{u}(0) = \begin{pmatrix} 2 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \rightarrow \quad \boldsymbol{a} = \begin{pmatrix} 3/7 \\ 2/7 \end{pmatrix} \tag{3.64}$$

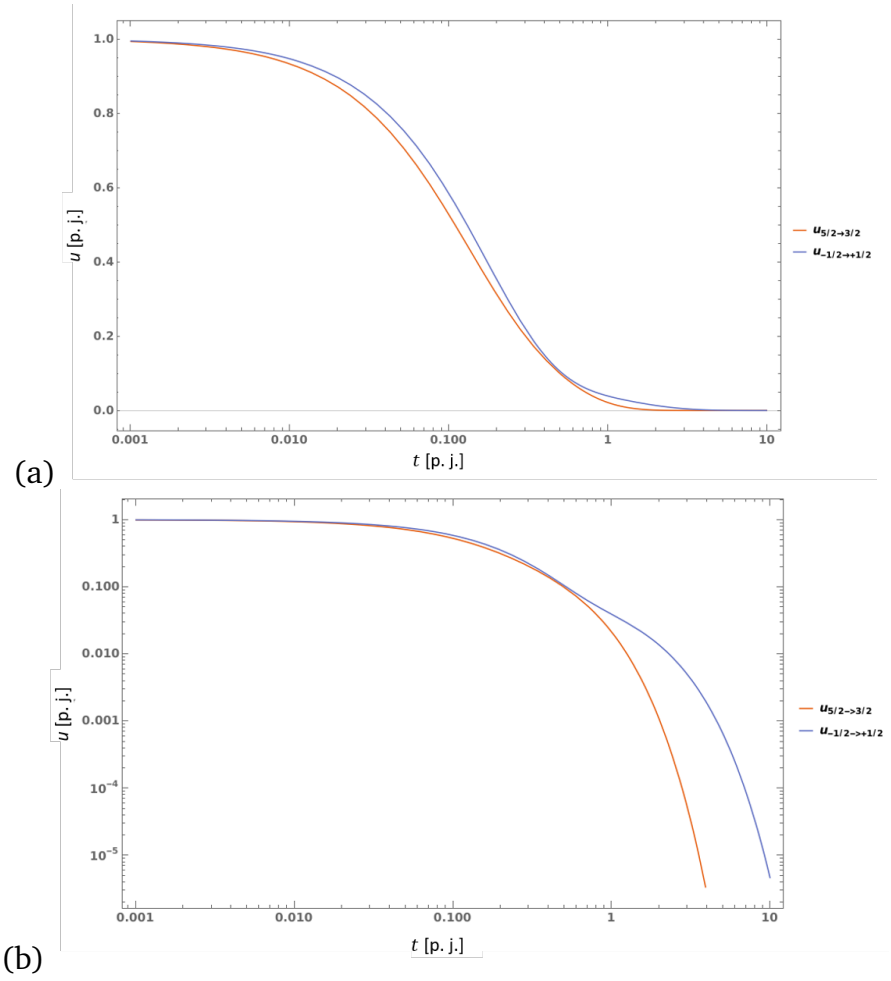
Konačno, ukupna je relaksacija zbroj karakterističnih relaksacija za promatrani sustav (NQR prijelaz $5/2 \rightarrow 3/2$):

$$u_{5/2}(t) = \frac{6}{7} e^{-3t/T_1} + \frac{8}{7} e^{-10t/T_1}, \tag{3.65}$$

odnosno, izraženo putem magnetizacije:

$$M(t) = M_0 - M_1 \left(\frac{3}{7} e^{-3t/T_1} + \frac{4}{7} e^{-10t/T_1} \right), \tag{3.66}$$

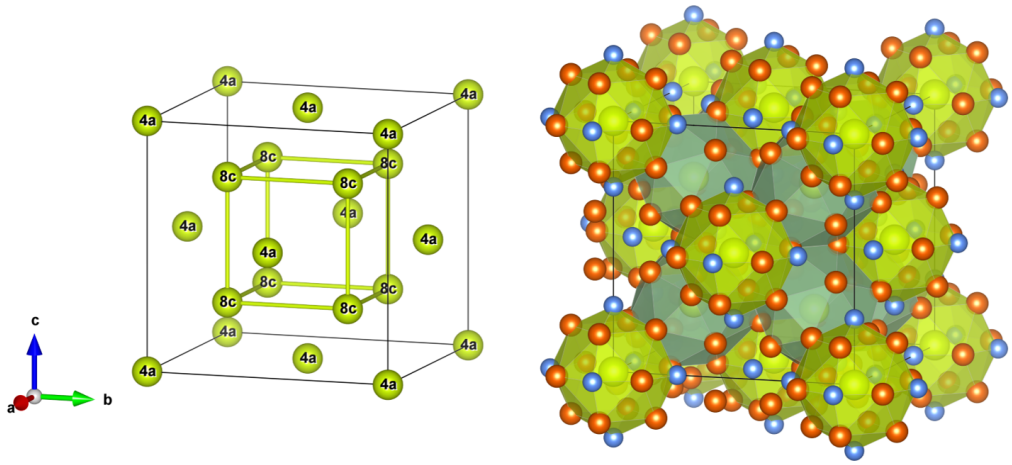
gdje je M_0 početna, a M_1 ukupna promjena magnetizacije.



Slika 3.6: Usporedba relaksacijskih krivulja na log-log (a) i lin-log (b) skali za dva promatrana slučaja: NMR I=3/2 središnja linija i NQR I=5/2 prijelaz $5/2 \rightarrow 3/2$.

4 Uzorak

$Ce_3Pd_{20}Si_6$ (CPS) je intermetalni spoj izrazito zanimljivih niskotemperaturnih svojstava te ujedno jedan od sustava teških fermiona s najvećom efektivnom masom nosioca naboja. Specifični toplinski kapacitet CPS sustava doseže $C_P/T = 8$ J (mol Ce $K^2)^{-1}$ [52], dok je u prototipnom sustavu teških fermiona, $CeCu_6$, čak 5 puta manji. Nadmetanje između dvije neekvivalentne pozicije cerijevih atoma, vjeruje se, odgovorno je za mnoge opažene fenomene.



Slika 4.1: (a) Prikaz kubične strukture CPS-a s dvije neekvivalente pozicije cerija - 4a i 8c (Wyckoff) te (b) jedinične ćelije $4 \times Ce_3Pd_{20}Si_6$.

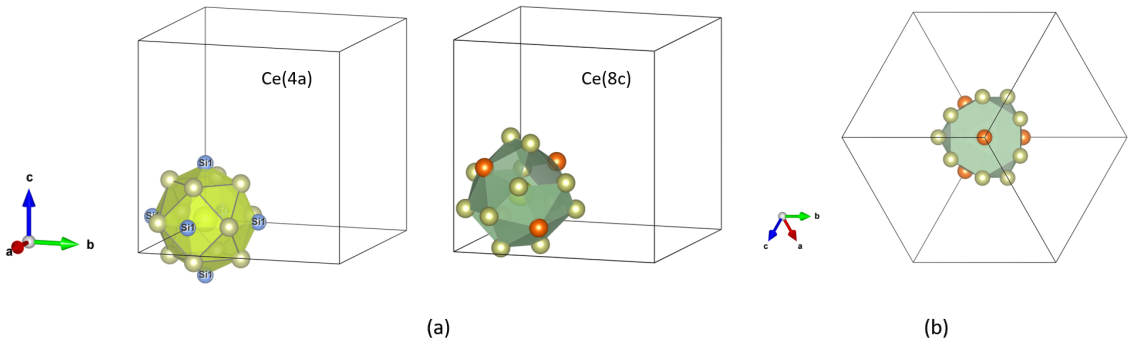
Kristalna struktura CPS-a pripada prostornoj grupi $Fm\bar{3}m$ pri čemu se oba cerijeva atoma nalaze na kubično simetričnim pozicijama - 4a i 8c (Wyckoff). Jedinična ćelija sadrži 4 formulske jedinke tj. ukupno 118 atoma. Konstanta rešetke iznosi $a = 12.161$ Å [52] ($a = 12.161$ Å [53]) pri čemu su najmanje udaljenosti istovrsnih cerijevih atoma 8.6 Å (4a) i 6.1 Å (8c), odnosno 5.4 Å između najbližih 4a i 8c pozicija [1].

Izdvojivši atome silicija odnosno paladija u neposrednoj okolini cerijevih atoma dobivamo zorniji prikaz simetrije svake pozicije. Moguće je razlikovati dvije različite "kuglice" koje odgovaraju različitim pozicijama Ce atoma:

- Ce(4a) atom okružen je s 6 Si atoma te 12 Pd atoma. Valja primijetiti kako i svaki atom Si i Pd na ovoj podstrukturi posjeduje istu grupu simetrije, C_{4v} odnosno C_{2v}. Ovo opažanje ključno je za asignaciju ^{105}Pd NQR spektara jer C_{2v} grupa simetrije povlači nesimetrični, $\eta \neq 0$ EFG.

- Ce(8c) atom okružen je samo Pd atomima, međutim, razlikujemo dvije vrste: ranije spomenute Pd atome koji pripadaju Ce(4a) podstrukturama (12) te Pd atome koji su karakteristični samo za Ce(8c) "kuglice" (4) i posjeduju C_{3v} grupu simetrije (iz čega slijedi $\eta = 0$).

Radi lakše interpretacije dobivenih rezultata, budući da je kod NQR mjerenja ključna simetrija rešetke, atome Pd u okolini Ce(4a) atoma nazivat ćemo Pd(4a), dok će oni karakteristični za Ce(8c) pozicije biti Pd(8c).



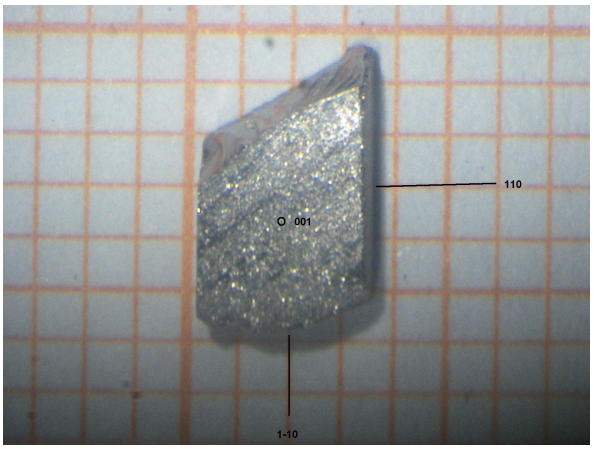
Slika 4.2: (a) Izdvojeni prikaz različitih okolina Ce(4a) i Ce(8c) atoma; različite pozicije Pd, s obzirom na simetriju, označene su različitim bojama (zlatna C_{2v}, smeđa C_{3v}) te (b) zorniji prikaz simetrije Pd(8c) pozicije.

Ovakva kristalna struktura stabilna je najmanje do temperature od $T = 40$ mK, što pokazuju i neutronska mjerenja [1].

Sinteza uzoraka korištenih za NQR mjerenja

Uzorci (U1 i U2) CPS-a sintetizirani su na Institutu za fiziku čvrstog stanja pri Sveučilištu u Tokyu (Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan) u grupi H. Mitamure odnosno na Institutu za fiziku čvrstog stanja u sklopu Tehničkog sveučilišta u Beču (Wiedner Hauptstr. 8-10/138, A-1040 Wien, Austria) u grupi S. Paschen.

Stehiometrijski omjeri cerija, paladija i silicija stopljeni su u lučnoj peći u atmosferi argona. Prekristalizacija je vršena metodom pomične zone kako bi se dobio vrlo čisti monokristal. Kristal je zatim izrezan u trostranu prizmu s izloženim $[111]$, $[1\bar{1}0]$ i $[001]$ površinama (U1) [43]. Drugi uzorak (U2), korišten za NQR mjerenja na Pd u okolini Ce(8c) pozicije, oblika je kvadra dimenzija 4 mm $\times$ 5 mm te debljine cca. 100 μm. Rezovi su pritom precizno napravljeni niz $[001]$, $[110]$ i $[1\bar{1}0]$ kristalografske ravnine.



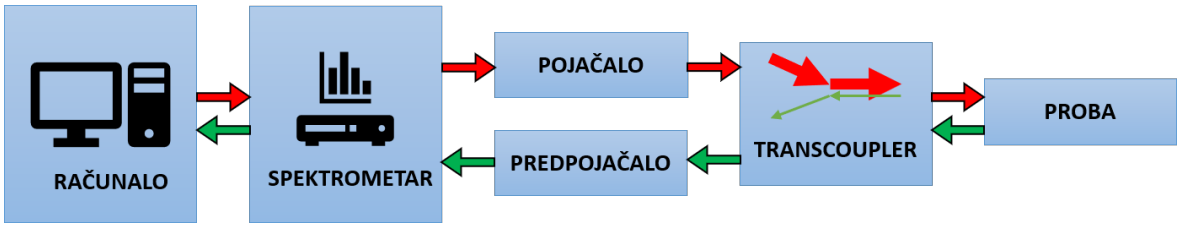
Slika 4.3: Uzorak CPS-a korišten za NQR mjerenja pri $f = 40$ MHz slikan na milimetarskom papiru (1 podjela $\equiv 1$ mm) uz docrtane oznake kristalografskih ravnina.

5 Opis mjerenja i rezultati

5.1 Mjerni instrument

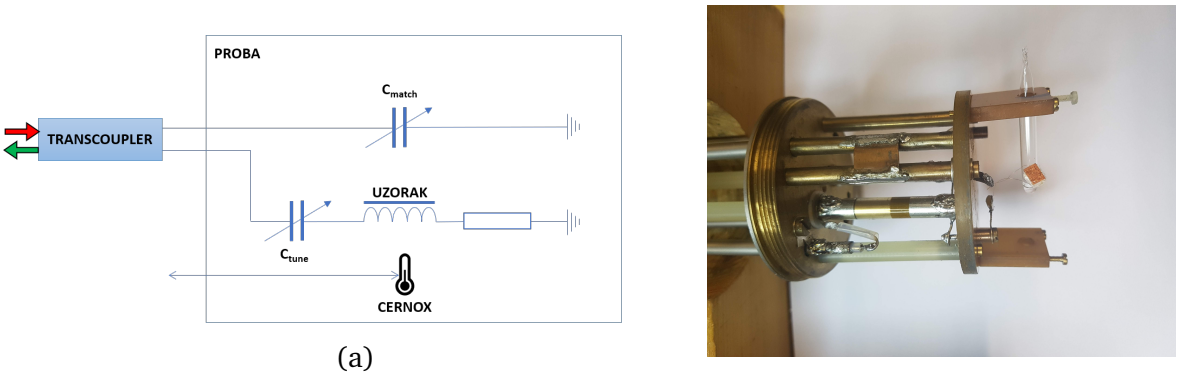
Aparatura korištena za NQR mjerenja sastoji se od nosača uzorka ("probe"), kriostata (Janis STVP-200), spektrometra (Apollo Tecmag), pojačala (CPC), računala te popratne elektronike (pretpojačala, usmjernici - transcoupleri).

Spektrometar, osim za detekciju signala, služi i kao generator signala koji se potom šalju u pojačalo. Koristeći vlastitu programsku podršku, program TNMR, spektrometrom se upravlja preko računala zadajući tako sve relevantne parametre poput sekvence, trajanja i snage impulsa i sl. Pojačalo snage 1000 W tada pojačava pobudni signal te ga kroz usmjernik prosljeđuje u nosač uzorka.



Slika 5.1: Shematski prikaz aparature za mjerenje NMR/NQR spektara

Nosač uzorka, najčešće metalne konstrukcije, služi kako bi se uzorak lakše postavio u kriostat i/ili magnet. Osim praktične svrhe, nosač uzorka sadržava i rezonantni RLC krug koji služi za ugađanje mjernog postava. Kako se pobuda vrši promjenjivim magnetskim poljem uzorak se postavlja u zavojnicu. Promjenjivim kondenzatorima moguće je ugoditi frekvenciju rezonancije (C_{tune}) te postići fazno usklađivanje (C_{match}, $\varphi_{out} = 0$) čime se dobiva maksimalna amplituda tj. snaga pobude i odaziva. Opcionalni otpornik mijenja faktor dobrote RLC kruga (Q) čime se postiže veća širina rezonancije, no i brže gušenje signala. Brže gušenje može biti poželjno u slučajevima kada je istitravanje zavojnice nakon primjene pobude predugo i šteti mjerenju. Na nosaču uzorka nalazi se i Cernox temperaturni senzor koji očitava temperaturu uzorka tijekom mjerenja.



(a) (b)

Slika 5.2: Shematski prikaz (a) i slika (b) izvedbe RLC kruga na nosaču uzorka; uzorak se nalazi pričvršćen unutar zavojnice (b).

Korišteni kriostat ima mogućnost hlađenja pomoću tekućeg dušika odnosno helija te postiže stabilne temperature sve do $T \approx 5$ K.

Dubina prodiranja i dizajn zavojnice

U NMR/NQR mjerenjima promjenjivo magnetsko polje postiže se postavljanjem uzorka u zavojnicu te primjenom radiofrekventnog impulsa. Kod vodljivih, pretežno metalnih uzoraka ne smije se zanemariti tzv. skin efekt - pojavu induciranih struja koje istiskuju magnetsko polje iz unutrašnjosti uzorka. Jakost magnetskog polja od ruba uzorka pritom slabi eksponencijalno ($\propto e^{x/\delta}$) s karakterističnom duljinom:

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho_{el}}{\pi f \mu_r \mu_0}}, \tag{5.1}$$

gdje su relevantne veličine otpornost ρ i relativna permeabilnost μ_r uzorka te frekvencija f signala pobude.

Uzimajući izmjerenu otpornost CPS-a [42] pri niskim temperaturama, uz pretpostavku $\mu_r \approx 1$, dubina prodiranja pri frekvenciji od 40 MHz iznosi svega 60 $\boldsymbol{\mu}$m (sa svake strane) što treba imati na umu prilikom odabira veličine uzorka.

Skin efekt ne predstavlja samo nezgodno ograničenje iskoristive veličine uzorka, već neprimjereni uzorci negativno utječu na kvalitetu izmjerenog signala. Naime, faktor popunjavanja zavojnice (eng. filling-factor) ima direktan utjecaj na signal-šum omjer te je stoga poželjno maksimizirati iskoristivi volumen uzorka. Također, iz istog razloga, za svaki uzorak poželjno je dizajnirati novu zavojnicu odgovarajućih dimenzija kako bi se maksimizirao faktor popunjavanja.

5.2 Izračun gradijenata električnog polja DFT metodom

Prije početka NMR/NQR mjerenja važno je znati pri kojoj frekvenciji možemo očekivati pojavu signala rezonancije. Kod mjerenja NMR spektara, gdje je dominantan doprinos zadan Zeemanovim Hamiltonijanom, približnu frekvenciju moguće je dobiti poznavajući tabličnu vrijednost giromagnetskog omjera za pojedinu jezgru i jačinu primijenjenog vanjskog magnetskog polja. Dobivanje očekivanih frekvencija za čisti NQR, s druge strane, nije tako trivijalno jer nam gradijenti električnih polja nisu a priori poznati.

Izračun gradijenata električnog polja zahtijeva poznavanje točnog kemijskog sastava i parametara kristalnog uređenja uzorka. Slijedeći proceduru ukratko opisanu u Poglavlju 3.3 moguće je približno dobiti EFG tenzore. Potrebno je i poznavati točne valne funkcije i hibridizacije relevantnih atomskih orbitala što dodatno komplicira ručni izračun. U zadnje vrijeme izračun se često provodi računalnim metodama poput teorije funkcionala gustoće (DFT).

Detaljno mjerenje parametara kristalne rešetke CPS sustava prvi je napravio A. V. Gribanov (1993.) [53] rendgenskom difrakcijom na prahu. Uz male korekcije inicijalnih parametara DFT proračuni objavljeni su u radu H. Yamamoke et al. [54]. Izvorne podatke DFT proračuna s izračunatim EFG tenzorima zadanima u bazi kristalne rešetke i atomskim jedinicama za 20 Pd pozicija u jediničnoj ćeliji ustupila nam je Eike F. Schwier [54]. Tenzore je potrebno dijagonalizirati kako bi se dobile vrijednosti η parametra asimetrije i glavne V_{zz} komponente EFG-a. Sukladno razmatranjima simetrije kristalne rešetke u prethodnom poglavlju 4 dobivaju se različiti EFG tenzori za dvije različite pozicije, i to za 16 Pd(4a):

$$\boldsymbol{V}_{\text{EFG}} = \begin{pmatrix} 0.274 & 0.88 \cdot 10^{-16} & 0.14 \cdot 10^{-15} \\ 0.88 \cdot 10^{-16} & -0.137 & -0.149 \\ 0.137 \cdot 10^{-15} & -0.149 & -0.137 \end{pmatrix} \xrightarrow{diag.} \begin{pmatrix} 0.012 & 0 & 0 \\ 0 & 0.275 & 0 \\ 0 & 0 & -0.287 \end{pmatrix} \rightarrow \eta = 0.916, \tag{5.2}$$

odnosno za 4 Pd(8c):

$$\boldsymbol{V}_{\text{EFG}} = \begin{pmatrix} -0.18 \cdot 10^{-17} & 0.473 & 0.473 \\ 0.473 & 0.15 \cdot 10^{-15} & -0.473 \\ 0.473 & -0.473 & -0.15 \cdot 10^{-15} \end{pmatrix} \xrightarrow{diag.} \begin{pmatrix} 0.473 & 0 & 0 \\ 0 & 0.473 & 0 \\ 0 & 0 & -0.946 \end{pmatrix} \rightarrow \eta = 0. \tag{5.3}$$

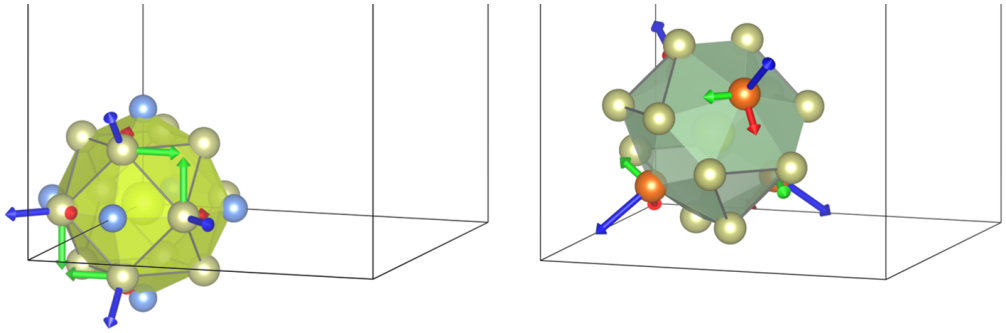
Iz dijagonalnog oblika tenzora, uzimajući apsolutnu vrijednost V_{zz} komponente, moguće je izračunati osnovne NQR frekvencije za dvije pozicije ^{105}Pd ($I = 5/2$):

$$\begin{aligned}\nu_{\mathrm{Q}} &= \frac{3}{2I(I-1)} \cdot \frac{e}{h} \cdot Q \cdot V_{\mathrm{zz}} \\ &= \frac{3}{20} \cdot 2.418 \cdot 10^{14} \frac{\mathrm{Hz}}{\mathrm{V}^2} \cdot \left(Q[\mathrm{barn}] \cdot 10^{-28}\ \mathrm{m}^2\right) \cdot \left(V_{\mathrm{zz}}[\text{a. j.}] \cdot 9.7174 \cdot 10^{21} \frac{\mathrm{V}}{\mathrm{m}^2}\right) \\ &= 35.2\ \mathrm{MHz} \cdot Q[\mathrm{barn}] \cdot V_{\mathrm{zz}}[\text{a. j.}] \\ &= 23.3\ \mathrm{MHz} \cdot V_{\mathrm{zz}} \begin{cases} \mathrm{Pd(4a)}\colon\ 0.287 & \rightarrow 6.68\ \mathrm{MHz} \\ \mathrm{Pd(8c)}\colon\ 0.946 & \rightarrow 22.0\ \mathrm{MHz} \end{cases}\end{aligned} \quad . \tag{5.4}$$

Poznavajući parametre asimetrije η, uz jednadžbe (3.26) i (3.27) (Slika 3.2), dolazimo do odgovarajućih frekvencija NQR prijelaza:

$$\begin{aligned} \mathrm{Pd(4a)},\ \eta = 0.916 &\begin{cases} \nu_h = 11.94\ \mathrm{MHz} \\ \nu_l = 11.14\ \mathrm{MHz} \end{cases} , \\ \mathrm{Pd(8c)},\ \eta = 0 &\begin{cases} \nu_h = 44.0\ \mathrm{MHz} \\ \nu_l = 22.0\ \mathrm{MHz} \end{cases} . \end{aligned} \tag{5.5}$$

Pripadajuće svojstvene vektore najbolje je prikazati grafički kako bi se lakše uočila njihova povezanost sa simetrijom kristalne rešetke.



Slika 5.3: Grafički prikaz svojstvenih vektora EFG-a za dvije pozicije ^{105}Pd različitih simetrija; magnitude vektora proporcionalne su svojstvenim vrijednostima tenzora EFG-a.

U čistom NQR-u, gdje svaki Pd osjeća samo lokalni gradijent električnog polja, ključni su iznos (V_{zz}) i simetrija (η), no ne i apsolutni smjer svojstvenih vektora EFG tenzora. Očekujemo ukupno četiri signala koji odgovaraju različitim prijelazima, $5/2 \rightarrow 3/2$ odnosno $3/2 \rightarrow 1/2$, za dvije različite pozicije ^{105}Pd.

5.3 Cijepanje NQR linija u malom magnetskom polju (I = 5/2)

Kada primijenimo magnetsko polje spektar više neće biti određen samo parametrima η i V_{zz}. Svojstveni vektori tenzora EFG-a zatvarat će različite kuteve s vektorom vanjskog polja, odnosno, definiranjem osi globalnog koordinatnog sustava bit će narušena simetrija različitih pozicija. Magnetsko polje, pritom, ne mora biti u potpunosti iz vanjskih izvora. Različita magnetska uređenja unutar uzorka također će utjecati na NQR spektar. Primjerice, CPS sustav pokazuje uspostavu antiferomagnetskog uređenja ispod $T_N = 270$ mK uz lokalno magnetsko polje od $H = 0.3$ kOe [43].

Cijepanje NQR linija u malom magnetskom polju moguće je pobliže opisati promatrajući učinke u prvom redu računa smetnje. Smetnja je zadana Zeemanovim Hamiltonijanom zapisanom u svojstvenoj bazi EFG tenzora:

$$\mathcal{H}_Z = -\gamma\hbar B \left(I_z \cos\theta + I_x \sin\theta\cos\phi + I_y \sin\theta \sin\phi\right), \tag{5.6}$$

gdje su θ i ϕ sferni kutevi kojima je definiran smjer vanjskog magnetskog polja.

U slučaju aksijalno simetričnog EFG tenzora ($\eta = 0$) vrijednost projekcije spina na z-os je dobar kvantni broj tj. svojstvena su stanja sustava upravo ona operatora $\hat{I}_z$. Degeneracija između stanja $|\pm m\rangle$, uz iznimku za $m = \pm\frac{1}{2}$, otklonjena je magnetskim poljem pri čemu je doprinos energiji zadan sa:

$$\Delta E_m = -\gamma\hbar B m \cos\theta. \tag{5.7}$$

Jedna linija u čistom NQR spektru pocijepana je na dvije linije odvojene za doprinos magnetskog polja:

$$\omega_{\pm|m|} = A(2|m| - 1) \mp \gamma B \cos\theta. \tag{5.8}$$

Stanja $\left|\pm\frac{1}{2}\right\rangle$ zahtijevaju nešto drugačije razmatranje jer za njih Hamiltonijan smetnje ima nedijagonalne elemente. Rješavanjem sekularne jednadžbe za degenerirana stanja $\left|\pm\frac{1}{2}\right\rangle$ u magnetskom polju dobivamo nova svojstvena stanja definirana kutem miješanja δ [58]:

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \left|-\frac{1}{2}\right\rangle \sin\delta + \left|+\frac{1}{2}\right\rangle \cos\delta \\ |-\rangle &= \left|-\frac{1}{2}\right\rangle \cos\delta - \left|+\frac{1}{2}\right\rangle \sin\delta \end{aligned} \tag{5.9}$$

$$\tan\delta = \left(\frac{1-f}{1+f}\right)^{1/2}, \quad f = \left(1+(I+1/2)^2\tan\theta^2\right)^{1/2}.$$

Pritom je jedna linija, koja odgovara (čistom) NQR prijelazu $\left|\pm\frac{3}{2}\right\rangle \rightarrow \left|\pm\frac{1}{2}\right\rangle$, pocijepana na četiri: $\left|+\frac{3}{2}\right\rangle \rightarrow |+\rangle$, $\left|-\frac{3}{2}\right\rangle \rightarrow |-\rangle$, $\left|+\frac{3}{2}\right\rangle \rightarrow |-\rangle$ i $\left|-\frac{3}{2}\right\rangle \rightarrow |+\rangle$. Poznavajući energije i valne funkcije novih svojstvenih stanja lako je izračunati nove frekvencije prijelaza:

$$\begin{aligned}\omega_{\alpha,\beta} &= 2A - \frac{3\mp f}{2}\gamma B\cos\theta,\\ \omega_{\alpha',\beta'} &= 2A + \frac{3\mp f}{2}\gamma B\cos\theta,\end{aligned} \tag{5.10}$$

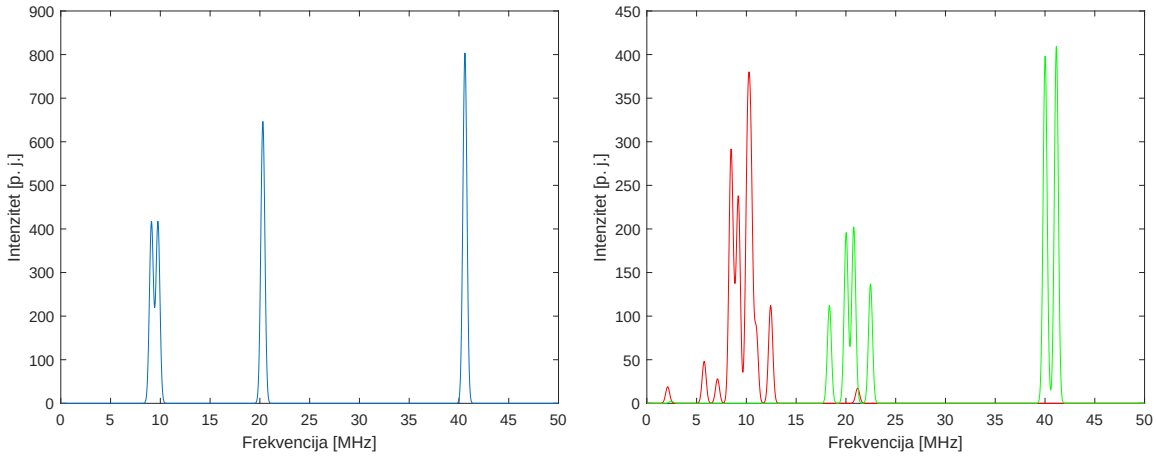
te njihove intenzitete $\left(\left\langle\pm\frac{3}{2}\middle|\hat{I}_{\mathrm{x}}\middle|\pm\right\rangle\right)$. Magnetsko polje dodaje i novi (NMR) prijelaz u spektar, $|+\rangle \rightarrow |-\rangle$, na frekvenciji:

$$\omega = f\gamma B\cos\theta, \tag{5.11}$$

međutim, poznato je da je on relativno malog intenziteta.

Drugi slučaj, onaj asimetričnog gradijenta ($\eta \neq 0$), matematički je nešto kompliciraniji jer početne valne funkcije nisu svojstveni vektori operatora $\hat{I}_{\mathrm{z}}$. Izračun je moguće napraviti zapisom početnih valnih funkcija u bazi operatora $\hat{I}_{\mathrm{z}}$ i analogno provodeći račun smetnje. U praksi, zbog jednostavnosti, račun se provodi tek kada je poznat parametar asimetrije η.

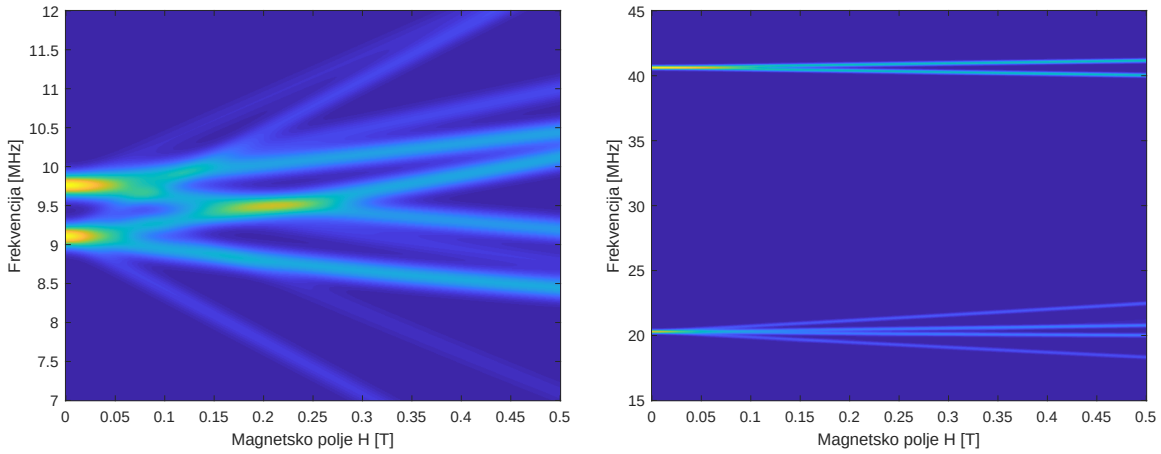
Egzaktno rješenje, dobiveno dijagonalizacijom ukupnog Hamiltonijana, moguće je vrlo lako dobiti numerički. Računalna simulacija cijepanja NQR linija za ^{105}Pd napravljena je u rasponu magnetskih polja koja bi se očekivala u slučaju uspostave magnetskog uređenja.



(a) (b)

Slika 5.4: Čisti NQR spektar dobiven numeričkom dijagonalizacijom Hamiltonijana kvadrupolne interakcije (3.20) (a) te spektar numeričke simulacije cijepanja NQR linija u malom magnetskom polju (b) za $H = 0.5$ T u smjeru $[100]$ za Pd(4a) (crveno) i Pd (8c) (zeleno) pozicije. Pretpostavljena je širina linija FWHM $= 500$ kHz

Očito je kako već i relativno malo magnetsko polje, poput onog koje potječe od neke vrste magnetskog uređenja, znatno utječe na izgled NQR spektra. Točni podaci o kutevima θ i ϕ za pozicije ^{105}Pd u CPS sustavu dobiveni su direktno iz DFT proračuna tenzora EFG-a.



(a) (b)

Slika 5.5: Ovisnost cijepanja NQR linija o magnetskom polju do $H = 0.5$ T u smjeru $[100]$ za Pd(8c) (a) i Pd (4a) (b) pozicije. Pretpostavljena je širina linija FWHM $= 500$ kHz.

5.4 Impulsni sljedovi (sekvence)

Pobuđenje sustava i detekcija NQR signala vrši se primjenom različitih impulsnih sljedova čija je teorijska pozadina opisana u Poglavlju 3.5. Prije početka mjerenja na

novom uzorku važno je pronaći optimalni pobudni impuls kako bi se dobio najjači odaziv sustava.

Parametri koji definiraju pobudni $(\pi/2)$ impuls su trajanje i njegova snaga koja se odražava u amplitudi magnetske komponente (B_I) impulsa. Općenito je poželjno da pobudni impuls bude što kraći odnosno veće snage. Naime, kraći radiofrekventni impuls ima veću spektralnu širinu tj. omogućava pobudu na većem rasponu frekvencija. Ograničavajući faktor je izvedba rezonantnog RLC kruga koji pri prevelikim snagama počne iskriti. Tipično trajanje $(\pi/2)$ impulsa je nekoliko mikrosekundi ($5 - 6$ μs za CPS sustav).

Odabir vremena τ između dva uzastopna radiofrekventna impulsa ima dva eksperimentalna ograničenja. Donju granicu određuje "zvonjava" zavojnice tj. istitravanje rezonantnog kruga nakon primjene prvog impulsa. S druge strane, predugo vrijeme čekanja rezultirat će gubitkom intenziteta signala zbog dekoherencije precesije uzrokovane spin-spin relaksacijom (T_2). U slučaju NQR mjerenja provedenih na CPS sustavu vrijeme τ je dvadesetak mikrosekundi.

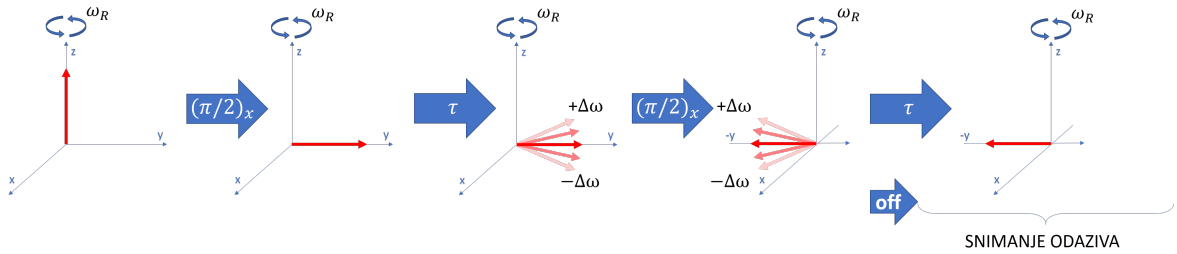
Izmjereni NQR signal često je vrlo slab pa je često potrebno izvršiti veći broj akvizicija (od 10^3, pa i preko 10^6). Vrijeme ponavljanja t_{rep} definira pauzu između dvije uzastopne akvizicije. Sustav nakon pobuđenja moramo pustiti da se vrati u termodinamičku ravnotežu kako bi i sljedeće pobuđenje rezultiralo maksimalnim odazivom. Kao donje ograničenje najčešće se uzima iznos nekoliko relaksacijskih vremena T_1 ($t_{\text{rep}} > 5T_1$). Gornja granica je ovdje čisto praktična - ukupno trajanje mjerenja.

Sekvenca za dobivanje NQR spektara uzoraka

Promotrimo li Fourierov transformat pobudnog impulsa, sinusoide konačnog trajanja, vidjet ćemo da on ima konačnu frekventnu širinu. Kako bi dobili spektar uzorka koji je usporediv ili puno širi od frekventne širine pobudnog impulsa potrebno je izvršiti više mjerenja tj. prebrisati veći raspon frekvencija (eng. frequency sweep).

Sekvenca korištena za dobivanje signala naziva se Hahnovom jekom [55], a sastoji se od dva uzastopna radiofrekventna impulsa. Prvi $(\pi/2)$ impuls pobuđuje sustav orijentirajući spin u $x - y$ ravninu. Tijekom vremena τ dolazi do dekoherencije precesije koju je moguće ukloniti primjenom (π) pulsa. Ansambl spinova ponovno će koherentno precesirati nakon vremena τ kada se očekuje maksimum mjerenog signala. Akviziciju započinjemo nešto ranije, nakon vremena t_{off}, ako je pritom došlo do

potpunog istitravanja zavojnice.

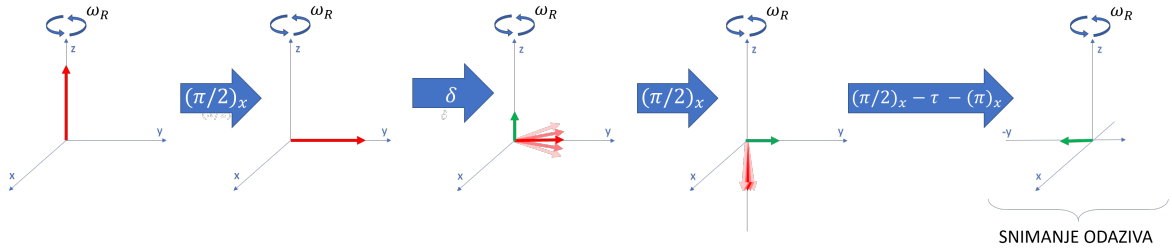


Slika 5.6: Impulsni slijed korišten za dobivanje NQR spektara uzoraka.

Izmjereni signal (jeka) računalno se obrađuje primjenom Fourierovog transformata. Dobiveni spektri na različitim frekvencijama pobude zatim se zbroje, čime se dobiva ukupni spektar uzorka.

Sekvenca za mjerenje T_1 relaksacijskog vremena

U mjerenja spin-rešetka relaksacijskog vremena prije detekcijskog slijeda (Hahnove jeke) primjenjuje se dodatni $(\pi/2)$ impuls koji će izbaciti sustav iz ravnoteže. Kada se sustav nalazi u neravnotežnom stanju manja razlika populacija spinova (u odnosu na ravnotežnu) rezultira slabijim odazivom. Iz ovisnosti intenziteta dobivenih spektara za različite vrijednosti parametra δ (vrijeme čekanja) može se odrediti relaksacijsko vrijeme T_1.



Slika 5.7: Impulsni slijed korišten za mjerenje spin-rešetka relaksacijskog vremena (T_1.)

Detaljan opis modela kojim se utvrđuje spin-rešetka relaksacijsko vrijeme (T_1) izložen je u poglavlju 3.6, a primjer njegove primjene istaknut je prilikom obrade eksperimentalnih rezultata (5.12).

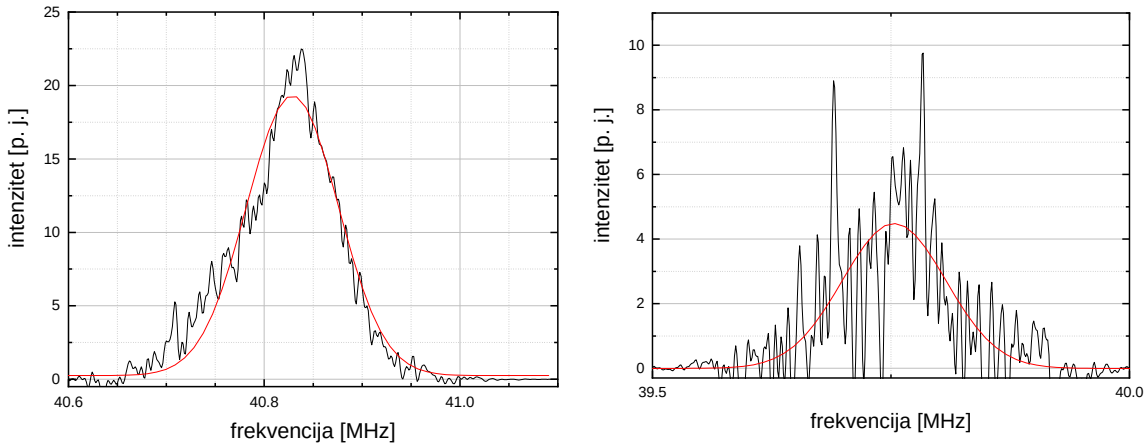
5.5 *Rezultati mjerenja i diskusija*

Sva mjerenja temperaturnih ovisnosti i spin-rešetka relaksacijskog vremena (T_1) pri temperaturama višim od 5 K provedena su koristeći kriostat u Laboratoriju za nuklearnu magnetsku rezonanciju na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu. Niskotemperaturna mjerenja (< 1 K) za Pd(8c) poziciju izvršena su u dilucijskom hladnjaku pri Nacionalnom laboratoriju za jaka magnetska polja (LNCMI-CNRS) u Grenobleu u Francuskoj (M. S. Grbić, M. Horvatić).

Temperaturna ovisnost NQR spektra ^{105}Pd(8c)

Utvrđivanje temperaturne ovisnosti NQR spektara uzoraka CPS-a započeto je mjerenjima više spektralne linije za Pd(8c) poziciju ($f_{\mathrm{DFT}} = 44$ MHz) zbog veće osjetljivosti mjernog postava pri višim frekvencijama. Također, bolji signal-šum omjer pri nižim temperaturama ($T = 20$ K) omogućava provođenje inicijalnih mjerenja sa značajno manjim brojem akvizicija što skraćuje ukupno vrijeme za pojedino mjerenje.

Mjerenja su provedena u temperaturnim intervalima po 10 K do 50 K te po 20 K do 200 K. Pri temperaturi $T = 200$ K ustanovljeno je da signal-šum omjer postaje vrlo loš te mjerenja nisu nastavljena na višim temperaturama. Također, na tako visokim temperaturama ne očekuje se pojava fenomena koji su relevantni u ovom istraživanju.

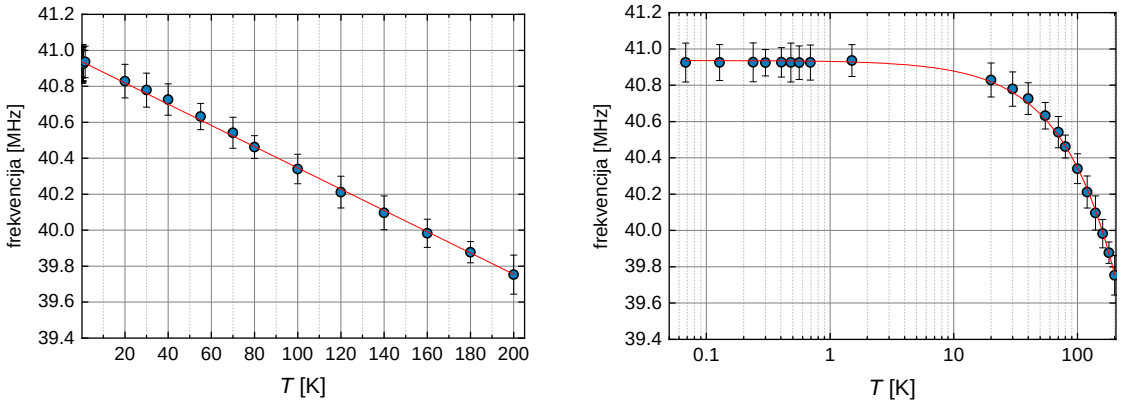


(a) (b)

Slika 5.8: NQR spektri Pd(8c) jezgara snimljeni pri dvije različite temperature: (a) 20 K i (b) 200 K; rezonantna krivulja modelirana je gausijanom (crveno). Uočljivo je značajno pogoršanja signal-šum omjera pri višim temperaturama

Izmjereni spektri za Pd(8c) poziciju u danom frekventnom području sadržavaju jednu spektralnu liniju što je u skladu s teorijskim razmatranjima (3.2). Dobivena

linija modelirana je Gaussovom funkcijom, pri čemu je utvrđeno da na svim temperaturama mjerenja ima približno jednaku širinu (FWHM ≈ 300 kHz).

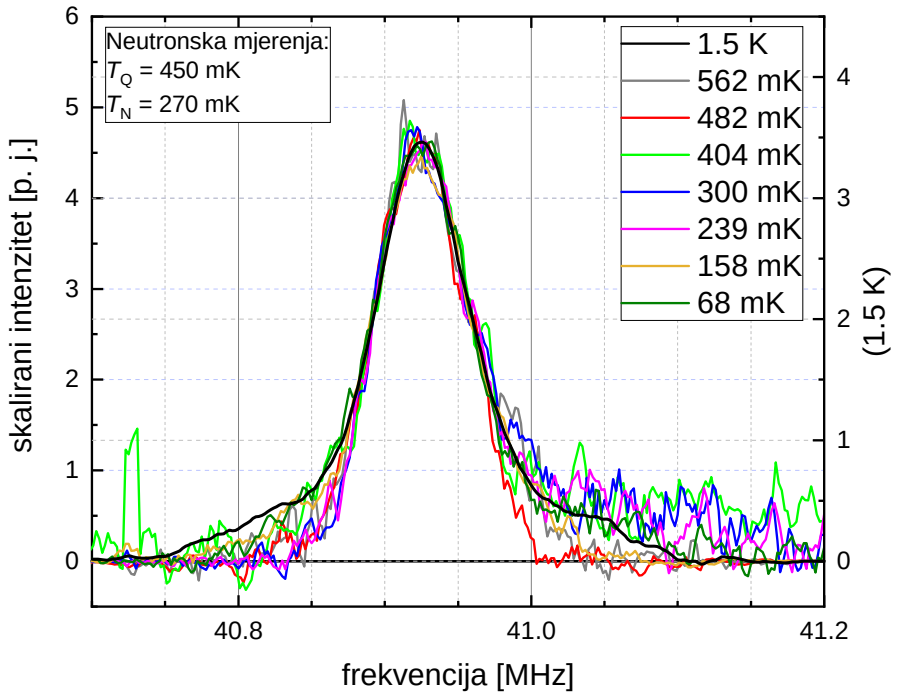


(a) (b)

Slika 5.9: Temperaturna ovisnost frekvencija rezonancije za Pd(8c) jezgre prikazana na linearnoj (a) i logaritamskoj (b) skali; kao raspon pogreške uzeta je širina rezonancije na pola maksimuma (FWHM). Linearna ovisnost frekvencije o temperaturi postoji sve do $T = 68$ mK.

Promjena frekvencije spektralne linije za poziciju Pd(8c) pokazuje linearnu ovisnost sve do temperature $T = 68$ mK. Ovakva ovisnost najvjerojatnije je rezultat termičkog širenja jedinične ćelije uzorka ($T > 20$ K) i kontinuirane promjene doprinosa hibridizacije pri čemu dolazi do promjene apsolutnog iznosa V_{zz} komponente tenzora EFG-a. Povećanje jedinične ćelije rezultira manjim gradijentima zbog čega se linija pomiče prema nižim frekvencijama.

Poznato je da temperaturna ovisnost intenziteta spektralnih linija proizlazi iz razlika populacija spinova definiranim Boltzmannovom raspodjelom (3.34). Skalirajući intenzitete dobivenih spektara s temperaturnim faktorom moguće je kvalitativno usporediti oblike spektralnih linija. Ova metoda također omogućava indirektnu usporedbu spin-spin relaksacijskih vremena (T_2).



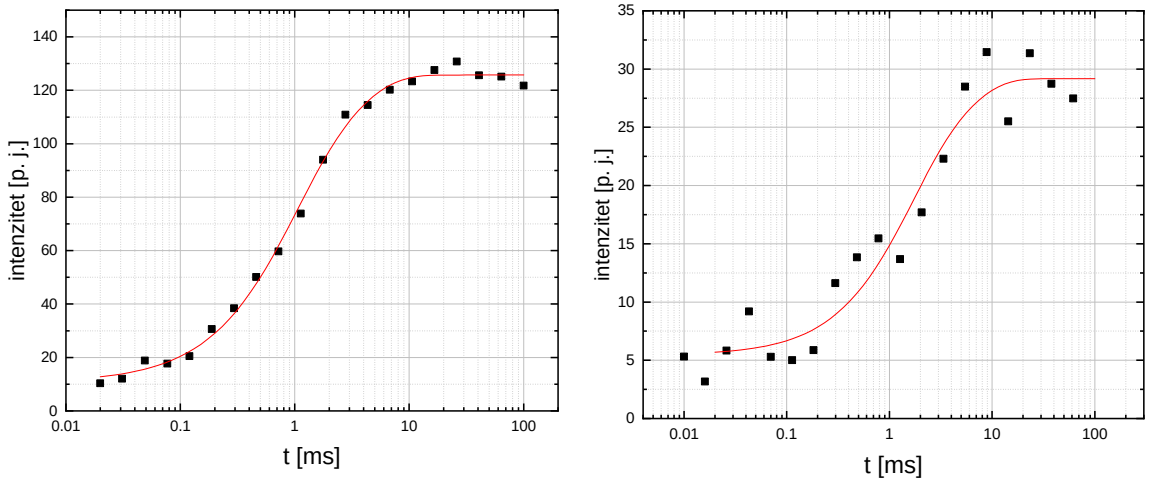
Slika 5.10: Preklopljeni NQR spektri CPS-a pri temperaturama od 68 mK do 1.5 K. Spektri mjerenja od $T = 68$ mK do $T = 562$ mK skalirani su brojem akvizicija i temperaturom ($I = T \cdot I_0/n_{\text{acq}}$), dok je spektar pri $T = 1.5$ K (lijeva skala) skaliran proizvoljnim faktorom kako bi se dobilo podudaranje maksimuma intenziteta.

Jednake širine i položaji spektralnih linija u temperaturnom rasponu od 68 mK do 1.5 K sugeriraju da se relaksacijsko vrijeme T_2 nije promijenilo. Skraćivanjem T_2 vremena spektralna linija bi postajala šira što bi upućivalo na postojanje jakih fluktuacija u blizini Pd(8c) pozicije.

Postojanost samog oblika spektralne linije indikacija je da ne dolazi do uspostavljanja magnetskog uređenja u blizini Pd(8c) pozicije ili ono, iz nekog razloga, nije vidljivo u spektru. Sukladno prethodnom razmatranju lokalno magnetsko polje bi, ovisno o rezoluciji mjerenja, pocijepalo ili bar proširilo spektralnu liniju. Iako je neutronskim mjerenjima [1, 2] ustanovljeno postojanje antiferomagnetskog uređenja ispod $T_N = 270$ mK, iz mjerenja NQR spektara za Pd(8c) nije vjerojatno da se ono uspostavlja između Ce(8c) lokaliziranih momenata. Antiferokvadrupolno uređenje $T_Q = 450$ mK, s druge strane, ne mora biti vidljivo u čistom NQR spektru zbog simetrije kvadrupolnog Hamiltonijana.

Mjerenja T_1 relaksacijskog vremena za ^{105}Pd(8c) poziciju

Mjerenja spin-rešetka relaksacijskog vremena (T_1) provedena su u temperaturnom rasponu od 86 mK do 100 K. Kao i pri mjerenju spektara, loš signal-šum omjer, no i ukupno trajanje mjerenja onemogućava provođenje T_1 mjerenja pri višim temperaturama. Svako mjerenje sadržava barem $n = 20$ točaka ekvidistantno raspoređenih na logaritamskoj skali.



(a) (b)

Slika 5.11: Utvrđivanje spin-rešetka relaksacijskog vremena prilagodbom modela (5.12) (crveno) na izmjerene i integrirane intenzitete rezonantnih spektara za $n = 20$ različitih vremena t. Prikaz mjerenja za dvije različite temperature, 20 K (a) i 105 K (b), ukazuje na eksperimentalne poteškoće mjerenja vremena relaksacije pri višim temperaturama (drastično pogoršanje signal-šum omjera).

Prilagodbom modela relaksacije za aksijalno simetričnu Pd(8c) poziciju na eksperimentalne rezultate dobivaju se relaksacijska T_1 vremena. Intenzitet signala pritom je proporcionalan ukupnoj magnetizaciji uzorka:

$$M(t) = m_0 - m_1 \left(\frac{3}{7} e^{-\left(\frac{3t}{T_1}\right)^r} + \frac{4}{7} e^{-\left(\frac{10t}{T_1}\right)^r} \right). \tag{5.12}$$

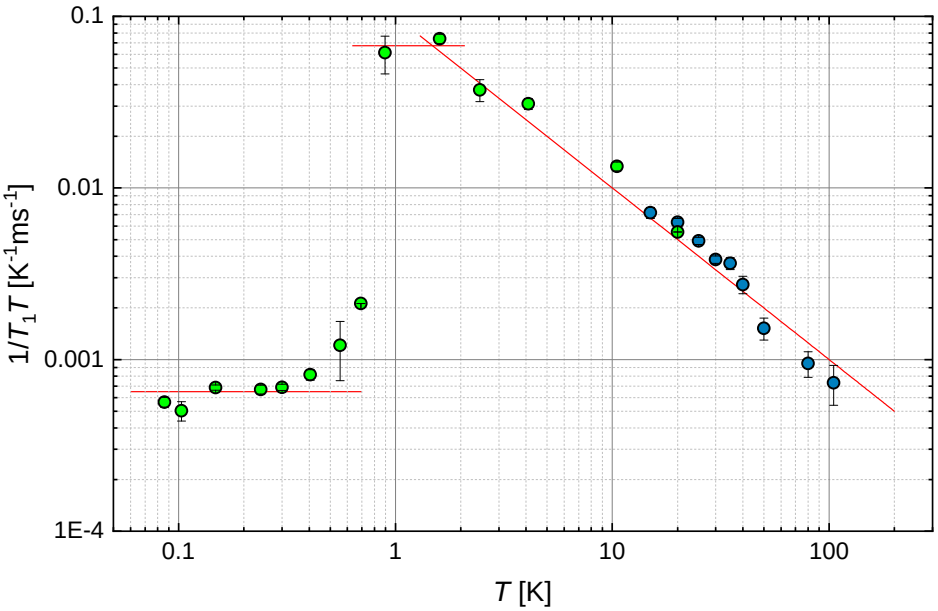
Eksperimentalni parametri m_0 i m_1 definiraju maksimalni apsolutni iznos magnetizacije odnosno maksimalnu promjenu magnetizacije. U idealnom slučaju, magnetizacija iščezava u trenutku $t = \infty$ tj. $m_0 = m_1$. Stretch parametar r, koji ne postoji u teorijskom modelu (3.66), omogućava prilagodbu modela čak i kad eksperimentalni podaci pokazuju malo odstupanje. Može se pokazati da u slučaju $r > 0.5$ teorijski model dobro opisuje relaksaciju [56]. Veće odstupanje sugerira drugačije početne

uvjete ili model relaksacije (kvadrupolna).

Naposljetku, relaksacijsko vrijeme T_1 fizikalni je parametar modela povezan s imaginarnim dijelom spinske susceptibilnosti [48]:

$$(T_1T)^{-1} = \frac{\gamma^2 k_B}{2\mu_B^2} \sum_q |A_q|^2 \frac{\mathrm{Im}\,\chi(q,\omega_0)}{\omega_0}. \tag{5.13}$$

Faktori γ, k_B u μ_B su, redom, giromagnetski omjer pojedine jezgre, Boltzmannova konstanta i Bohrov magneton. Veličina A_q karakterizira jačinu hiperfinog vezanja spina jezgre i okolnih elektrona u q prostoru.



Slika 5.12: Temperaturna ovisnost $(T_1T)^{-1}$ za Pd(8c) sve do $T = 86$ mK na logaritamskoj skali. Plave točke izmjerene su u Zagrebu, a zelene u Grenobleu. Crvena linija, koja na logaritamskoj skali prikazuje $\propto T^{-1}$ ovisnost relaksacijskog vremena, dobivena je prilagodbom na visokotemperaturna mjerenja ($T > 1$ K).

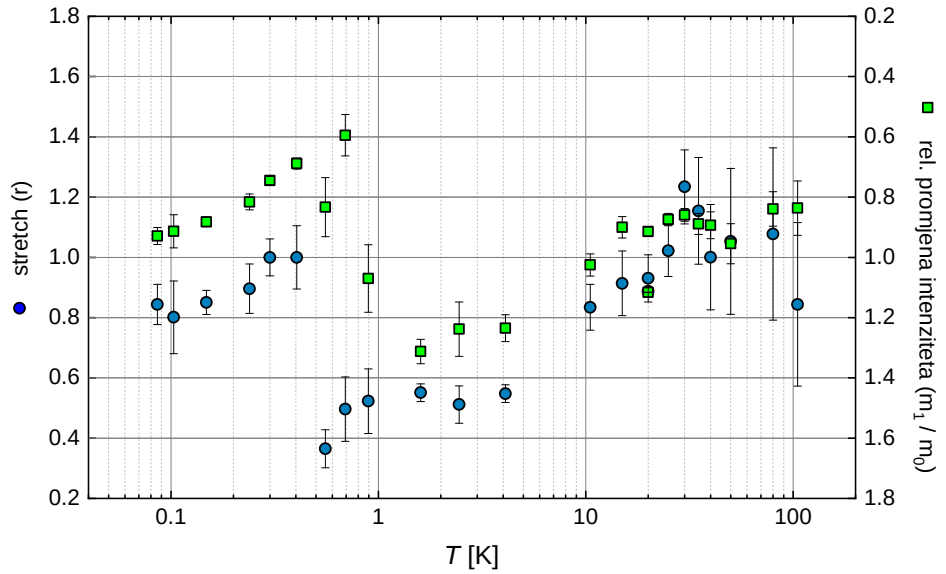
Visokotemperaturna ovisnost relaksacije $(T_1T)^{-1}$ ukazuje na ponašanje susceptibilnosti u skladu s Curie-Weissovim ($\chi \propto (T - T_C)^{-1}$) zakonom. Paramagnetsko ponašanje postoji sve do temperature $T \approx 1$ K kada se počne naslućivati promjena u ponašanju relaksacije. Rezultati mjerenja u okolini temperature $T = 1$ K indiciraju prelazak u metalno stanje tj. stanje teških fermiona gdje se relaksacija $(T_1T)^{-1}$ ponaša u skladu s tzv. Korringa zakonom [57]:

$$(T_1T)^{-1} = \frac{\pi k_B}{\hbar} A^2 g^2(E_F). \tag{5.14}$$

Faktori A i $g(E_F)$ označavaju jačinu hiperfinog vezanja odnosno gustoću elektronskih

stanja na Fermijevoj energiji. Korringa zakon susceptibilnost metala pritom aproksimira susceptibilnošću Fermijevog plina.

Razlike ponašanja temperaturnih ovisnosti spektra i T_1 relaksacijskog vremena upućuju na fluktuacije na $q > 0$ dijelu Fermijeve plohe ($T < 1$ K). Produživanje relaksacijskog vremena T_1 (čak 100 puta) na temperaturama ispod $T \approx 800$ mK najvjerojatnije je rezultat nagle promjene u gustoći elektronskih stanja uzrokovane uspostavom AFQ uređenja koje ubacuje procjep u Fermijevu plohu.



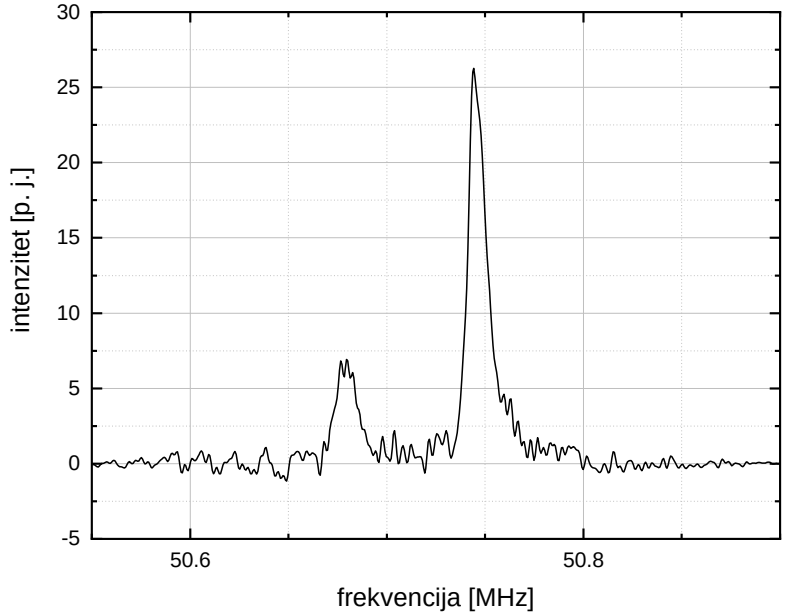
Slika 5.13: Temperaturna ovisnost r (stretch) parametra i omjera m_1 i m_0 parametara modela. Raspon pogreške dobiven je direktno iz računalne prilagodbe modela relaksacijske krivulje. Oba parametra, r i m_1/m_0, su jednaka 1 pri egzaktnom podudaranju s modelom.

Nastupanje metalnog stanja popraćeno je i promjenom eksperimentalnog stretch r parametra tako signalizirajući pojavu fluktuacija u sustavu zbog kojih predloženi model relaksacije lošije opisuje eksperimentalne podatke. Isto ponašanje pokazuju i eksperimentalni parametri m_0, m_1 tj. njihov omjer koji sugerira da sustav izgubi više magnetizacije nego što je posjeduje na početku mjerenja $m_1/m_0 > 1$. Naravno, ovo je posljedica samo numeričke prilagodbe što potvrđuje da fluktuacije, koje nisu bile vidljive u spektru, znatno utječu na mjerenje. Nakon prijelaza, relativna promjena magnetizacije se vraća na uobičajene vrijednosti.

^{29}Si NMR spektar i relaksacijska vremena

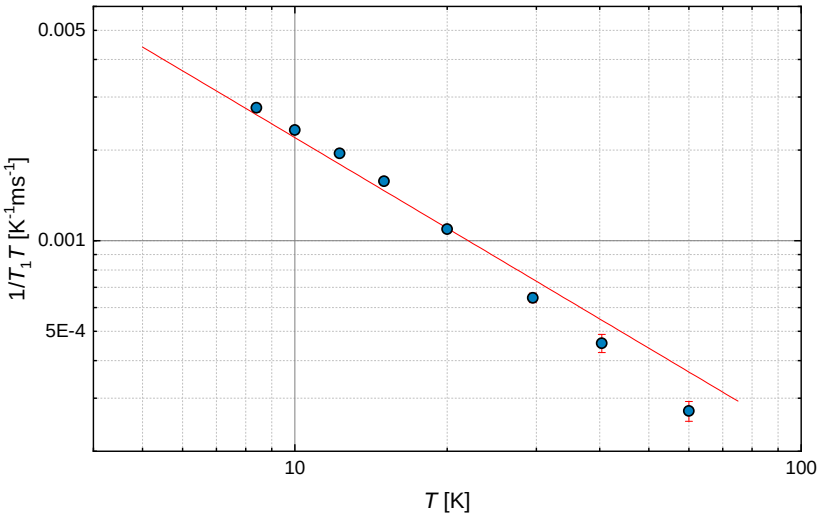
Proučavanje okoline pozicije Ce(4a) započeto je inicijalnim ^{29}Si NMR mjerenjima pri temperaturama od 8.5 K do 60 K (M. S. Grbić). Jezgra ^{29}Si posjeduje spin $I = 1/2$

zbog čega ne dolazi do kvadrupolnog cijepanja linija u spektru niti spektar vidi pojavu eventualnog nabojnog uređenja. Uspostava magnetskog uređenja, koja bi utjecala na oblik spektra, očekuje se tek pri temperaturama $T_N = 270$ mK [1, 2] zbog čega nije provođeno mjerenje temperaturne ovisnosti pri višim temperaturama.



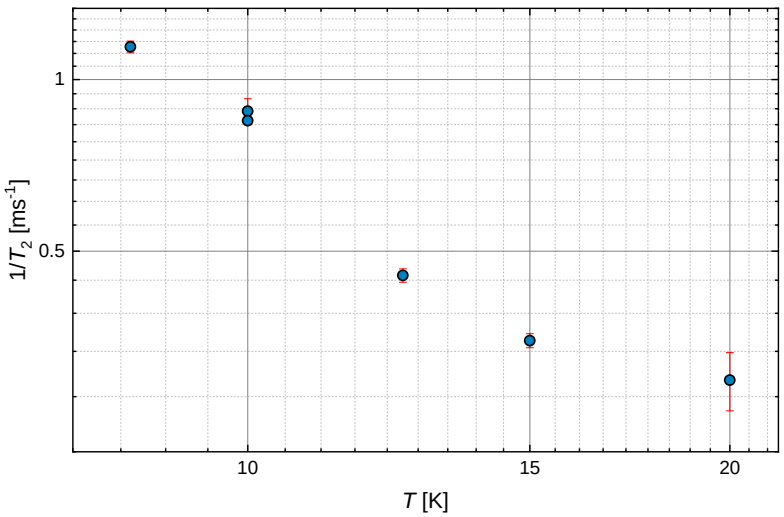
Slika 5.14: NMR spektar ^{29}Si u CPS-u za magnetsko polje $B = 6$ T u smjeru $[100]$ pri temperaturi od 20 K.

Spektar pri temperaturi $T = 20$ K sastoji se od dvije linije koje odgovaraju različitim pozicijama atoma silicija. Linija manjeg intenziteta odgovara Si pozicijama (2) koje Ce(4a) vide u kristalografskom [100] smjeru, dok ona većeg intenziteta dolazi od onih pozicija (4) koje Ce(4a) vide u [010] i [001] smjerovima (4). Postojanje samo dvije uske linije u spektru potvrda je orijentacije uzorka tj. magnetskog polja točno u [100] smjeru.



Slika 5.15: Temperaturna ovisnost T_1 relaksacijskog vremena za ^{29}Si ($B = 12$ T, [100] smjer) u temperaturnom rasponu od 8.5 K do 60 K. Crvena linija prikazuje $\propto T^{-1}$ ovisnost relaksacijskog vremena.

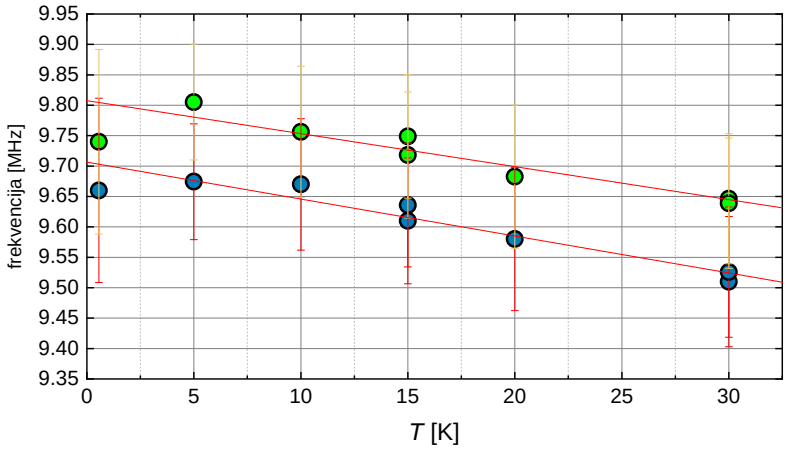
Relaksacijska mjerenja T_1 vremena za ^{29}Si također pokazuju ovisnost u skladu s Curie-Weissovim zakonom karakterističnu za paramagnetsko stanje. Podsjetimo, za poziciju Pd(8c) paramagnetsko stanje postoji sve do temperature $T \approx 1$ K. S druge strane, spin-spin T_2 relaksacijsko vrijeme značajno se skraćuje sa smanjenjem temperature čak i u području relativno visokih temperatura. Ovaj rezultat znak je postojanja jakih fluktuacija u blizini Ce(4a) pozicije.



Slika 5.16: Eksperimentalno utvrđena temperaturna ovisnost T_2 relaksacijskog vremena za ^{29}Si ($B = 12$ T, [100] smjer) u rasponu od 8.5 K do 20 K.

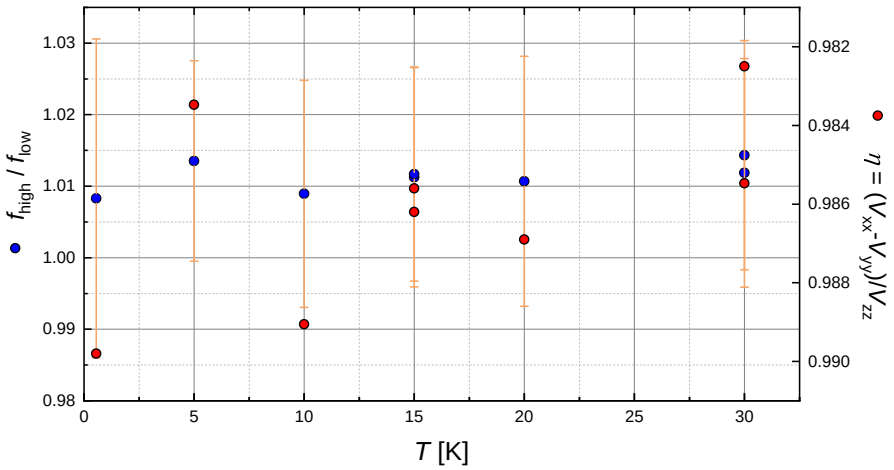
Temperaturna ovisnost NQR spektra ^{105}Pd(4a)

Istraživanje okoline Ce(4a) pozicije nastavljeno je mjerenjem temperaturne ovisnosti NQR spektara ^{105}Pd(4a) pozicija. Spektri Pd(4a) pozicije izmjereni su pri temperaturama od 555 mK do 30 K. Odmah je opaženo kako pozicija spektralnih linija ($\bar{f} \approx 9.7$ MHz) značajno odstupa od predviđanja dobivenih iz DFT proračuna ($\bar{f}_{\mathrm{DFT}} = 11.54$ MHz). Ova činjenica upućuje na postojanje jakih elektronskih korelacija koje narušavaju točnost DFT proračuna. Ustanovljeno je postojanje dvije bliske spektralne linije kao posljedice jako asimetričnog gradijenta električnog polja ($\eta \approx 1$). Izmjerene linije imaju širinu od FWHM ≈ 300 kHz te također pokazuju linearnu ovisnost o temperaturi povezanu sa širenjem kristalne ćelije ($T > 20$ K) i kontinuiranom promjenom doprinosa hibridizacije.



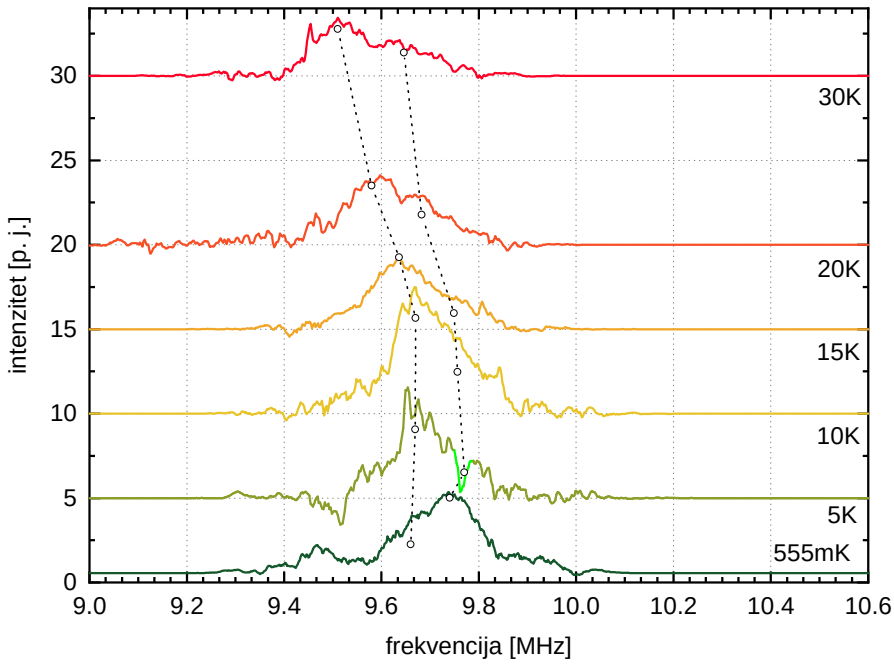
Slika 5.17: Temperaturna ovisnost frekvencija rezonancije za dva prijelaza ($5/2 \rightarrow 3/2$, $3/2 \rightarrow 1/2$) Pd(4a) jezgre prikazana na linearnoj skali; kao raspon pogreške uzeta je širina rezonancije na pola maksimuma (FWHM). Crvene linije prikazuju pretpostavljenu linearnu ovisnost.

Parametar asimetrije EFG tenzora izračunat je numerički (3.26) iz omjera centralnih frekvencija dvaju linija. Prosječna apsolutna vrijednost parametra asimetrije η također pokazuje malo odstupanje od DFT proračuna ($\eta_{\mathrm{DFT}} = 0.916$, $\eta_{\mathrm{exp.}} \approx 0.98$).



Slika 5.18: Temperaturna ovisnost omjera dvaju frekvencija rezonancije koje odgovaraju prijelazima $5/2 \rightarrow 3/2$ i $3/2 \rightarrow 1/2$) te izračunati parametar asimetrije EFG-a η.

Omjeri frekvencija linija u spektru te parametar asimetrije η također pokazuju minimalnu ovisnost o temperaturi. Ipak, zbog velikih apsolutnih pogrešaka, kao i upitnog rezultata mjerenja pri temperaturi $T = 5$ K nije moguće definitivno ustvrditi prirodu ove ovisnosti.



Slika 5.19: Promjena oblika rezonantne krivulje za Pd(4a); krivulje su skalirane s temperaturnim faktorom te su njihovi pomaci (y-offset) proporcionalni temperaturi. Prazni kružići prikazuju pozicije maksimuma dobivenih prilagodbom Lorentzove krivulje na rezultate mjerenja. Nedostatak signala (svijetlo zeleno) otežava interpretaciju rezultata pri $T = 5$ K.

Kvalitativno razmatranje promjene oblika spektara Pd(4a) pozicije pri različitim temperaturama ukazuje na veću prisutnost elektronskih korelacija u odnosu na Pd(8c) poziciju. Preklapanje dvaju spektralnih linija otežava kvantitativnu obradu podataka. Ipak, promjena oblika spektra s porastom temperature upućuje na promjenu parametra η ili, još vjerojatnije, T_2 relaksacijskog vremena.

Mjerenja NQR spektara ove pozicije pri još nižim temperaturama, kao i relaksacijskih vremena (T_1 i T_2), dat će nove informacije koje će zasigurno pomoći u razjašnjavanju fizike u okolini Ce(4a) pozicije.

6 Zaključak

Mjerenjem temperaturne ovisnosti NQR spektara i vremena relaksacije dobili smo važna saznanja o tome kako lokalna proba (NQR, NMR) vidi različite faze i uređenja CPS-a koja su istaknuta u dosadašnjim istraživanjima [43].

Iz temperaturne ovisnosti NQR spektara obaju pozicija, Pd(4a) i Pd(8c), može se zaključiti da visokotemperaturno ponašanje ($T > 5$ K) ne sadržava novu fiziku, već je posljedica termičke ekspanzije kristalne strukture uzorka. Zanimljivo je kako je ova ovisnost postojana minimalno do temperature $T = 68$ mK u slučaju Pd(8c) spektara.

Identični oblici temperaturno skaliranih NQR spektara za poziciju Pd(8c) ispod temperature od $T = 1$ K sugeriraju da ta pozicija ne vidi pretpostavljeno antiferomagnetsko uređenje ($T_N = 270$ mK), kao ni antiferokvadrupolarnu fazu ($T_Q = 450$ mK). Kako je cijepanje spektralnih linija neizbježna posljedica antiferomagnetskog uređenja vrlo je vjerojatno da lokalizirani momenti na pozicijama Ce(8c) nisu magnetski aktivni. Kvadrupolno uređenje, s druge strane, ne bi bilo vidljivo u spektru zbog simetrije kvadrupolnog Hamiltonijana, ali je zanimljivo da se ono ne odražava u T_2 relaksacijskom vremenu (širenje signala).

Spin-rešetka relaksacijsko vrijeme pokazuje Curie-Weissovu ovisnost susceptibilnosti karakterističnu za paramagnetsko stanje sve do temperature $T = 1$ K. Niskotemperaturna mjerenja ipak otkrivaju ulazak CPS sustava u stanje teških fermiona pri $T < 800$ mK. Ovaj prijelaz popraćen je promjenom temperaturnog ponašanja susceptibilnosti kao i naglom promjenom gustoće elektronskih stanja na Fermijevoj razini. Ispod temperature $T = 800$ mK susceptibilnost pokazuje ovisnost sličnu kao za jednostavan metal (Korringa).

Istraživanje okoline druge pozicije, Ce(4a), sugerira postojanje jakih fluktuacija koje se manifestiraju kroz značajno skraćivanje T_2 relaksacijskog vremena u ^{29}Si NMR mjerenjima već pri temperaturama od 10-ak kelvina. Spin-rešetka relaksacijsko vrijeme pak potvrđuje da se na temperaturama višim od 1 K sustav nalazi u paramagnetskom stanju. Naposljetku, temperaturno ponašanje u vidu promjene oblika NQR spektara za Pd(4a) poziciju daje naslutiti da jake elektronske korelacije igraju značajnu ulogu u blizini Ce(4a) lokaliziranih momenata. Dodatnu potvrdu jakih korelacija daje značajno odstupanje DFT proračuna od eksperimentalnih podataka ($\bar{f}_{\text{DFT}} = 11.54$ MHz, $\eta_{\text{DFT}} = 0.916$; $\bar{f}_{\text{exp.}} \approx 9.7$ MHz, $\bar{\eta}_{\text{exp.}} = 0.98$)

Uzimajući u obzir rezultate mjerenja za poziciju Pd(8c), mjerenja spektara na još nižim temperaturama, ispod 1 K, kao i relaksacijskih vremena za Pd(4a) poziciju nesumnjivo će dati važna saznanja o prirodi magnetskih i kvadrupolnih uređenja u CPS sustavu. Eventualno otkriće antiferomagnetskog uređenja u blizini Pd(4a) pozicija bit će prvi rezultat koji ukazuje da lokalizirani momenti Ce(4a) sudjeluju u ostvarivanju različitih faza CPS sustava.

Dodaci

Dodatak A Magnetske relaksacije

Općenito, označimo li s p_m odstupanje populacije s projekcijom spina m od ravnotežnog i dopustimo li sve moguće prijelaze populacije će se mijenjati eksponencijalno u potrazi za termodinamičkom ravnotežom. Logično je pretpostaviti da će brzina prijelaza između stanja projekcije spina m i n ovisiti o razlici odstupanja njihovih populacija od ravnoteže:

$$\frac{dp_m}{dt} = \sum_{n=-I}^{I} W_{m,n}\big(p_n - p_m\big). \tag{A.1}$$

Ipak, izborna pravila magnetske interakcije dopuštaju prijelaze koji zadovoljavaju $\Delta m = \pm 1$ pa se jednadžba promjene populacija svodi na:

$$\frac{dp_m}{dt} = -\big(W_{m,m+1} + W_{m,m-1}\big)p_m + W_{m+1,m}p_{m+1} + W_{m-1,m}p_{m-1}. \tag{A.2}$$

Magnetska interakcija koja mijenja projekciju spina zadana je kvantnomehaničkim operatorima podizanja i spuštanja, I_+ i I_-. Koeficijenti $W_{m,n}$ predstavljaju vjerojatnost prijelaza i dobivaju se primjenom Fermijevog zlatnog pravila:

$$W_{m,n} \propto \frac{2\pi}{\hbar} |\,\langle n|I_\pm|m\rangle|^2 \rho_f, \tag{A.3}$$

pri čemu se pretpostavlja da je gustoća konačnih stanja ρ_f jednaka za sve elemente prijelaza pa slijedi

$$W_{m,n} = W_{n,m}. \tag{A.4}$$

Ova simetrija omogućava da u sljedećim jednadžbama koristimo samo operatore podizanja projekcije spina:

$$\frac{dp_m}{dt} = -\big(W_{m,m+1} + W_{m-1,m}\big)p_m + W_{m,m+1}p_{m+1} + W_{m-1,m}p_{m-1}. \tag{A.5}$$

gdje je

$$W_{m,m+1} = W|\,\langle m+1|I_+|m\rangle|^2 = S\big(S+1\big) - m\big(m+1\big). \tag{A.6}$$

Jednadžbu (A.5) moguće je zapisati u matričnom obliku

$$\frac{d\boldsymbol{p}}{dt} = -\boldsymbol{W} \cdot \boldsymbol{p}, \tag{A.7}$$

čije je opće rješenje:

$$\boldsymbol{p(t)} = e^{-\boldsymbol{W}t}\boldsymbol{p(0)}. \tag{A.8}$$

Promotrimo usput rješenje matrice relaksacije u najjednostavnijem slučaju, onome spina $I = 1/2$:

$$\boldsymbol{W} = \begin{pmatrix} -w & w \\ w & -w \end{pmatrix}, \quad w = W_{\uparrow,\downarrow} \tag{A.9}$$

$$p_{\uparrow,\downarrow}(t) = p_{\uparrow,\downarrow}(0)e^{-2wt} = p_{\uparrow,\downarrow}(0)e^{-t/T_1}, \quad T_1 = 1/(2w) \tag{A.10}$$

Primjećujemo da je dobro definirati karakterističnо vrijeme relaksacije T_1 kao dvostruku vrijednost eksponenta w. U slučaju spina $I = 1/2$ vrijeme T_1 predstavlja vrijeme potrebno da se populacija promjeni $1/e$ puta što je uobičajena praksa kod definiranja konstanti kod eksponencijalnih ovisnosti.

Međutim, imajući na umu da je mjereni signal tj. magnetizacija proporcionalna razlici populacija, korisno je redefinirati varijable tako da u_m predstavlja razliku razlika populacija od ravnoteže s projekcijama spina m i $m-1$:

$$u_m = p_m - p_{m-1}, \tag{A.11}$$

Promatrana veličina uvijek će biti proporcionalna mjerenoj magnetizaciji bez obzira na brzine relaksacije pojednih spinskih stanja. Također, ovim postupkom sustav jednadžbi se reducira na minimalni oblik jer varijable p_m nisu bile međusobno neovisne zbog konstantnosti broja spinova ($\sum_m p_m = 0$). Jednadžba relaksacije za u_m glasi:

$$\begin{aligned} \frac{du_m}{dt} &= -\big(W_{m,m+1} + W_{m-1,m}\big)p_m + W_{m,m+1}p_{m+1} + W_{m-1,m}p_{m-1} \\ &\quad + \big(W_{m-1,m} + W_{m-2,m-1}\big)p_{m-1} - W_{m-1,m}p_m - W_{m-2,m-1}p_{m-2} \\ &= W_{m,m+1}u_{m+1} - 2W_{m-1,m}u_m + W_{m-2,m-1}u_{m-1}, \end{aligned} \tag{A.12}$$

što se ponovno svodi na matrični zapis:

$$\frac{d\boldsymbol{u}}{dt} = -\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{u}. \tag{A.13}$$

Ova matrica više nije simetrična te njeni matrični elementi iznose:

$$\begin{aligned} A_{m,m+1} &= -W_{m,m+1} \\ A_{m,m} &= 2W_{m-1,m} \qquad . \\ A_{m,m-1} &= -W_{m-2,m-1} \end{aligned} \tag{A.14}$$

U slučaju nuklearne kvadrupolne rezonancije postoji degeneracija spinskih stanja s projekcijom $\pm m$ pa varijable u_m možemo još malo modificirati:

$$u_m = \big(p_m - p_{m-1}\big) + \big(p_{-m} - p_{-m-1}\big) \to 2(p_m - p_{m-1}\big). \tag{A.15}$$

Naposlijetku, matrica relaksacije za NQR spina $I = 5/2$ je 2×2 što je u skladu s postojanjem samo 2 prijelaza ($\pm 1/2 \to \pm 3/2$, $\pm 3/2 \to \pm 5/2$):

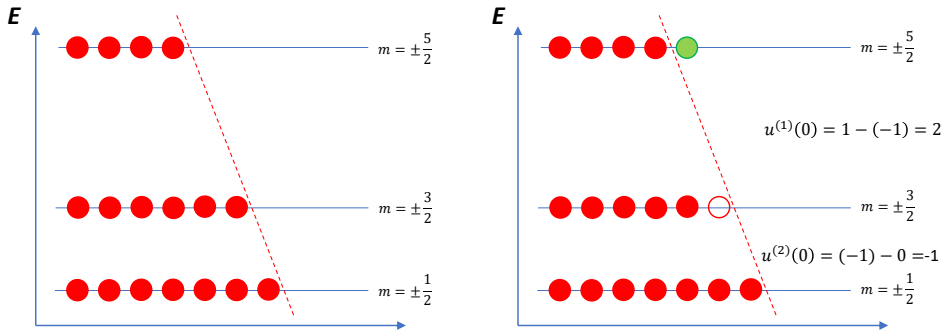
$$\boldsymbol{A} = W \begin{pmatrix} 10 & -8 \\ -5 & 16 \end{pmatrix} \tag{A.16}$$

Svojstvene vrijednosti daju konstante prijelaza:

$$\lambda_1 = 6W, \quad \lambda_2 = 20W, \tag{A.17}$$

dok svojstveni vektori opisuju karakteristične modove relaksacije:

$$\boldsymbol{V} \equiv \begin{pmatrix} \boldsymbol{v_1} & \boldsymbol{v_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 4 \\ 1 & -5 \end{pmatrix}. \tag{A.18}$$



Slika A.1: Definiranje početnih uvjeta za NQR prijelaz $5/2 \rightarrow 3/2$; početno ravnotežno stanja zadano je Boltzmanovom raspodjelom (3.34) koja se može aproksimirati linearnom funkcijom. $(\pi/2)_x$ impulsom izjednačavamo populacije $m = \pm 5/2$ i $m = \pm 3/2$ razina - nema neto magnetizacije u $x - y$ ravnini.

Relaksacija je preko karakterističnih modova u potpunosti definirana zadavanjem početnih uvjeta vektorom $\boldsymbol{u}(0)$:

$$\boldsymbol{u}(0) = \boldsymbol{V} \cdot \boldsymbol{a} \tag{A.19}$$

$$\boldsymbol{u}(0) = \begin{pmatrix} 2 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \rightarrow \quad \boldsymbol{a} = \begin{pmatrix} 3/7 \\ 2/7 \end{pmatrix}. \tag{A.20}$$

Konačno, ukupna je relaksacija zbroj karakterističnih relaksacija za promatrani sustav:

$$u_m(t) = \sum_i a_i v_{mi} e^{-\lambda_i t} \tag{A.21}$$

Primjerice, za kvadrupolni prijelaz $5/2 \rightarrow 3/2$ vremenska ovisnost magnetizacije gdje sustav posjeduje neku početnu magnetizaciju M_0 iznosi:

$$u_{5/2}(t) = \frac{6}{7} e^{-3t/T_1} + \frac{8}{7} e^{-10t/T_1} \tag{A.22}$$

$$M(t) = M_0 - M_1 \left(\frac{3}{7} e^{-3t/T_1} + \frac{4}{7} e^{-10t/T_1} \right) \tag{A.23}$$

Sličan račun možemo primjeniti i na primjeru NMR-a spina $I = 3/2$ gdje matrica nije

reducirana (A.15) jer sustav ne posjeduje kvadrupolnu degeneraciju:

$$\boldsymbol{A} = \begin{pmatrix} 6 & -4 & 0 \\ -3 & 8 & -3 \\ 0 & -4 & 6 \end{pmatrix}. \tag{A.24}$$

Kao provjera točnosti rezultata može nam poslužiti dobro poznato ponašanje relaksacije središnje NMR linije $-1/2 \rightarrow +1/2$ za koju su početni uvjeti zadani vektorom:

$$\boldsymbol{u}(0) = \begin{pmatrix} 1 \\ -2 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{A.25}$$

odnosno vremenska evolucija magnetizacije jednadžbom:

$$M(t) = M_0 - M_1\left(\frac{1}{10}e^{-t/T_1} + \frac{9}{10}e^{-6t/T_1}\right). \tag{A.26}$$

Dobiveni koeficijenti mogu se pronaći u literaturi, no zbog velikog broja mogućih pobuđenja tj. početnih uvjeta uvijek je dobro poznavati izloženi matematički model.

Dodatak B Numerička simulacija cijepanja NQR linija

Računalni kod za numeričku simulaciju cijepanja NQR linija u malom magnetskom polju napisan je u programskom paketu MATLAB. Program se sastoji od 4 povezane skripte koje generiraju konačne rezultate.

Skripta (funkcija) *Angles.m* služi za izračun sfernih kuteva θ i ϕ za zadani vektor vanjskog magnetskog polja. Kao ulazni podatak skripta uzima datoteku koja sadrži podatke o EFG tenzoru za svih 20 pozicija ^{105}Pd (60×3).

Skripta 1: Angles.m

```
function a = Angle()

%H field vector
H = [1 0 0];
H = H/norm(H);

%EFG input file, space delimited
efg_data = dlmread('EFG_Pd.txt');
for i=0:19
    efg_all(:,:,i+1) = efg_data(i*3+1:i*3+3,1:3);
end

%H-vector angle calculation (EFG system)
for i=1:20
    %EFG tensor diagonalization
    [V, E] = eig(efg_all(:,:,i));
    [egl,ind] = sort(abs(diag(E)));
    egv = V(:,ind);
    eta = (egl(2)-egl(1))/egl(3);

    %H-vector direction in EFG system
    H_efg = egv'*H';
    [phi, theta, r] = cart2sph(H_efg(1),H_efg(2),H_efg(3));
    a(i,:) = [eta 90-theta*180/pi phi*180/pi];


end

%Angles.out output file
dlmwrite('Angles.out',a,'delimiter','\t','precision',5);

end
```

Drugi dio skripte, funkcija *Ham_Diag.m*, uzima podatke o izračunatim kutevima i generira ukupne Hamiltonijane (NMR + NQR) te ih dijagonalizira. Dijagonalizacijom se dobivaju frekvencije prijelaza i njihovi intenziteti koji se kasnije koriste za grafički prikaz.

Skripta 2: Ham_Diag.m

```
function h = Ham_Diag(H,nuqu1,eta,theta,phi,ThInit,PhiInit)
if nargin == 5   % if the number of inputs equals 5
  ThInit=0;
  PhiInit=0;
```

```
elseif nargin == 6
  PhiInit=0;
end

gamma1 = 1.94838; % 105Pdgamma = 1.94838
Ispin = 5/2;      % 105Pd spin
N = 2*Ispin+1;

% Eigenvalues.
a = Ispin*(Ispin+1);
HX = H*sin((theta-ThInit)*pi/180)*cos((phi-PhiInit)*pi/180);
HY = H*sin((theta-ThInit)*pi/180)*sin((phi-PhiInit)*pi/180);
HZ = H*cos((theta-ThInit)*pi/180);


% Quadrupolar part of the Hamiltonian

HamQ = zeros(N);

for i=1:N,
    m = (N-1)/2+1-i;
    HamQ(i,i) = 3*m*m-a; % Diagonal terms
end

for i=1:N-2,
    m = (N-1)/2+1-i;
    HamQ(i,i+2) = eta/2*sqrt(a-m*(m-1))*sqrt(a-(m-1)*(m-2));
end

for i=1:N-2,
    HamQ(i+2,i) = HamQ(i,i+2); % Since HamQ is real, HamQ is symmetrical
end

HamQ1 = nuqu1*HamQ/6;

% Magnetic part of the Hamiltonian
IZ = zeros(N);
for i=1:N,
    m = (N-1)/2+1-i;
    IZ(i,i) = m;
end

IX = zeros(N);
for i=1:N-1,
    m = (N-1)/2+1-i;
    IX(i,i+1) = 0.5*sqrt(a-m*(m-1));
    IX(i+1,i) = IX(i,i+1);
end

IY = zeros(N);
for i=1:N-1,
    m = (N-1)/2+1-i;
    IY(i,i+1) = -0.5*sqrt(a-m*(m-1))*sqrt(-1);
    IY(i+1,i) = -IY(i,i+1);
end

HamMag1 = gamma1*(IZ*HZ + IX*HX + IY*HY);

% Total Hamiltonian
Ham1 = HamQ1-HamMag1;

% Eigenvalues of the Hamiltonian
[V,E] =eig(Ham1); % for 105Pd
E1 = diag(E);
```

```
% Calculation of frequencies of transitions
n_count=1;
 %F1 = zeros(N-1,1);
    for i=1:N-1
        for j=i+1:N
            freq=E1(N+1-i)-E1(N+1-j);
            F1(n_count,:)= freq;
            inten=abs(transpose(V(:,N+1-i))*IX*V(:,N+1-j))^2;
            I1(n_count,:)= inten;
            n_count=n_count+1;
        end
    end

h = [F1 I1];
end
```

Naposljetku, procedure *CPS_Spectrum.m* i *CPS_contourH.m* grafički prikazaju spektar odnosno njegovu ovisnost o magnetskom polju. Jedini proizvoljni parametar u numeričkoj simulaciji jest širina linija koja je postavljena u skladu s provedenim mjerenjima.

Skripta 3: CPS_Spectrum.m

```
%H-magnitude
H = 0.5;

%Spectrum resolution
n=3000;
xx = linspace(0,50,n);
yy = zeros(length(xx));
yy = yy(1,:);
dlmwrite('CPS_Spectrum.out',n,'delimiter','\t');


%EFG axis data
temp1 = Angle();
eta = temp1(:,1);
theta = temp1(:,2);
phi = temp1(:,3);

%[freq, intsy] = Ham_Diag(magnitude, nuqu1, eta, theta, phi, [ThInit,
    ↪ PhiInit])
temp2 =[0 0];
freq = [];
intsy = [];

for i=1:length(eta)
    if eta(i) < 0.5          %Pd1
        temp2 = Ham_Diag(H, 20.3, eta(i), theta(i), phi(i));
    elseif eta(i) > 1.5      %Pd2
        temp2 = Ham_Diag(H, 5.46, eta(i), theta(i), phi(i));
    end
        %add to spectrum data [freq, intensity]
        freq = cat(1,freq,temp2(:,1));
        intsy = cat(1,intsy,temp2(:,2));
end

%spectrum plot
for i=1:length(freq)
    if intsy(i)>0.1
        yy = yy + intsy(i)*freq(i)*gaussmf(xx,[0.18 freq(i)]);
```

```
    end
end

name = 'Resonance spectrum @ ' + string(H) + 'T';
spectrum = figure('Name',name);
plot(xx, yy,'g')
xlabel('Frekvencija [MHz]');
ylabel('Intenzitet [p. j.]');

%spectrum ASCII tab delimited output
dlmwrite('CPS_spectrum.out',[freq intsy],'-append','delimiter','\t');
```

Skripta 4: CPS_contourH.m

```
%H field range
Hmin = 0;
Hmax = 0.5;

n=600;           %spectrum resolution; n <= 600 (recommended)
fmin = 15;        %minimum freq
fmax = 45;       %maximum freq
yy = fmin:(fmax-fmin)/n:fmax;
zz = zeros(n+1);

%EFG axis data
temp1 = Angle();
eta = temp1(:,1);
theta = temp1(:,2);
phi = temp1(:,3);
for j=1:n %x-axis (angle)

    %H field
    H = (Hmax-Hmin)/n*j;

    %Ham_Diag(magnitude, nuqu1, eta, theta, phi)
    temp2 =[0 0];
    freq = [];
    intsy = [];

    for i=1:length(eta)
        if eta(i) < 0.5         %Pd1
            temp2 = Ham_Diag(H, 20.3, eta(i), theta(i), phi(i));
        elseif eta(i) > -0.5     %Pd2
            temp2 = Ham_Diag(H, 5.46, eta(i), theta(i), phi(i));
        end
            %add to spectrum data (freq, intensity)
            freq = cat(1,freq,temp2(:,1));
            intsy = cat(1,intsy,temp2(:,2));
    end

    %Spectrum plot
    for i=1:length(freq)
        if intsy(i)>0.1
            zz(:,j) = zz(:,j) + intsy(i)*freq(i)*gaussmf(yy',[0.18 freq(
                ↪ i)]);
        end
    end
end

contourH = figure('Name','NQR line split');
imagesc(zz,'XData',[Hmin Hmax],'YData',[fmin fmax]); %maximum freq
xlabel('Magnetsko polje H [T]');
ylabel('Frekvencija [MHz]');
set(gca,'YDir','normal'); %reverse y-axis
```

```
%signal intensity matrix ASCII output
dlmwrite('CPS_contourH.out',zz,'delimiter','\t');
```

Literatura

[1] Deen, P. P., Strydom, A. M., Paschen, S., Adroja, D. T., Kockelmann, W., Rols, S., Quantum fluctuations and the magnetic ground state of $Ce_3Pd_{20}Si_6$. // Physical Review B, 81(6)(2010), 064427.

[2] Portnichenko, P. Y., Paschen, S., Prokofiev, A., Vojta, M., Cameron, A. S., Mignot, J. M., ... Inosov, D. S., Incommensurate short-range multipolar order parameter of phase II in $Ce_3Pd_{20}Si_6$. // Phys. Rev. B, 94(24)(2016), str. 1–6.

[3] Custers, J., Lorenzer, K. A., Müller, M., Prokofiev, A., Sidorenko, A., Winkler, H., ... Paschen, S., Destruction of the Kondo effect in the cubic heavy-fermion compound $Ce_3Pd_{20}Si_6$. // Nat. Materials, 11(3)(2012)., str. 189–194.

[4] Wirth, S., Steglich, F., Exploring heavy fermions from macroscopic to microscopic length scales. // Nat. Rev. Materials, 1(10).(2016)

[5] Hertz, J. A. Quantum critical phenomena. // Phys. Rev. B 14(1976), str. 1165–1184.

[6] Chakravarty, S., Halperin, B. I., Nelson, D. R., Two-dimensional quantum Heisenberg antiferromagnet at low temperatures. // Phys. Rev. B 39(1989), str. 2344–2371.

[7] Andres, K., Graebner, J. E., Ott, H. R., 4f-virtual-bound-state formation in $CeAl_3$ at low temperatures. // Phys. Rev. Lett. 35(1975), str. 1779–1782.

[8] Steglich, F. et al., Superconductivity in the presence of strong Pauli paramagnetism: $CeCu_2Si_2$. Phys. Rev. Lett. 43(1979), str. 1892–1896.

[9] Ott, H. R., Rudigier, H., Fisk, Z. Smith, J. L., UBe_{13}: An unconventional actinide superconductor. // Phys. Rev. Lett. 50(1983), str. 1595–1598.

[10] Stewart, G. R., Fisk, Z., Willis, J. O., Smith, J. L., Possibility of coexistence of bulk superconductivity and spin fluctuations in UPt_3. // Phys. Rev. Lett. 52(1984), str. 679–682.

[11] Schlabitz, W. et al., Superconductivity and magnetic order in a strongly interacting Fermi system: URu_2Si_2. // Z. Phys. B 62(1986), str. 171–177.

[12] Kondo, J., Resistance minimum in dilute magnetic alloys. // Prog. Theor. Phys. 32(1964), str. 37–49.

[13] Wilson, K. G., The renormalization-group and critical phenomena. // Rev. Mod. Phys. 55(1983), str. 583–600.

[14] Allen, J. W., Oh, S. J., Maple, M. B., Torikachvili, M. S., Large Fermi-level resonance in the electron-addition spectrum of $CeRu_2$ and $CeIr_2$ // Phys. Rev. 28(1983), str. 5347.

[15] Coleman, P., Heavy Fermions: Electrons at the Edge of Magnetism, J. Wiley and Sons, 2007.

[16] Doniach, S., Kondo lattice and weak antiferromagnetism. // Phys. B 91(1977), str. 231–234.

[17] Gegenwart, P., Si, Q., Steglich, F., Quantum criticality in heavy-fermion metals. // Nature Physics, 4(3)(2008), str. 186–197.

[18] Coleman, P., Pépin, C., Si, Q., Ramazashvili, R., How do Fermi liquids get heavy and die? // J. Phys. Cond. Mat., 13(35).(2001)

[19] Gegenwart, P. et al., Non-Fermi-liquid effects at ambient pressure in a stoichiometric heavy-fermion compound with very low disorder: $CeNi_2Ge_2$. // Phys. Rev. Lett. 82(1999), str. 1293–1296.

[20] Enayat, M. et al., Superconducting gap and vortex lattice of the heavy fermion compound $CeCu_2Si_2$. // Phys. Rev. B 93(2016), 045123.

[21] Kittaka, S. et al., Multiband superconductivity with unexpected deficiency of nodal quasiparticles in $CeCu_2Si_2$. // Phys. Rev. Lett. 112(2014), 067002.

[22] Küchler, R. et al., Quantum criticality in the cubic heavy-fermion system $CeIn_{3-x}$. // Snx. Phys. Rev. Lett. 96(2006), 256403.

[23] Hoffman, J. E., Spectroscopic scanning tunneling microscopy insights into Fe-based superconductors. // Rep. Prog. Phys. 74(2011), 124513.

[24] Küchler, R. et al., Grüneisen ratio divergence at the quantum critical point in $CeCu_{6-x}$. // Agx. Phys. Rev. Lett. 93(2004), 096402.

[25] Schröder, A. et al. ,Onset of antiferromagnetism in heavy-fermion metals. // Nature 407(2000), str. 351–355.

[26] Shishido, H., Settai, R., Harima, H., Onuki, Y. A drastic change of the Fermi surface at a critical pressure in $CeRhIn_5$: dHvA study under pressure. // J. Phys. Soc. Jpn 74(2005), str. 1103–1106.

[27] Custers, J. et al., The break-up of heavy electrons at a quantum critical point. // Nature 424(2003), str. 524–527.

[28] Paschen, S. et al., Kondo destruction in heavy fermion quantum criticality and the photoemission spectrum of $YbRh_2Si_2$. // J. Magn. Magn. Mater. 400(2016), 17–22.

[29] Thompson, J. D., Fisk, Z., Progress in heavy-fermion superconductivity: Ce115 and related materials. // J. Phys. Soc. Jpn 81(2012), 011002.

[30] Allan, M. P. et al., Imaging Cooper pairing of heavy fermions in $CeCoIn_5$. // Nat. Phys. 9(2013), 468–473.

[31] Aynajian, P. et al., Visualizing heavy fermions emerging in a quantum critical Kondo lattice. // Nature 486(2012), 201–206.

[32] Park, T. et al. Hidden magnetism and quantum criticality in the heavy fermion superconductor $CeRhIn_5$. Nature 440, 65–68 (2006).

[33] Jaccard, D., Behnia, K., Sierro, J., Pressure-induced heavy fermion superconductivity in $CeCu_2Ge_2$. // Phys. Lett. A 163(1992), str. 475–480.

[34] Yuan, H. Q. et al., Observation of two distinct superconducting phases in $CeCu_2Si_2$. // Science 302(2003), str. 2104–2107.

[35] Sato, N. K. et al., Strong coupling between local moments and superconducting "heavy" electrons in UPd_2Al_3. // Nature 410(2001), str. 340–343.

[36] Saxena, S. S. et al., Superconductivity on the border of itinerant-electron ferromagnetism in UGe_2. // Nature 406(2000), str. 587–592

[37] Lévy, F., Sheikin, I., Grenier, B., Huxley, A. D., Magnetic field-induced superconductivity in the ferromagnet URhGe. // Science 309(2005), str. 1343–1346.

[38] Huy, N. T. et al., Superconductivity on the border ofweak itinerant ferromagnetism in UCoGe. // Phys. Rev. Lett. 99(2007), 067006.

[39] Benlagra, A., Fritz, L., Vojta, M., Kondo lattices with inequivalent local moments: Competitive versus cooperative Kondo screening. // Phys. Rev. B., str. 84(7)(2011), str. 1–13.

[40] Nikiforov, V. N., Koksharov, Y. A., Mirkovic, J., Kochetkov, Y. V., New dense Kondo systems Ce3Pd20Ge (Si) 6 and related compounds Sm (Yb) 3Pd20Ge (Si) 6. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 163(1–2)(1996), str. 184–192.

[41] Okiji, A., Kawakami, N., Crystal-field effect on the magnetic properties of the degenerate Anderson model. // J. Magn. Magn. Mater. 54-57(1986) str. 327.

[42] Nikiforov, V. N., Koksharov, Y. A., Gribanov, A. V., Baran, M., Irkhin, V. Y., Molecular magnetism and crystal field effects in the Kondo system $Ce_3Pd_{20}(Si,Ge)_6$ with two Ce sublattices.// Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 383(2015), str. 215–219.

[43] Mitamura, H., Tayama, T., Sakakibara, T., Tsuduku, S., Ano, G., Ishii, I., ... Kitazawa, H., Low Temperature Magnetic Properties of Ce3Pd20Si6. J. Phys. Soc. Jpn, 79(7)(2010), 074712.

[44] Paschen, S., Laumann, S.,Prokofiev, A., Strydom, A. M., Deen, P. P., Stewart, J. R., Neumaier, K., Goukassov, A., Mignot, J.-M., First neutron measurements on $Ce_3Pd_{20}Si_6$. // Physica B 403(2008), str. 1306.

[45] Goto, T., Watanabe, T., Tsuduku, S., Kobayashi, H., Nemoto, Y., Yanagisawa, T., Akatsu, M., Ano, G., Suzuki, O., Takeda, N., Donni, A., Kitazawa, H., Quadrupole Ordering in Clathrate Compound $Ce_3Pd_{20}Si_6$. // J. Phys. Soc. Jpn. 78(2009) 024716.

[46] Kupčić, I., Barišić, S., Tutiš, E., Electric-field-gradient analysis of high-Tc superconductors. // Phys. Rev. B, 57(14)(1998), str. 8590–8600.

[47] Kaufmann, E. N., Vianden, R. J., The electric field gradient in noncubic metals. Rev. Mod. Phys., 51(1)(1979), str. 161–214.

[48] Slichter, C. P., Principles of Magnetic Resonance. 3. izdanje, Springer, 1996.

[49] Sundfors, R.K., Bolef, D.I., Fedders, P.A., Nuclear acoustic resonance in metals and alloys: A review // Hyperfine Interactions 14(1983), str. 271-313.

[50] MacLaughlin, D. E., Williamson, J. D., Butterworth, J., Nuclear spin-lattice relaxation in pure and impure indium in normal state. Phys. Rev. B. 4(1)(1971), str. 60-70.

[51] Colarieti Tosti, M. (2004). Theory of Crystal Fields and Magnetism of f-electron Systems. Doktorski rad. Department of Physics, Uppsala University, SE-75121, Uppsala, Švedska

[52] Takeda, N., Kitagawa, J., Ishikawa, M., New Heavy-Electron System $Ce_3Pd_{20}Si_6$ // J. Phys. Soc. Jpn. 64(1995), str. 387.

[53] Gribanov, A. V., Seropegin, Y. D., Bodak, O. J., Crystal structure of the compounds $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ and $Ce_3Pd_{20}Si_6$ //J. Alloys Compd. 204(1994), str. L9-L11.

[54] Yamamoka, H., Schwier, E. F., Masashi, A., Shimada, K., Tsujii, N., Jarrige, I., ... Kitazawa, H., Electronic sturucture of heavy fermion caged-compound $Ce_3Pd_{20}X_6$ (X = Si, Ge) studied by photoelectron spectroscopy and density functional theory // Phys. Rev. B 91(11)(2015), 115139.

[55] Hahn, E. L., Spin echoes // Phys. Rev. 80(1950), str. 580.

[56] Johnston, D. C., Stretched exponential relaxation arising from a continuous sum of exponential decays // Phys. Rev. B 74(2006), 184430.

[57] Korringa, J., Nuclear magnetic relaxation and resonance line shift in metals // Physica 16(1950), str. 601.

[58] Abragam, A., Principles of Nuclear Magnetism. 1. izadnje, Oxford University Press, 1962.