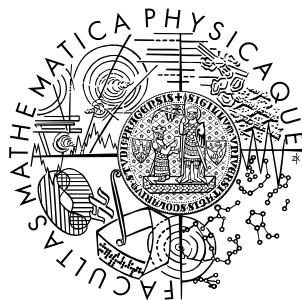


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Richard Řezníček

Spektra jaderné magnetické rezonance magnetitu se substitucí zinku

Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Helena Štěpánková, CSc.

Studijní program: Fyzika, obecná fyzika

2008

Na tomto místě bych rád poděkoval Doc. RNDr. Heleně Štěpánkové, CSc. za odborné vedení mé bakalářské práce, poskytnutí podkladů a cenných rad. Dále pak děkuji Mgr. Vojtěchu Chlanovi za pomoc při měření a Doc. Mgr. Jaroslavu Kohoutovi, Dr. za praktické připomínky.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce.

V Praze dne 26. května 2008

Richard Řezníček

Obsah

1	Úvod	5
2	Metoda NMR	6
2.1	Princip NMR	6
2.1.1	Magnetický moment jádra	6
2.1.2	Interakce s magnetickým polem	6
2.1.3	Vliv radiofrekvenčního pole	7
2.1.4	Jaderná magnetizace	7
2.1.5	Blochovy rovnice	8
2.2	Pulsní sekvence	9
2.2.1	Signál volné precese (FID)	9
2.2.2	Spinové echo	10
2.2.3	Sekvence CPMG	10
2.3	Spektrum NMR	11
2.4	Spektrometr NMR	11
2.5	NMR v magnetikách	12
3	Struktura magnetitu	14
3.1	Krystalová struktura magnetitu	14
3.2	Magnetická struktura magnetitu	16
3.3	NMR v magnetitu	16
3.4	Vliv substituce zinku	17
4	Měření a diskuse výsledků	20
4.1	Měřené vzorky	20
4.2	Podmínky a parametry měření	21
4.3	Spektra NMR	21
4.4	Satelitní struktura spekter NMR	30
4.5	Spin-mřížková a spin-spinová relaxace	36
4.6	Diskuse	51
5	Závěr	55
	Literatura	57

Název práce: Spektra jaderné magnetické rezonance magnetitu se substitucí zinku

Autor: Richard Řezníček

Katedra (ústav): Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Helena Štěpánková, CSc.

e-mail vedoucího: Helena.Stepankova@mff.cuni.cz

Abstrakt: Náplní této bakalářské práce bylo studium souboru monokrystalických vzorků magnetitu s různými koncentracemi substituce zinku pomocí metody jaderné magnetické rezonance. Cílem bylo vyhodnocení vlivu substituce na spektra NMR jader ^{57}Fe a na spin-mřížkové a spin-spinové relaxační doby měřené v nulovém externím magnetickém poli při teplotách pod (4,2 K) i nad (198 K a 273 K) Verweyovým přechodem. Bylo pozorováno rozšiřování spektrálních čar s rostoucí koncentrací zinku. Ve spektrech změřených při teplotách nad Verweyovým přechodem byla nalezena struktura satelitních signálů indukovaných přítomností zinku. Byly popsány změřené závislosti relaxačních dob spektrálních čar na koncentraci substituce.

Klíčová slova: NMR, magnetit, substituce Zn, elektronová struktura, magnetické oxidy

Title: NMR spectra of magnetite with Zn substitution

Author: Richard Řezníček

Department: Department of Low Temperature Physics

Supervisor: Doc. RNDr. Helena Štěpánková, CSc.

Supervisor's e-mail address: Helena.Stepankova@mff.cuni.cz

Abstract: The subject of this bachelor thesis is a study of a set of single crystal magnetite samples with different concentrations of zinc substitution using the nuclear magnetic resonance method. The aim was to analyze the effect of the substitution on ^{57}Fe NMR spectra and on spin-lattice and spin-spin relaxation times measured in a zero external magnetic field at temperatures both below (4.2 K) and above (198 K and 273 K) the Verwey transition. Broadening of spectral lines with increasing zinc concentration was observed. A structure of satellite signals induced by the presence of zinc was found in the spectra measured at the temperatures above the Verwey transition. The measured dependencies of the relaxation times of the spectral lines on the substitution concentration were described.

Keywords: NMR, magnetite, Zn substitution, electronic structure, magnetic oxides

Kapitola 1

Úvod

Magnetit, který je jednou z nejstarších známých magnetických látek, se vyznačuje neobvyklými fyzikálními vlastnostmi. Nejznámějším rysem chování magnetitu je Verweyův přechod – strukturní fázový přechod prvního druhu, k němuž dochází při teplotě ≈ 120 K a je doprovázen výraznou změnou dalších fyzikálních vlastností, například anomálií specifického tepla a skokovou změnou elektrické vodivosti zhruba o dva řády. Přes desítky let trvající výzkum se doposud nepodařilo zcela objasnit podstatu Verweyova přechodu ani úplně vyřešit nábojové uspořádání magnetitu. Rozsáhlé technické využití z magnetitu odvozených feritů představuje další důležitý motiv výzkumu magnetitu.

Přítomností substitučních defektů či vakancí v magnetitu dochází k ovlivnění jeho fyzikálních vlastností, zejména se mění elektronová struktura a charakter a teplota Verweyova přechodu, proto může studium substituovaných či nestechiometrických vzorků vést k lepšímu náhledu na podstatu vlastností magnetitu. Jaderná magnetická rezonance představuje jednu z vhodných metod pro studium krystalové, elektronové a magnetické struktury látek. V případě magnetitu lze měřit NMR jader ^{57}Fe , která tak slouží jako lokální sonda detekující hyperjemné magnetické pole. O přínosu této metody pro studium magnetitu svědčí například články [1] a [2], ve kterých byl pro nábojové uspořádání v magnetitu pod teplotou Verweyova přechodu s pomocí metody NMR navržen model vlny nábojové hustoty.

Doposud se užití metody NMR pro zkoumání vzorků substituovaného magnetitu zaměřovalo především na substituce trojmocných iontů Al^{3+} [3], [4] či Ga^{3+} [5] a částečně také na substituce Ti^{4+} [6]. Vzorky magnetitu se substitucí zinku zatím nebyly pomocí NMR studovány. Cílem této práce je získání základních informací o vlivu substituce kationtů Zn^{2+} v magnetitu na strukturu spekter NMR jader ^{57}Fe a na relaxační doby pro různé koncentrace substituce při teplotách nad a pod Verweyovým přechodem. V případě substituce kationty Zn^{2+} vstupujícími do tetraedrických pozic, kde nahrazují ionty Fe^{3+} , lze vzhledem k rozdílným valencím očekávat větší ovlivnění elektronové struktury magnetitu než v případě trojmocných substitucí Ga v těchto pozicích.

Kapitola 2

Metoda NMR

2.1 Princip NMR

2.1.1 Magnetický moment jádra

Jaderným spinem \vec{I} se nazývá vektorový součet orbitálních a spinových momentů jednotlivých nukleonů. Absolutní hodnota jaderného spinu $|\vec{I}|$ je daná kvantovým číslem jaderného spinu I (nabývající malých celých a poločíselných hodnot 0, 1/2, 1, 3/2, ...) podle vztahu

$$|\vec{I}| = \hbar\sqrt{I(I+1)}. \quad (2.1)$$

Složka spinu ve směru osy z je dána magnetickým kvantovým číslem jaderného spinu m_I (nabývající hodnot $-I, -I+1, \dots, I-1, I$)

$$I_z = \hbar m_I. \quad (2.2)$$

S jaderným spinem je přes gyromagnetický poměr γ spojen magnetický moment jádra

$$\hat{\vec{\mu}} = \gamma \hat{\vec{I}}, \quad (2.3)$$

pro jeho z -ovou složku platí

$$\hat{\mu}_z = \gamma \hat{I}_z. \quad (2.4)$$

2.1.2 Interakce s magnetickým polem

Hamiltonián interakce magnetického momentu jádra $\vec{\mu}$ s vnějším (statickým) magnetickým polem \vec{B}_0 má tvar

$$\hat{H}_0 = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B}_0. \quad (2.5)$$

Zvolíme-li $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$, můžeme hamiltonián upravit do podoby

$$\hat{H}_0 = -\gamma \hat{I}_z B_0, \quad (2.6)$$

přičemž vlastní hodnoty energie jsou dány hodnotami magnetického kvantového čísla m_I (viz vztah (2.2)):

$$E_m = -\gamma \hbar m_I B_0. \quad (2.7)$$

Soustava $2I + 1$ vlastních hodnot energie představuje Zeemanův multiplét ekvidistantních hladin energie odpovídajících jednotlivým prostorovým orientacím magnetického momentu jádra.

2.1.3 Vliv radiofrekvenčního pole

Pokud vedle vnějšího statického magnetického pole $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ bude přítomno také vnější radiofrekvenční magnetické pole $\vec{B}_1 = (B_1 \cos \omega_z t, B_1 \sin \omega_z t, 0)$ (ω_z je úhlová frekvence), lze zapsat hamiltonián interakce magnetického momentu jádra s magnetickým polem ve tvaru

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t), \quad (2.8)$$

přičemž

$$\hat{H}_1 = -\hat{\mu} \cdot \vec{B}_1 = -\gamma B_1 \left(\hat{I}_x \cos \omega_z t + \hat{I}_y \sin \omega_z t \right) = -\frac{\gamma B_1}{2} \left(\hat{I}^- e^{i\omega_z t} + \hat{I}^+ e^{-i\omega_z t} \right), \quad (2.9)$$

kde \hat{I}^- , resp. \hat{I}^+ je snižovací, resp. zvyšovací operátor.

Radiofrekvenční pole může vyvolávat přechody mezi jednotlivými hladinami Zeemanova multiplétu, přičemž v přiblížení časového poruchového počtu (za předpokladu $B_1 \ll B_0$) je pravděpodobnost přechodu mezi stavy s kvantovými čísly m_I a m_I' úměrná maticovému elementu poruchy

$$P_{m_I', m_I} \sim |\langle m_I' | \hat{H}_1 | m_I \rangle|^2. \quad (2.10)$$

Vzhledem k tvaru hamiltoniánu (2.9) a vlastnostem operátorů \hat{I}^- , \hat{I}^+ je patrné, že možné jsou jen přechody mezi sousedními hladinami, tedy $m_I' = m_I \pm 1$.

Přechod mezi sousedními hladinami Zeemanova multiplétu je spojen s emisí či absorpcí kvanta energie $|\Delta E| = \gamma \hbar B_0$ (viz vztah (2.7)). Toto kvantum energie lze zapsat jako $\Delta E = \hbar \omega_0$ a tím získat podmínku pro rezonanční (tzv. Larmorovu) frekvenci [7]

$$\omega_0 = \gamma B_0. \quad (2.11)$$

2.1.4 Jaderná magnetizace

Makroskopickou jadernou magnetizací \vec{M} lze chápat jako součet magnetických momentů $\vec{\mu}_i$ jednotlivých jader v objemu V

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{\mu}_i}{V}, \quad (2.12)$$

kde N je počet jader v daném objemu.

V tepelné rovnováze s mřížkou o teplotě T je pravděpodobnost p_m obsazení hladiny E_m Zeemanova multiplétu příslušející magnetickému kvantovému číslu m určena Boltzmannovým rozdělením

$$p_m = \frac{e^{-\frac{E_m}{k_B T}}}{\sum_{m'=-I}^I e^{-\frac{E_{m'}}{k_B T}}}, \quad (2.13)$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta. S využitím tohoto rozdělení a vztahů (2.4) a (2.2) lze určit rovnovážnou hodnotu $\vec{M}_0 = (0, 0, M_0)$ jaderné magnetizace ve vzorku ve vnějším poli $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$:

$$M_0 = \sum_{i=1}^N \frac{\gamma \hbar}{V} \sum_{m=-I}^I m p_m = \frac{N \gamma \hbar}{V} \frac{\sum_{m=-I}^I m e^{-\frac{E_m}{k_B T}}}{\sum_{m=-I}^I e^{-\frac{E_m}{k_B T}}} = \frac{N \gamma \hbar}{V} I B_I \left(\frac{I \gamma \hbar B_0}{k_B T} \right), \quad (2.14)$$

kde $B_I(x)$ značí Brillouinovu funkci. Pro argument výrazně menší než 1 tento vztah přechází na tvar

$$M_0 = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) B_0}{V 3k_B T}, \quad (2.15)$$

který odpovídá Curieovu zákonu.

2.1.5 Blochovy rovnice

Chování jaderné magnetizace \vec{M} v kondenzované látce umístěné ve vnějším magnetickém poli $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1(t)$ (přičemž $B_1 \ll B_0$, $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$, $\vec{B}_1 = (B_1 \cos \omega_z t, B_1 \sin \omega_z t, 0)$, $\vec{\omega}_z$ je frekvence radiofrekvenčního pole) fenomenologicky popisují Blochovy rovnice:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (2.16)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (2.17)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{B})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (2.18)$$

kde T_1 se nazývá spin-mřížková relaxační doba, T_2 spin-spinová relaxační doba a $\vec{M}_0 = (0, 0, M_0)$ je rovnovážná hodnota magnetizace v poli \vec{B}_0 .

První člen na pravé straně Blochových rovnic vyjadřuje působení torzního momentu vnějšího pole na jadernou magnetizaci. Pokud není přítomno radiofrekvenční pole (tj. $B_1 = 0$), vykonává jaderná magnetizace Larmorovu precesi kolem směru statického pole \vec{B}_0 s Larmorovou frekvencí

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{B}_0. \quad (2.19)$$

V opačném případě je vhodné přejít do soustavy souřadnic rotující s frekvencí vnějšího radiofrekvenčního pole $\vec{\omega}_z$, čímž dojde v rovnicích (2.16) až (2.18) k nahrazení časově závislého pole \vec{B} v nových souřadnicích časově nezávislým efektivním polem

$$\vec{B}_{ef} = \left(B_1, 0, B_0 + \frac{\omega_z}{\gamma} \right). \quad (2.20)$$

V těchto rotujících souřadnicích koná magnetizace opět Larmorovu precesi, v tomto případě ale kolem efektivního pole \vec{B}_{ef} s frekvencí $\vec{\omega}_1 = -\gamma \vec{B}_{ef}$.

Pokud je ve výchozím stavu $B_1 = 0$ a $\vec{M} \parallel \vec{B}_0$, po zapnutí pole \vec{B}_1 o frekvenci rovné Larmorově frekvenci na dobu τ dojde ke stočení jaderné magnetizace na úhel (vzhledem k ose z)

$$\theta = \gamma B_1 \tau, \quad (2.21)$$

je tedy možné délkou (a intenzitou) radiofrekvenčního pulzu měnit úhel Larmorovy precese.

Druhý člen na pravé straně Blochových rovnic popisuje návrat jaderné magnetizace do rovnováhy. V rovnici (2.18) přísluší poslední člen na pravé straně interakci jaderných spinů s mřížkou. Rychlost přenosu energie spinového systému na mřížku po vychýlení jaderné magnetizace z rovnovážné polohy je charakterizována spin-mřížkovou (podélnou) relaxační dobou T_1 . Druhé členy na pravé straně rovnic (2.16) a (2.17) vystihují postupný zánik příčných složek jaderné magnetizace vlivem fluktuací frekvencí Larmorovy precese magnetických momentů jednotlivých jader. V ideálním případě zcela homogenního pole \vec{B}_0 je v tomto případě charakteristickým časem spin-spinová (příčná) relaxační doba T_2 . Ve skutečnosti se ale kvůli lokálním nehomogenitám magnetického pole \vec{B}_0 budou Larmorovy frekvence jaderných spinů lišit a vlivem rozfázování jejich precesního pohybu příčná složka magnetizace rychle vymizí rychleji s charakteristickým časem T_2^* .

2.2 Pulsní sekvence

V současnosti se používají téměř výhradně pulsní metody NMR, tj. metody při kterých je radiofrekvenční pole $\vec{B}_1(t)$ aplikováno na vzorek ve formě krátkých pulsů. Následující text se proto věnuje dvěma základním pulsním sekvencím (FID a spinové echo) a sekvenci CPMG užití při měření. O délce jednotlivých excitačních pulsů v sekvenci se vždy předpokládá, že je výrazně kratší než spin-mřížková a spin-spinová relaxační doba. Detekce odezvy jaderné magnetizace probíhá v době mimo pulsy.

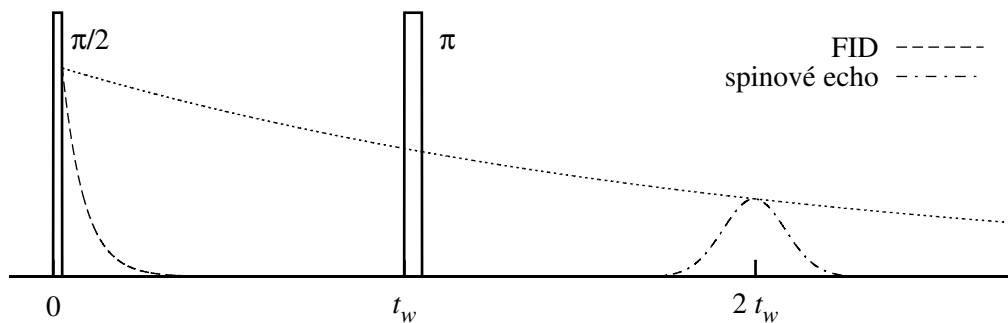
2.2.1 Signál volné precese (FID)

Pulsní sekvence pro měření signálu volné precese sestává z jediného radiofrekvenčního pulsu o frekvenci rovné Larmorově frekvenci a délce, která podle vztahu (2.21) odpovídá stočení jaderné magnetizace na úhel $\pi/2$. Takový puls se nazývá $\pi/2$ -puls. Po skončení pulsu je možné příčnou složku magnetizace detekovat jako signál volné precese. V případě zcela homogenního pole \vec{B}_0 by amplituda A signálu volné precese klesala v čase t (měřeném od začátku $\pi/2$ -pulsu) podle vztahu

$$A(t) \sim \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right), \quad (2.22)$$

ve skutečnosti ale kvůli lokálním nehomogenitám magnetického pole \vec{B}_0 bude amplituda signálu klesat podstatně rychleji podle vztahu

$$A(t) \sim \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right). \quad (2.23)$$



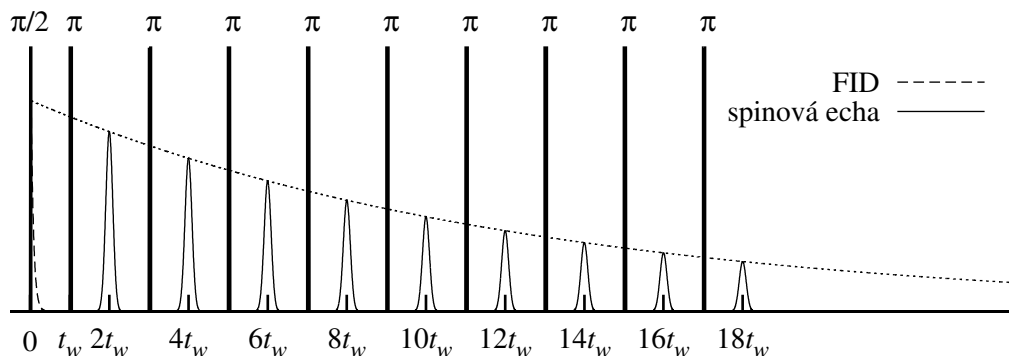
Obrázek 2.1: Signál volné precese (FID) a spinového echa

2.2.2 Spinové echo

Pro detekci signálu spinového echa je třeba předchozí sekvenci doplnit o následný radiofrekvenční puls o frekvenci rovné Larmorově frekvenci a délce, která podle vztahu (2.21) odpovídá stočení jaderné magnetizace o úhel π . Časový odstup t_w tohoto tzv. π -pulsu od $\pi/2$ -pulsu by měl být kratší než spin-spinová relaxační doba T_2 . Aplikací π -pulsu dojde k překlopení příčných složek jaderné magnetizace o úhel π kolem směru \vec{B}_1 . V čase $2t_w$ tak dojde k opětovné shodě fází jednotlivých příspěvků k jaderné magnetizaci a je možné znovu detekovat příčnou složku magnetizace jako signál spinového echa. Maximum amplitudy signálu spinového echa v tomto čase odpovídá vztahu (2.22).

2.2.3 Sekvence CPMG

K pulsní sekvenci pro detekci signálu spinového echa je možné přidávat další π -pulsy při zachování časového odstupu $2t_w$ mezi sousedními π -pulsy. Mezi každou dvojicí nejbližších π -pulsů pak lze detekovat signál spinového echa, přičemž maximum jeho amplitudy se opět řídí vztahem (2.22). Tato tzv. Carr-Purcellova pulsní sekvence je dosti citlivá na správné nastavení délky (popř. intenzity) π -pulsů, neboť případná odchylka způsobí po aplikaci π -pulsu vychýlení magnetizace z příčné roviny, které se v průběhu sekvence kumuluje. Zmíněná nevýhoda je odstraněna v Carr-Purcell-Meiboom-Gillově (zkráceně CPMG) pulsní sekvenci, která vyžaduje (vedle koherence pulsů v sekvenci) u $\pi/2$ -pulsu posunutou fázi o $\pi/2$ vzhledem k fázi π -pulsů. Jak je ukázáno v [8], případné vychýlení magnetizace z příčné roviny vlivem odchylky délky či intenzity π -pulsů od optimální hodnoty se v CPMG sekvenci kompenzuje.



Obrázek 2.2: Pulsní sekvence CPMG

2.3 Spektrum NMR

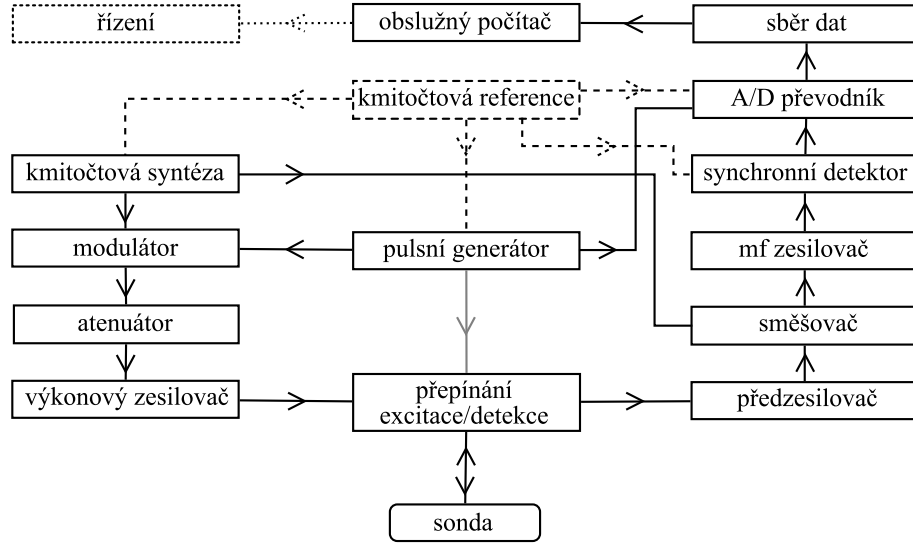
Pro získání spektra, tj. rozdělení rezonančních (Larmorových) frekvencí jaderných momentů ve vzorku, je třeba signál detekovaný při použití pulsních metod převést z časové do frekvenční domény pomocí Fourierovy transformace. Signál volné precese či signál spinového echa se obvykle transformuje přímo, v případě signálu změřeného pomocí sekvence CPMG je z hlediska zpracování vhodnější napřed sečíst odpovídající si body signálů jednotlivých spinových ech, součet dělit počtem spinových ech a získat tak časový průběh obdobný jedinému spinovému echu, ovšem s lepším poměrem signál/šum. Na tvaru spektra se může projevit případná závislost spin-spinové relaxační doby T_2 na frekvenci v případě, že se sečtou spinová echa z časového úseku srovnatelného s hodnotami T_2 .

2.4 Spektrometr NMR

Pulsní spektrometr NMR, jehož zjednodušené blokové schéma je uvedeno na obrázku 2.3, musí být schopen podle zvolené pulsní sekvence aplikovat na vzorek radiofrekvenční pole a detekovat odezvu jaderné magnetizace.

Správné časování a délku excitačních pulsů i spouštění příjmu signálu zajišťuje pulsní generátor. Radiofrekvenční signál o zvolené frekvenci (a fázi) je generován kmitočtovou syntézou, v modulátoru jsou z něj vyrobeny pulsy a ty jsou přes nastavitelný atenuátor přivedeny na vstup výkonového zesilovače. V době excitace je výstupní signál z výkonového zesilovače připojen na sondu tvořenou obvykle LC-obvodem (vzorek je umístěn v cívce), zatímco vstup předzesilovače musí být spolehlivě oddělen. Naopak během detekce signálu NMR je od sondy oddělen výstup výkonového zesilovače a indukované napětí z LC-obvodu odpovídající pohybu příčné složky jaderné magnetizace se přivádí na vstup předzesilovače. Zesílený signál se směšuje s druhým signálem poskytovaným frekvenční syntézou o frekvenci dané součtem (popř. rozdílem) excitační frekvence a mezifrekvence. Výsledný mezifrekvenční signál je dále zesílen v mezifrekvenčním zesilovači a připojen na vstup synchronního kvadraturního detektoru. Detekovaný kvadraturní signál je přiveden na vstup dvoukanálového A/D převodníku, digitalizovaná data jsou pak nabírána do paměti. Důležitou funkcí sběru dat je možnost koherentního sumování, tj. pulsní sekvence je vícekrát opakována (s opakovací dobou dostatečně dlouhou vzhledem

k spin-mřížkové relaxační době) a digitalizovaný detekovaný signál z jednotlivých opakování sekvence je v časově si odpovídajících bodech sčítán, díky čemuž roste poměr signál/šum s odmocninou počtu opakování. Signál z paměti je po skončení (případně i v průběhu) experimentu pro další zpracování přenášen do počítače, jehož prostřednictvím bývá také spektrometr obsluhován. Pro pulsní sekvence vyžadující koherenci jednotlivých pulsů a zejména pak pro možnost realizace koherentního sumování je nezbytné zajistit vzájemnou koherenci vysokofrekvenčních signálů a synchronizaci hodinových signálů digitálních obvodů spektrometru, k čemuž slouží dostatečně časově a teplotně stabilní kmitočtová reference.



Obrázek 2.3: Zjednodušené blokové schéma pulsního spektrometru NMR

2.5 NMR v magnetikách

V magneticky uspořádaných látkách převažující část efektivního magnetického pole působícího na jádra představuje hyperjemné pole vytvářené elektronovými magnetickými momenty:

$$\hat{B}_h = -\frac{\mu_0\mu_B}{2\pi} \sum_i \left(\frac{\hat{l}_i}{r_i^3} + \frac{\hat{s}_i}{r_i^3} - \frac{3 \left(\hat{s}_i \cdot \vec{r}_i \right) \vec{r}_i}{r_i^5} + \frac{8\pi}{3} \hat{s}_i \delta \left(\vec{r}_i \right) \right), \quad (2.24)$$

kde \vec{r}_i jsou polohy (vzhledem k jádru), \hat{l}_i orbitální momenty a \hat{s}_i spiny jednotlivých elektronů, μ_B pak značí Bohrov magneton a μ_0 permeabilitu vakua. V tomto vztahu představuje první člen magnetické pole vytvářené orbitálním pohybem elektronů, zbylé členy odpovídají poli interakce jádra s elektronovým spinem, přičemž poslední člen přísluší Fermiho kontaktní interakci. Časová střední hodnota hyperjemného pole je v magnetických látkách značná i při nulovém vnějším magnetickém poli, což umožňuje provádět měření NMR i bez vnějšího statického pole.

Hyperjemné pole silně závisí na krystalové, elektronové a magnetické struktuře vzorku v okolí jádra. Z tohoto důvodu může docházet k odlišnému štěpení energetických hladin jader v krystalograficky či magneticky neekvivalentních polohách nebo vlivem poruchy krystalu v okolí jádra. Rozdílné štěpení hladin může být pozorovatelné ve změřeném spektru NMR, značné rozdíly velikosti hyperjemného pole v různých polohách v krystalu však znamenají také velkou šířku spektra.

Vnější radiofrekvenční pole působí nejen na jaderné momenty ale také na elektronové magnetické momenty, čímž vzniká oscilující složka hyperjemného pole. Celkové radiofrekvenční pole působící na jaderný moment má pak výrazně vyšší amplitudu než vnější radiofrekvenční pole. Poměr amplitudy B_2 výsledného radiofrekvenčního pole působícího na jádro a amplitudy B_1 vnějšího radiofrekvenčního pole se nazývá zesilovací faktor

$$\eta = \frac{B_2}{B_1}. \quad (2.25)$$

Faktor zesílení je zpravidla odlišný pro jádra v magnetických doménách, kde je zesílení zapříčiněno rotací magnetizace, a pro jádra ve stěnách, kde je zesílení způsobeno jejich pohybem.

Obdobným způsobem je vlivem výrazné interakce jader a elektronů zesíleno také magnetické pole produkované precedujícími jadernými magnetickými momenty.

Kapitola 3

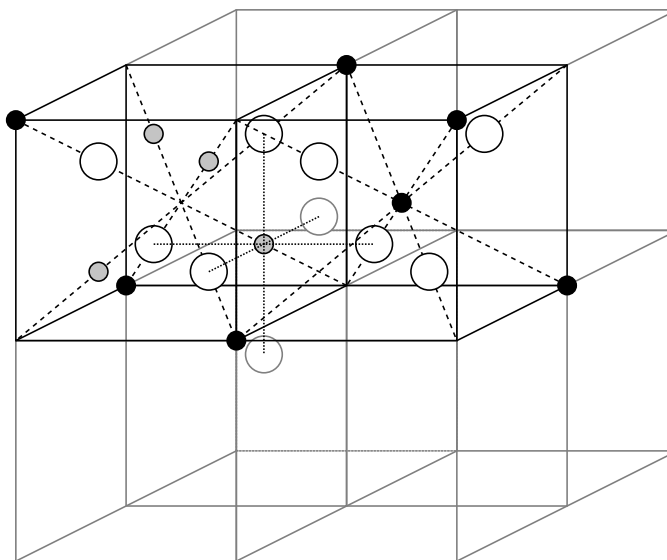
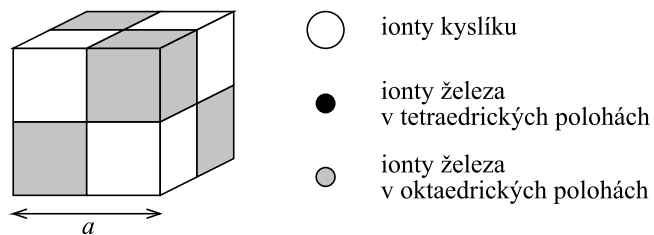
Struktura magnetitu

3.1 Krystalová struktura magnetitu

Pro magnetit (chemický vzorec Fe_3O_4) je typický Verweyův fázový přechod při teplotě ≈ 120 K. Při tomto přechodu prvního druhu dochází ke změně krystalové struktury, projevuje se anomálie specifického tepla a skokově se zhruba o dva řády mění elektrická vodivost. Podrobný přehled lze nalézt například v [9] či [10].

Nad teplotou Verweyova přechodu má magnetit kubickou inverzní spinelovou strukturu a patří do prostorové grupy $Fd\bar{3}m - O_h^7$. Základní buňka spinelové struktury obsahuje 32 iontů kyslíku O^{2+} uspořádaných v plošně centrované kubické mřížce. V této mřížce se mezi kyslíkovými ionty nachází 64 tetraedrických a 32 oktaedrických intersticiálních poloh. V magnetitu je trojmocnými ionty železa Fe^{3+} obsazeno 8 tetraedrických poloh (tzv. pozice A), zatímco 16 oktaedrických poloh (tzv. pozice B) je zaplněno ionty železa se smíšenou valencí $\text{Fe}^{2,5+}$. Elementární kubickou buňku (s mřížkovým parametrem $a = 8,398$ Å [11]) lze rozdělit na 8 oktantů dvou typů lišících se pozicemi iontů železa, jak je znázorněno na obrázku 3.1. (Podrobněji viz např. [12], [13].) Symetrii obsazených krystalografických pozic v krystalu magnetitu lze nalézt v tabulce 3.1 [14].

Při teplotě pod Verweyovým přechodem má magnetit monoklinickou strukturu s prostorovou grupou Cc . Osy elementární monoklinické buňky \vec{a}_m , \vec{b}_m a \vec{c}_m odpovídají směrům $[1\bar{1}0]$, $[110]$ a $[001]$ v kubické mřížce příslušející teplotám nad Verweyovým přechodem, rozměry elementární monoklinické buňky vyjádřené pomocí parametru kubické mříže pak jsou $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times 2a$. Mřížkové parametry při teplotě 10 K uvádí práce [15]: $a_m = 11,868$ Å, $b_m = 11,851$ Å a $c_m = 16,752$ Å. Monoklinická osa svírá s osu \vec{a}_m úhel $\beta = 90,2365(2)^\circ$ [16].



Obrázek 3.1: Schéma elementární buňky magnetitu nad teplotou Verweyova přechodu

Tabulka 3.1: Obsazené krystalografické pozice v kubické struktuře magnetitu. Počátek umístěn v tetraedrické pozici. [14]

Obsazená pozice	Multiplicita	Wyckoffův symbol	Symetrie	Souřadnice	
				$(0,0,0) + (0,1/2,1/2) + (1/2,0,1/2) + (1/2,1/2,0) +$	
Pozice iontů O^{2-}	32	e	.3m	(x,x,x) $(-x,-x+1/2,x+1/2)$ $(-x+1/2,x+1/2,-x)$ $(x+1/2,-x,-x+1/2)$	$(x+3/4,x+1/4,-x+3/4)$ $(-x+1/4,-x+1/4,-x+1/4)$ $(x+1/4,-x+3/4,x+3/4)$ $(-x+3/4,x+3/4,x+1/4)$
B pozice iontů $Fe^{2.5+}$	16	d	-.3m	$(5/8,5/8,5/8)$	$(3/8,7/8,1/8)$ $(7/8,1/8,3/8)$ $(1/8,3/8,7/8)$
A pozice iontů Fe^{3+}	8	a	-43m	$(0,0,0)$	$(3/4,1/4,3/4)$

3.2 Magnetická struktura magnetitu

Magnetit patří mezi ferimagnetika s teplotou přechodu z magneticky uspořádaného do paramagnetického stavu $T_C \approx 860$ K. Magnetické momenty iontů železa v A pozicích jsou vzhledem k magnetickým momentům iontů železa v B pozicích orientovány antiparalelně [13]. Výsledný magnetický moment má směr magnetických momentů iontů železa v B pozicích.

Při teplotě pod Verweyovým přechodem je v monoklinické mřížce magnetitu snadný směr magnetizace [001]. V tomto případě je počet magneticky neekvivalentních pozic roven počtu krystalograficky neekvivalentních pozic, tedy existuje 8 magneticky neekvivalentních A pozic a 16 magneticky neekvivalentních B pozic.

V rozsahu teplot mezi Verweyovým přechodem a spinovým reorientačním přechodem ($\approx 125 - 130$ K) leží snadný směr magnetizace podél směru [001] kubické mřížky. V této situaci jsou všechny A pozice magneticky ekvivalentní a stejně tak jsou magneticky ekvivalentní i všechny B pozice.

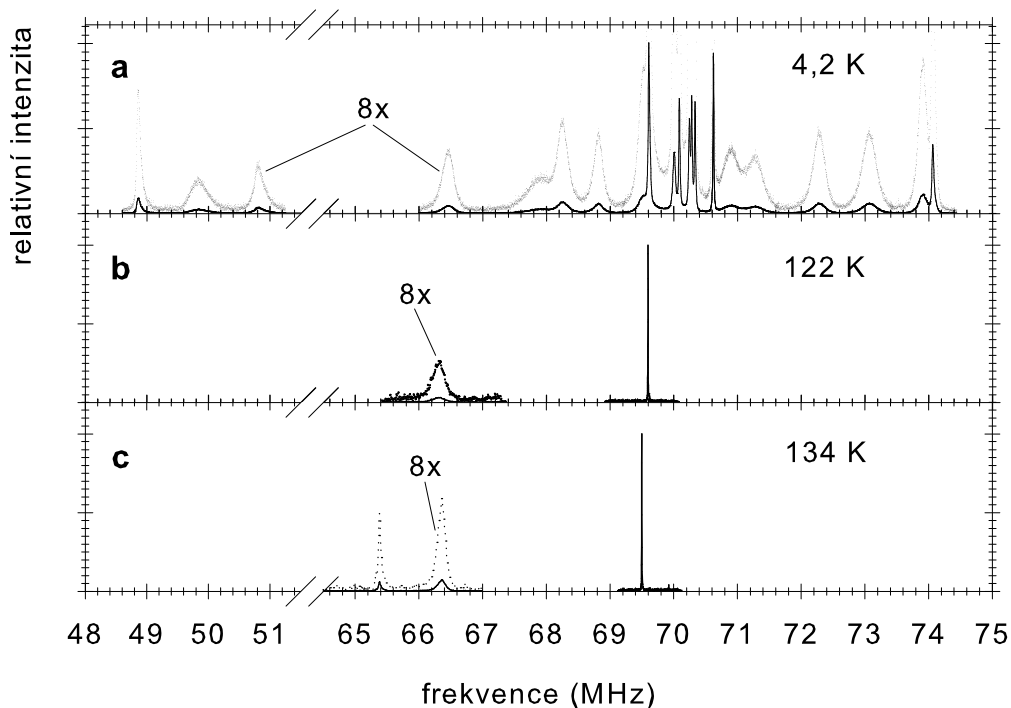
Při zvýšení teploty krystalu nad teplotu spinového reorientačního přechodu dojde k překlopení snadného směru magnetizace do směru [111]. Všechny A pozice zůstanou magneticky ekvivalentní, ovšem B pozice se v poměru 1:3 rozdělí na dvě skupiny magneticky ekvivalentních pozic B_1 a B_2 .

3.3 NMR v magnetitu

Pro studium krystalové, elektronové a magnetické struktury magnetitu je možné vhodně využít měření NMR jader ^{57}Fe , která tak představují lokální sondu detekující hyperjemné magnetické pole. Pro každou skupinu magneticky ekvivalentních krystalografických poloh iontů železa v krystalu lze ve spektru NMR očekávat jednu spektrální čáru, jejíž intenzita bude úměrná počtu přispívajících rezonujících jader v této skupině. Vzhledem k výše zmíněným fázovým přechodům v magnetitu je zřejmé, že struktura spekter NMR změřených při teplotě pod Verweyovým přechodem, mezi Verweyovým a spinovým reorientačním přechodem a nad spinovým reorientačním přechodem se bude výrazně lišit, což ilustruje obrázek 3.2 převzatý z [17]. Jak je patrné, struktura jednotlivých spekter na tomto obrázku odpovídá krystalové a magnetické struktuře magnetitu při dané teplotě. Při teplotě pod Verweyovým přechodem spektrum obsahuje 8 A čar (2 z nich se prakticky překrývají) a 16 B čar (jedna z nich je překryta A čarami). Spektrum změřené při teplotě mezi Verweyovým a spinovým reorientačním přechodem se skládá z jedné A čáry a jedné B čáry. Nad spinovým reorientačním přechodem je ve spektru jedna A čára a dvě B čáry – B_1 a B_2 – s intenzitami v poměru 1:3.

Identifikací jednotlivých čar ve spektrech NMR v magnetitu se zabývají články [1] a [2]. Spin-mřížkové relaxační doby jednotlivých spektrálních čar měřené v [1] při teplotě 4,2 K se významně neliší, mezi spin-spinovými relaxačními dobami byly pozorovány řádové rozdíly. V článku [1] lze dále nalézt teplotní závislost frekvencí jednotlivých čar v rozsahu od 4,2 K do 135 K.

Teplotní závislosti spin-mřížkových a spin-spinových relaxačních dob pro jednotlivé čáry spektra NMR v magnetitu lze pro teploty pod Verweyovým přechodem nalézt v [18]. Závislosti spin-mřížkových i spin-spinových relaxačních dob na teplotě mají pro všechny čáry příslušející jednotlivým A pozicím obdobný charakter, to samé platí pro čáry příslušející B pozicím.



Obrázek 3.2: Spektrum NMR čistého magnetitu při teplotě pod Verweyovým přechodem (a), mezi Verweyovým a spinovým reorientačním přechodem (b) a nad spinovým reorientačním přechodem (c) převzaté z [17]

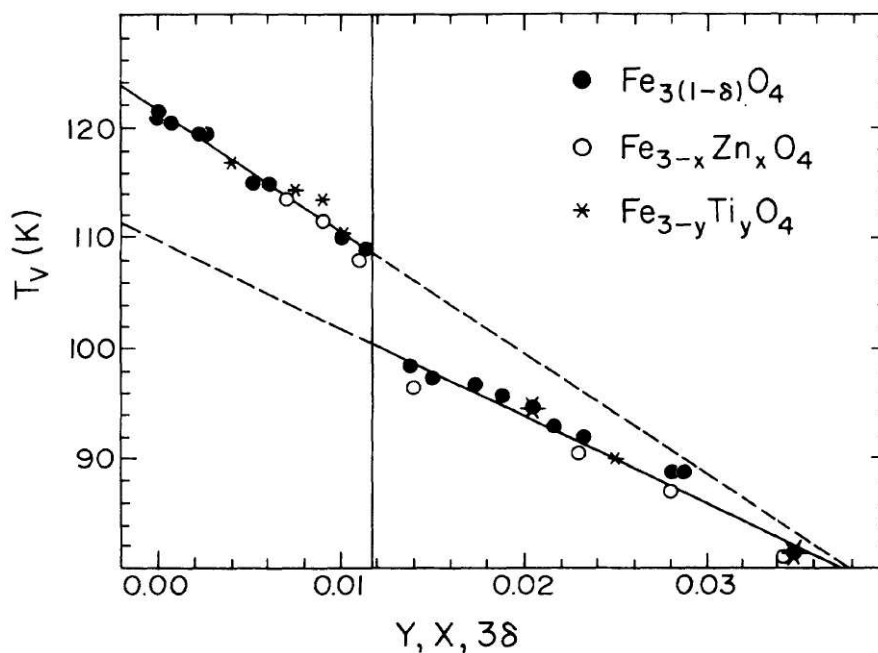
3.4 Vliv substituce zinku

Přítomnost substitučních defektů či vakancí ve struktuře magnetitu se výrazně projevuje snížením teploty Verweyova přechodu ve srovnání s čistým stechiometrickým vzorkem. Se zvyšováním koncentrace defektů se Verweyův přechod mění na přechod druhého druhu. Závislost teploty Verweyova přechodu na velikosti substituce či nestechiometrie lze nalézt na obrázku 3.3 převzatém z [19].

Ionty zinku Zn^{2+} v magnetitu vstupují do A pozic. Nahrazení části iontů železa v tetraedrických pozicích ionty zinku způsobí změnu hyperjemného pole v místech jader sousedních iontů železa, což se při malé koncentraci zinku projeví vznikem satelitní struktury ve spektrech NMR jader ^{57}Fe . Relativní intenzita satelitních signálů je dána koncentrací příměsi zinku. Pro určení počtu satelitních čar odpovídajícímu danému souboru krystalograficky ekvivalentních konfigurací rezonujícího jádra a defektu je třeba uvážit, z kolika skupin magneticky ekvivalentních konfigurací se tento soubor skládá. Možné krystalografické konfigurace rezonujícího jádra a iontu substituce v magnetitu nad teplotou Verweyova přechodu jsou uvedeny v tabulce 3.2 převzaté z [20]. V případě a) leží iont substituce v rovině symetrie okolí rezonujícího jádra a odpovídající tenzor anizotropie lokálního pole A má 3 nezávislé složky α , β a γ :

$$A = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \gamma \\ \beta & \alpha & \gamma \\ \gamma & \gamma & -2\alpha \end{pmatrix}. \quad (3.1)$$

Případ b) přísluší situaci, kdy substituce leží v rovině symetrie a na trojčetné



Obrázek 3.3: Závislost Verweyovy teploty magnetitu na velikosti substituce a nestechiometrie. Oblast nalevo od svislé čáry odpovídá přechodu prvního druhu. Převzato z [19]

ose. Tomu odpovídá tenzor anizotropie lokálního pole pouze s jednou nezávislou složkou:

$$A = \begin{pmatrix} 0 & \gamma & \gamma \\ \gamma & 0 & \gamma \\ \gamma & \gamma & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.2)$$

V případech c) a d) je substituce umístěna v rovině symetrie okolí rezonujícího jádra stejně jako v případě a). Rozbor satelitní struktury spekter příslušející jednotlivým kombinacím poloh iontu substituce a rezonujících jader v magnetitu pro různé směry magnetizace je uveden v tabulce 3.3 převzaté z [20]. Určité zjednodušení nabízí výše zmíněná skutečnost, že ionty substituce zinku v magnetitu obsazují A pozice.

Tabulka 3.2: Možné kombinace poloh iontů substituce a rezonujících jader železa v magnetitu nad teplotou Verweyova přechodu [20]

Značení	Pozice rezonujícího jádra	Pozice substituce	Okolní ionty železa (do 5 Å)
a)	8a = A	16d = B	12 x 3,453 Å
b)		8a = A	4 x 3,607 Å
c)	16d = B	16d = B	6 x 2,945 Å
d)		8a = A	6 x 3,453 Å

Tabulka 3.3: Satelitní struktura spekter odpovídající jednotlivým kombinacím poloh substituce a rezonujících jader v magnetitu pro různé směry magnetizace [20]

Směr magnetizace	$\sum_{i,j=1}^3 A_{ij}^s n_i n_j$	Značení z předchozí tabulky	Počet satelitů	Poměr intenzit satelitů	Pozice satelitů (v pořadí z předchozího sloupce)
[100]	A_{xx}	a), c), d)	2	2 : 1	$I + \alpha$ $I - 2\alpha$
		b)	1		I
[110]	$A_{xx} + A_{yy} + 2A_{xy}$	a), c), d)	4	1 : 1 : 2 : 2	$I + 2\alpha + 2\beta$ $I + 2\alpha - 2\beta$ $I - \alpha + 2\gamma$ $I - \alpha - 2\gamma$
		b)	2	1 : 1	$I + 2\gamma$ $I - 2\gamma$
[111]	$2A_{xy} + 2A_{xz} + 2A_{yz}$	a), c), d)	3	1 : 2 : 1	$I + 2\beta + 4\gamma$ $I - 2\beta$ $I + 2\beta - 4\gamma$
		b)	2	1 : 3	$I + 6\gamma$ $I - 2\gamma$

Kapitola 4

Měření a diskuse výsledků

4.1 Měřené vzorky

Předmětem měření byly monokrystaly magnetitu se substitucí zinku připravené v laboratoři J. Höniga. Chemický vzorec těchto vzorků je $\text{Fe}_{3-x\text{Zn}}\text{Zn}_{x\text{Zn}}\text{O}_4$, kde parametr $x\text{Zn}$ vystupující ve stechiometrických koeficientech udává velikost příměsi zinku ve vzorku. Seznam měřených vzorků je uveden v tabulce 4.1. Rozměry vzorků se pohybovaly od několika milimetrů do cca 1,5 cm.

Tabulka 4.1: Seznam měřených vzorků

Číslo vzorku	Označení vzorku	Nominální příměs zinku $x\text{Zn}$	Poznámka
0	0000	0	
1	SM448#4	0,008	
2	461-1#5	0,005 – 0,01	stejný vzorek v [21] uveden jako $x\text{Zn} = 0,0072^1$
3	SM459J	0,02	
4	Zn08A2	0,035	
5	SM460J	0,04	
6	3 Zn07P1	0,07	
7	459-1#22 mg3	0,01	stejný vzorek v [21] uveden jako $x\text{Zn} = 0,0174^2$

Vzorky byly připraveny na Purdue University v USA [21] růstem z taveniny uvnitř krusty (skull melting) pomocí techniky studeného kelímku (cold crucible). Krystaly byly poté vystaveny stabilizačnímu žhání pod atmosférou ze směsi plynů CO a CO₂ pro dosažení odpovídajících poměrů kov/kyslík. Následně byly prudce ochlazeny na pokojovou teplotu, aby zamrzly ve vysokoteplotní termodynamické rovnováze. Přestože při tomto postupu dochází ke vzniku defektů odrážejících vysokoteplotní neuspořádanost, většina nízkoteplotních elektronových

¹odhadnuto z obecné závislosti teploty Verweyova přechodu na velikosti příměsi

²dle výsledku měření obsahu zinku elektronovou mikrosondou

procesů není ovlivněna, což je doloženo ostrým přechodem a vysokou teplotou Verweyova přechodu.

4.2 Podmínky a parametry měření

Pro měření spekter NMR jader ^{57}Fe a relaxačních dob jednotlivých vzorků byla použita pulsní sekvence CPMG. Měření bylo prováděno bez vnějšího magnetického pole.

Typická délka $\pi/2$ -pulsu v pulsní sekvenci byla $1 - 2 \mu\text{s}$, výjimečně až $5 \mu\text{s}$. Počet π -pulsů v pulsní sekvenci (a tím i počet ech) byl dán především spin-spinovou relaxační dobou T_2 a intervalem mezi pulsy přizpůsobeným šířce ech. Interval mezi pulsy měl délku typicky desítky až stovky μs . Typické počty ech při měření spekter a spin-mřížkových relaxačních dob se pohybovaly v desítkách až stovkách, při měření spin-spinových relaxačních dob až v tisících. Opakovací doba pulsní sekvence byla vždy volena dostatečně dlouhá s ohledem na spin-mřížkovou relaxační dobu T_1 . Před měřením spekter a relaxačních dob byla vždy nejprve nalezena vhodná amplituda radiofrekvenčních pulsů pro excitaci jader v doménách. Počet opakování pulsní sekvence pro koherentní sumaci byl volen od desítek až po desítky tisíc podle poměru signál/šum. Zesílení přijímací trasy bylo nastaveno tak, aby byl vhodně využit rozsah A/D převodníku.

Během měření bylo nutné zajistit definovanou teplotu. Pro měření v oblasti pod Verweyovým přechodem byla zvolena teplota $4,2 \text{ K}$ zajištěná ponořením sondy se vzorkem do kapalného helia v Dewarově nádobě. V oblasti nad Verweyovým přechodem probíhalo měření při teplotě 198 K realizované umístěním sondy se vzorkem do lázně tvořené tuhým oxidem uhličitým a kapalným etanolem v nádobě z pěnového polystyrenu. Odchylka této teploty nebyla větší než $\pm 2 \text{ K}$, což bylo pro toto měření vyhovující. Několik měření probíhalo také při teplotě 273 K , které bylo dosaženo ponořením sondy se vzorkem do vody s ledem v polystyrenové nádobě.

4.3 Spektra NMR

Spektra NMR jader ^{57}Fe vzorků číslo 1 až 6 (viz tabulka 4.1) byla měřena při teplotách $4,2 \text{ K}$ a 198 K . Spektra změřená při teplotě $4,2 \text{ K}$ jsou zanesena v obrázcích 4.3 a 4.4. Obrázky 4.5 a 4.6 obsahují spektra měřená při teplotě 198 K . Při teplotě 273 K byla změřena spektra vzorků číslo 1 až 4 a 7, která lze nalézt na obrázcích 4.9 a 4.10 (pro snazší porovnání byla volena vždy stejné měřítko frekvenční osy jako pro odpovídající spektra měřená při teplotě 198 K).

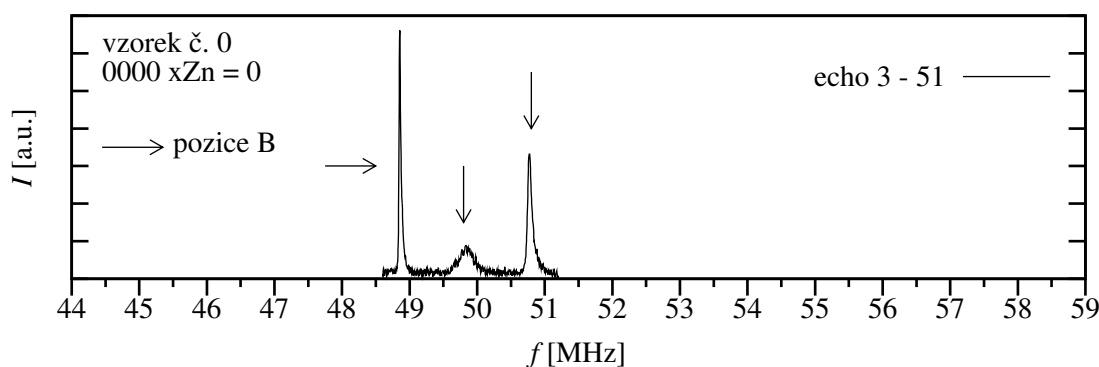
Vzhledem k šířce spekter muselo být měření prováděno po krocích. Velikost frekvenčního kroku byla typicky $40 - 65 \text{ kHz}$, v případě úzkých čar i 25 kHz , naopak u širokých čar až 130 kHz . Výsledné spektrum z daného měření bylo sestaveno jako obálka ze spekter (Fourierových transformací) příslušejících jednotlivým krokům. Pouze spektra $44 - 59 \text{ MHz}$ vzorků číslo 5 (SM460J) a číslo 6 (3 Zn07P1) měřená při teplotě $4,2 \text{ K}$ byla sestavena z amplitud Fourierovy transformace na excitační frekvenci příslušející danému kroku.

Při zpracování spekter byla vždy první dvě echa ignorována, obvykle byla zatížena vyšším šumem a nevyrovnanou fází. Pro možnost kvalitativního posouzení vlivu spin-spinové relaxace na vzhled spekter bylo každé spektrum změřené

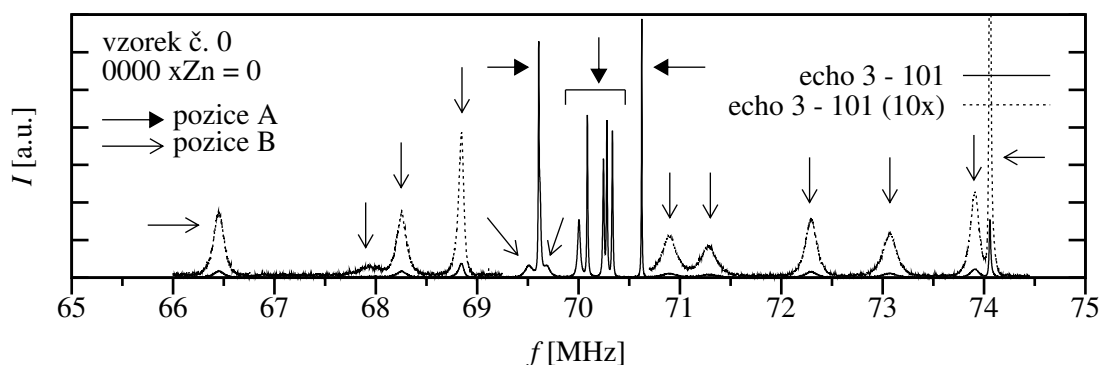
při teplotě 4,2 K nebo 198 K vykresleno také pro zpracování s menším počtem ech (zaneseno přerušovanou čarou). (Při teplotě 273 K bylo měření prováděno s menším počtem ech, aby nedocházelo k ohřívání vzorku radiofrekvenčními pulsy v průběhu sekvence.)

Pro srovnání je na obrázcích 4.1 a 4.2 uvedeno spektrum měřené při teplotě 4,2 K na vzorku čistého magnetitu – vzorek č. 0. Na obrázcích 4.7 a 4.8 pak lze nalézt spektrum tohoto vzorku měřené při teplotě 273 K. Pro snadné porovnání byly voleny stejné rozsahy frekvenčních os jako pro odpovídající spektra vzorků magnetitu se substitucí zinku.

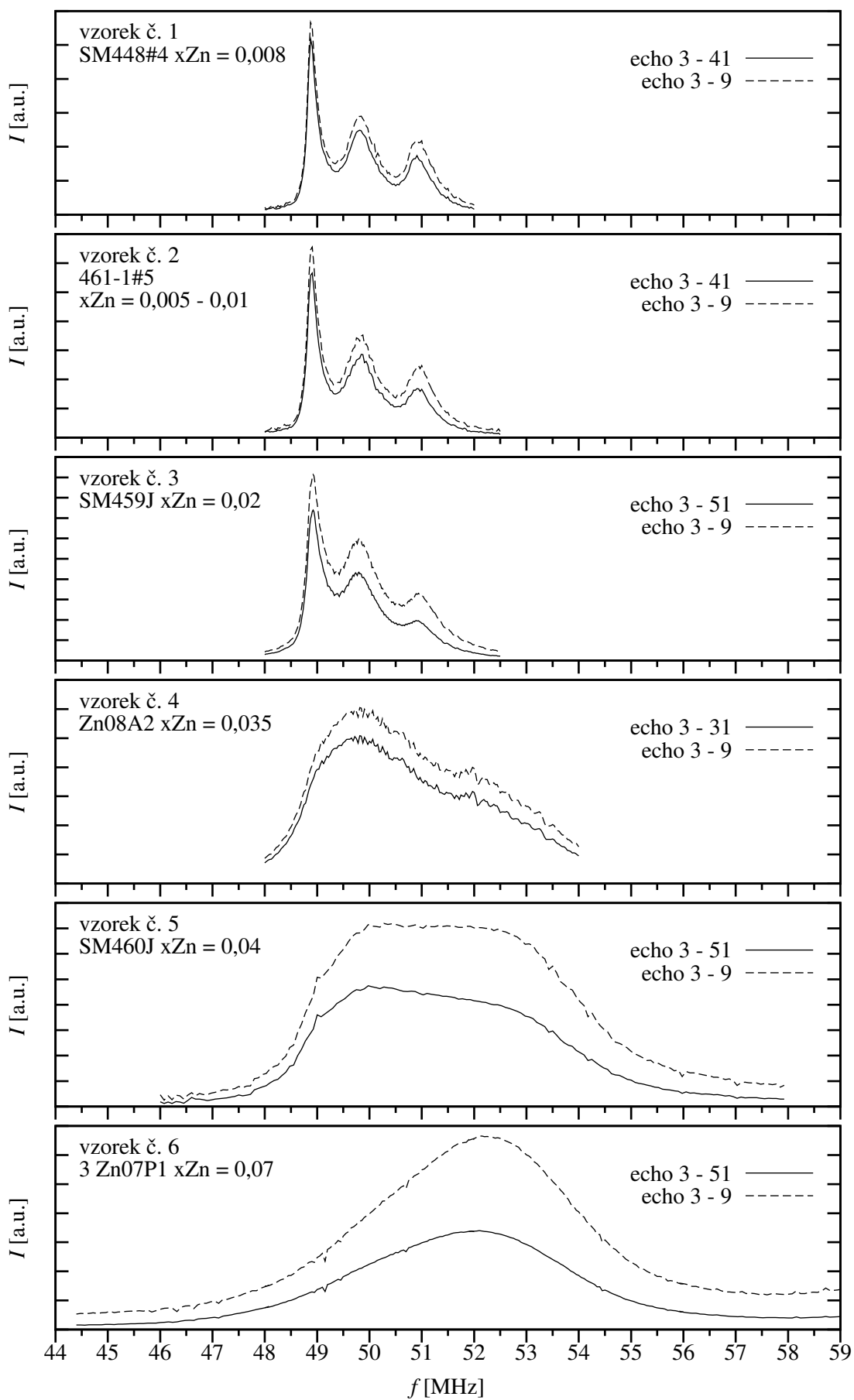
Na změřených spektrech NMR vzorků magnetitu se substitucí zinku je patrné, že jejich struktura v zásadě vychází ze struktury odpovídajících spekter změřených na čistém magnetitu. Vlivem přítomnosti substitučních defektů však dochází k rozšiřování jednotlivých spektrálních čar, které se tak s rostoucí koncentrací zinku stále více překrývají, což v některých spektrech znemožňuje jednotlivé čáry rozlišit. Přítomnost substituce se také projevila vznikem satelitních signálů, které jsou patrné ve spektrech změřených nad teplotou Verweyova přechodu. Ve spektrech měřených pod teplotou Verweyova přechodu nelze satelitní signály pozorovat, neboť jsou překryty poměrně hustou strukturou rozšířených spektrálních čar.



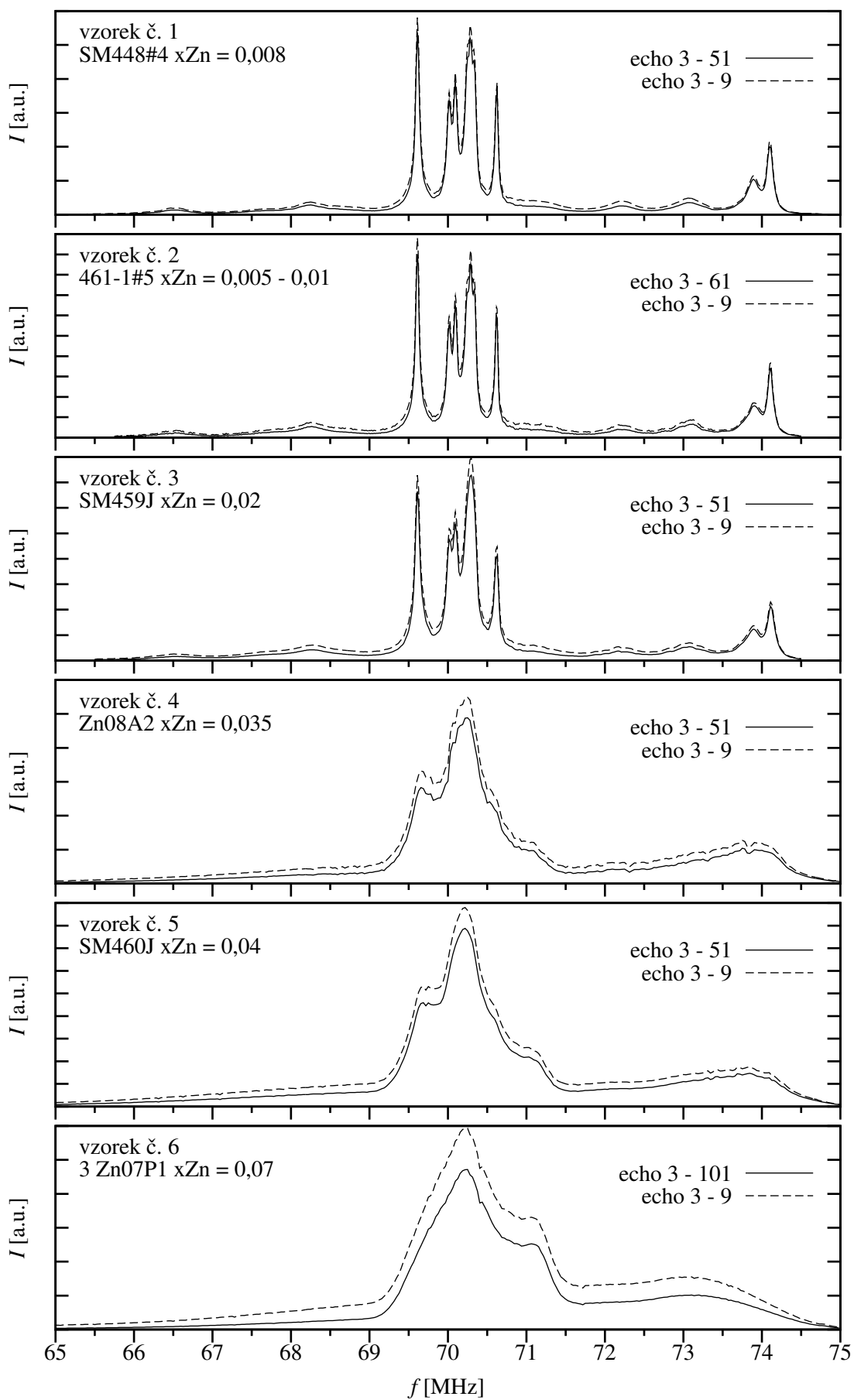
Obrázek 4.1: Spektrum 44 – 59 MHz vzorku čistého magnetitu – měřeno při teplotě 4,2 K (kapalné helium) (měřil V. Chlan)



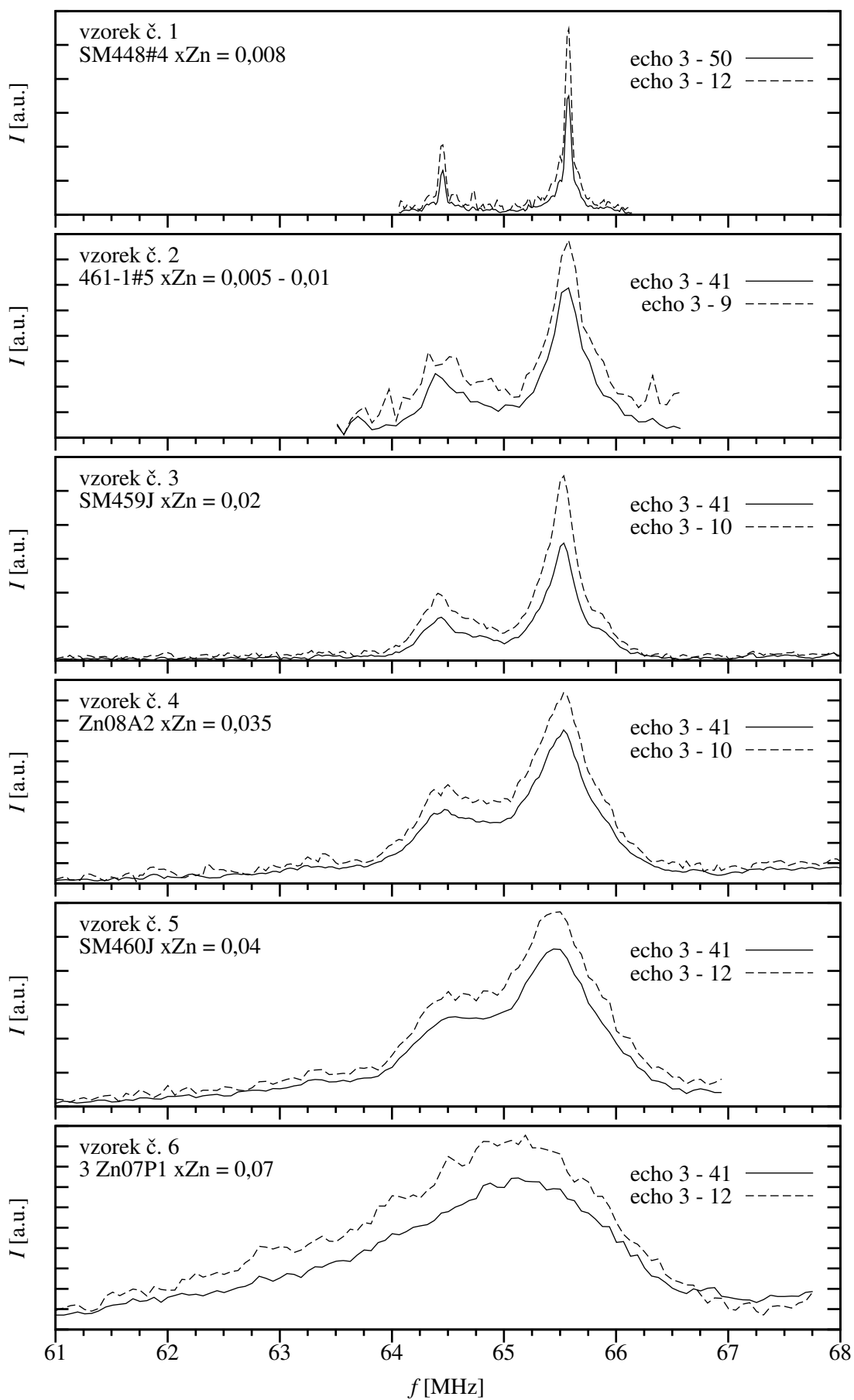
Obrázek 4.2: Spektrum 65 – 75 MHz vzorku čistého magnetitu – měřeno při teplotě 4,2 K (kapalné helium) (měřil V. Chlan)



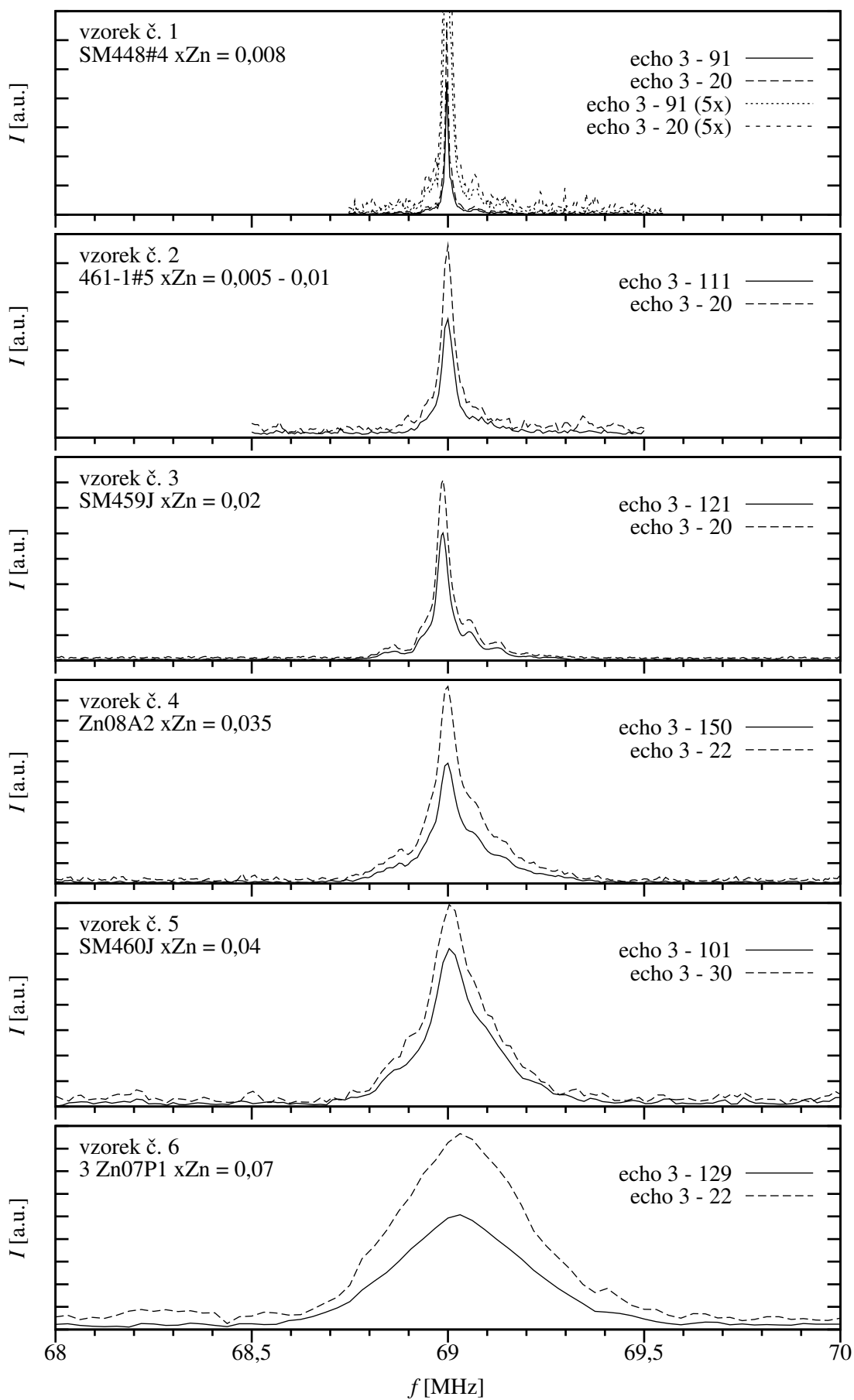
Obrázek 4.3: Spektrum 44 – 59 MHz – měřeno při teplotě 4,2 K (kapalné helium)



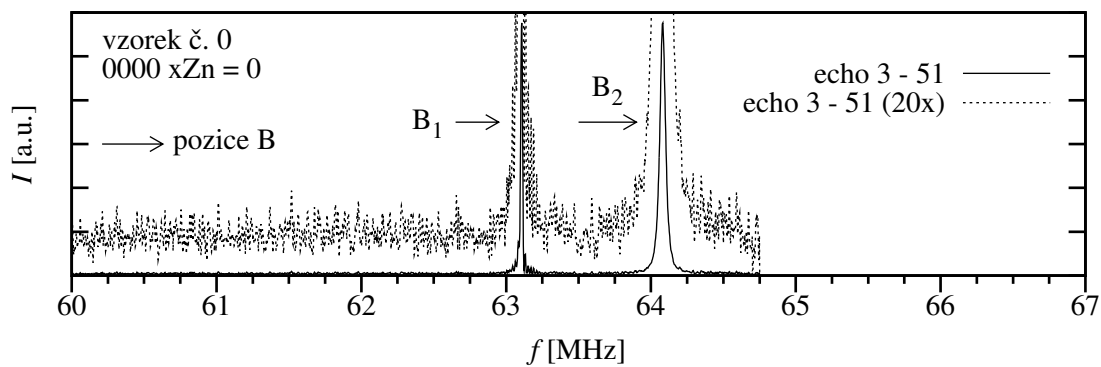
Obrázek 4.4: Spektrum 65 – 75 MHz – měřeno při teplotě 4,2 K (kapalné helium)



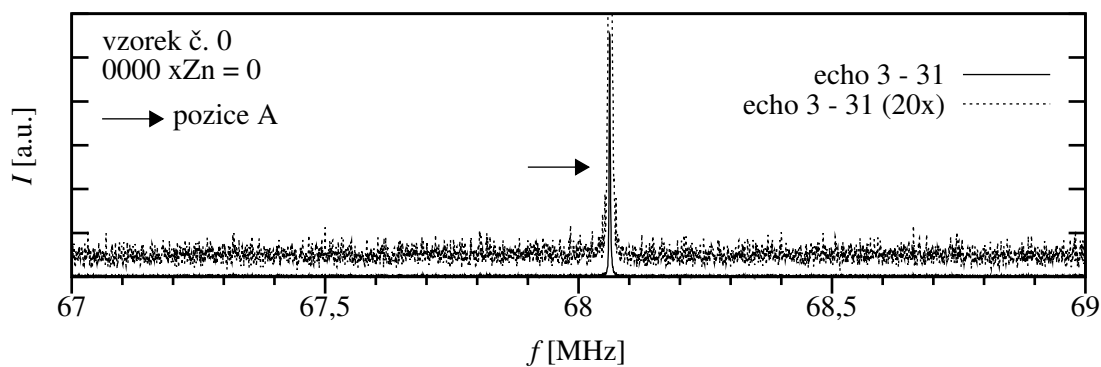
Obrázek 4.5: Spektrum 61 – 68 MHz – měřeno při teplotě 198 K (tuhý oxid uhličitý v etanolu)



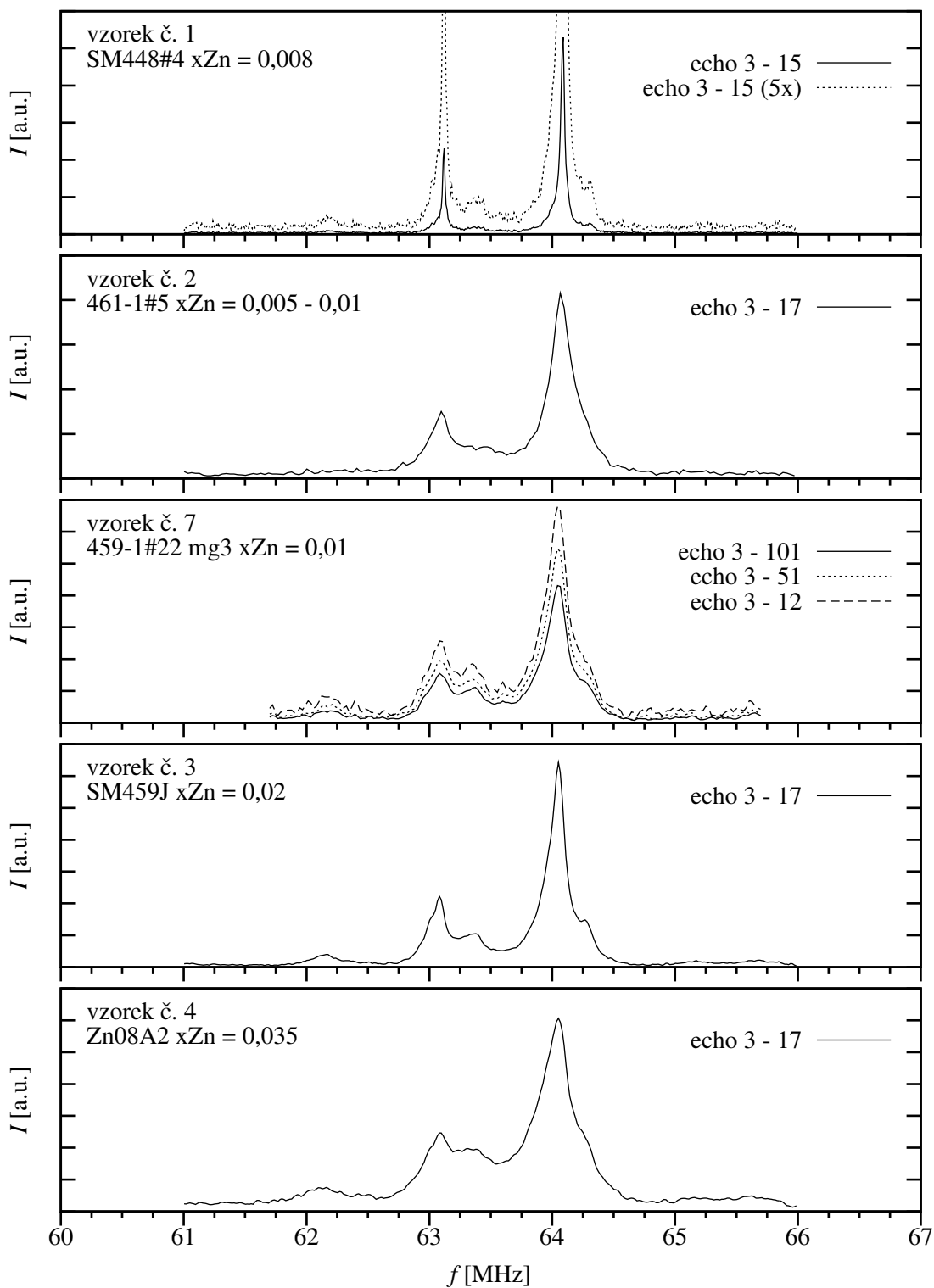
Obrázek 4.6: Spektrum 68 – 70 MHz – měřeno při teplotě 198 K (tuhý oxid uhličitý v etanolu)



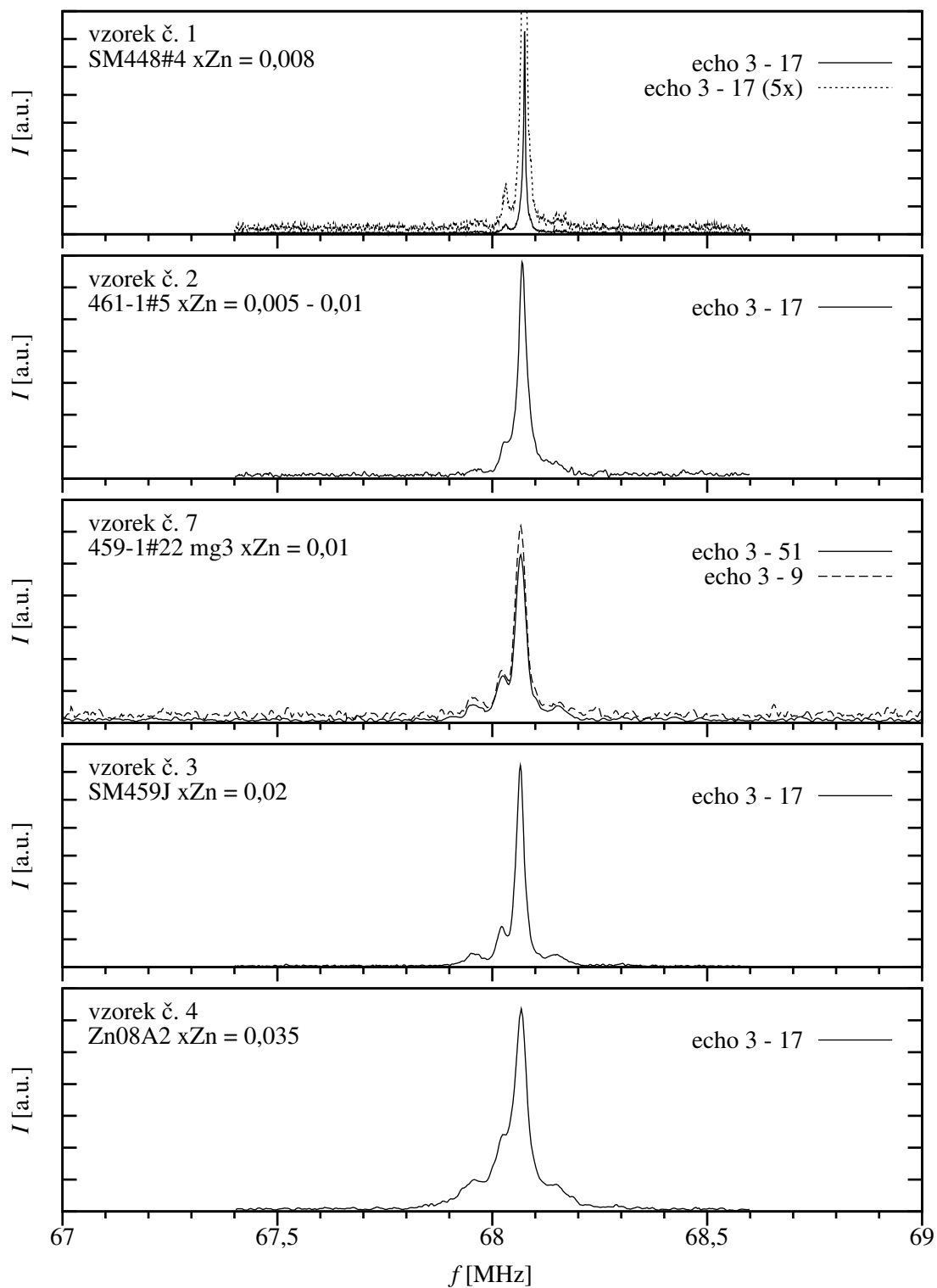
Obrázek 4.7: Spektrum 60 – 67 MHz vzorku čistého magnetitu – měřeno při teplotě 273 K (led ve vodě) (měřil V. Chlan)



Obrázek 4.8: Spektrum 67 – 69 MHz vzorku čistého magnetitu – měřeno při teplotě 273 K (led ve vodě) (měřil V. Chlan)



Obrázek 4.9: Spektrum 60 – 67 MHz – měřeno při teplotě 273 K (led ve vodě)



Obrázek 4.10: Spektrum 67 – 69 MHz – měřeno při teplotě 273 K (led ve vodě)

4.4 Satelitní struktura spekter NMR

Satelitní struktura změřených spekter NMR vzorků zinkem substituovaného magnetitu je dobře patrná na obrázcích 4.6, 4.9 a 4.10. Frekvence jednotlivých signálů v těchto spektrech pro vzorky s rozlišitelnými satelitními čarami byly proto zaneseny do tabulek 4.2, 4.4 a 4.6 s uvedením přesnosti odečtu poloh signálů ve spektru. Relativní frekvenční pozice jednotlivých signálů vzhledem k frekvenci nejintenzivnější čáry v daném spektru lze nalézt v tabulkách 4.3, 4.5 a 4.7.

Snadné posouzení satelitních signálů umožňují obrázky 4.11, 4.12 a 4.13, na kterých jsou ve vhodném měřítku zanesena spektra z obrázků 4.6, 4.9 a 4.10, přičemž počátek frekvenční osy odpovídá frekvenci nejintenzivnější čáry v daném spektru. Pozice svislých tečkovaných linií odpovídají průměru z pozic satelitních signálů v řádcích v tabulkách 4.3, 4.5 a 4.7. Satelitní čáry se špatným poměrem signál/šum nebo částečně překryté rozšířenou hlavní čarou jsou v tabulkách uvedeny kurzívou a nebyly do průměrů zahrnuty. Pro řádky, ve kterých je pouze jeden satelitní signál, linie zakreslovány nebyly.

Tabulka 4.2: Frekvence jednotlivých signálů ve spektrech 68 – 70 MHz měřených při teplotě 198 K

f [MHz]				
Vzorek	1	2	3	4
Signál	SM448#4 $xZn = 0,008$	461-1#5 $xZn=0,005-0,01$	SM459J $xZn = 0,02$	Zn08A2 $xZn = 0,035$
satelit	<i>68,888 ± 0,013</i>	<i>68,8950 ± 0,0050</i>	68,860 ± 0,020	68,8800 ± 0,0050
satelit	68,9470 ± 0,0050	68,945 ± 0,015	68,935 ± 0,010	
A čára	68,99700 ± 0,00050	68,9990 ± 0,0040	68,9860 ± 0,0020	68,9990 ± 0,0030
satelit	<i>69,0075 ± 0,0025</i>			
satelit	69,0690 ± 0,0060	69,075 ± 0,015	69,0550 ± 0,0050	69,060 ± 0,010
satelit			69,130 ± 0,010	69,130 ± 0,020
satelit			<i>69,205 ± 0,015</i>	

Tabulka 4.3: Relativní frekvenční pozice signálů ve spektrech 68 – 70 MHz měřených při teplotě 198 K

Δf [MHz]				
Vzorek	1	2	3	4
Signál	SM448#4 $xZn = 0,008$	461-1#5 $xZn=0,005-0,01$	SM459J $xZn = 0,02$	Zn08A2 $xZn = 0,035$
satelit	<i>- 0,109 ± 0,013</i>	<i>- 0,1040 ± 0,0064</i>	- 0,126 ± 0,020	- 0,1190 ± 0,0058
satelit	- 0,0500 ± 0,0050	- 0,054 ± 0,016	- 0,051 ± 0,010	
A čára				
satelit	<i>0,0105 ± 0,0025</i>			
satelit	0,0720 ± 0,0060	0,076 ± 0,016	0,0690 ± 0,0054	0,061 ± 0,010
satelit			0,144 ± 0,010	0,131 ± 0,020
satelit			<i>0,219 ± 0,015</i>	

Tabulka 4.4: Frekvence jednotlivých signálů ve spektrech 60 – 67 MHz měřených při teplotě 273 K

		f [MHz]			
Vzorek	1	2	7	3	4
Signál	SM448#4 $xZ_n = 0,008$	461-1#5 $xZ_n = 0,005 - 0,01$	459-1#22 mg3 $xZ_n = 0,01$	SM459J $xZ_n = 0,02$	Zn08A2 $xZ_n = 0,035$
satelit	62,175 ± 0,045		62,180 ± 0,050	62,160 ± 0,020	62,130 ± 0,040
satelit	63,0215 ± 0,0035				
B čára	63,1165 ± 0,0035	63,0975 ± 0,0025	63,090 ± 0,020	63,0825 ± 0,0075	63,090 ± 0,010
satelit	63,385 ± 0,035		63,360 ± 0,020	63,370 ± 0,020	63,350 ± 0,050
satelit			63,600 ± 0,020		
B čára	64,0855 ± 0,0035	64,0650 ± 0,0050	64,055 ± 0,015	64,050 ± 0,010	64,050 ± 0,010
satelit	64,2350 ± 0,0050				
satelit	64,305 ± 0,010		64,250 ± 0,020	64,2675 ± 0,0075	64,250 ± 0,050

Tabulka 4.5: Relativní frekvenční pozice signálů ve spektrech 60 – 67 MHz měřených při teplotě 273 K

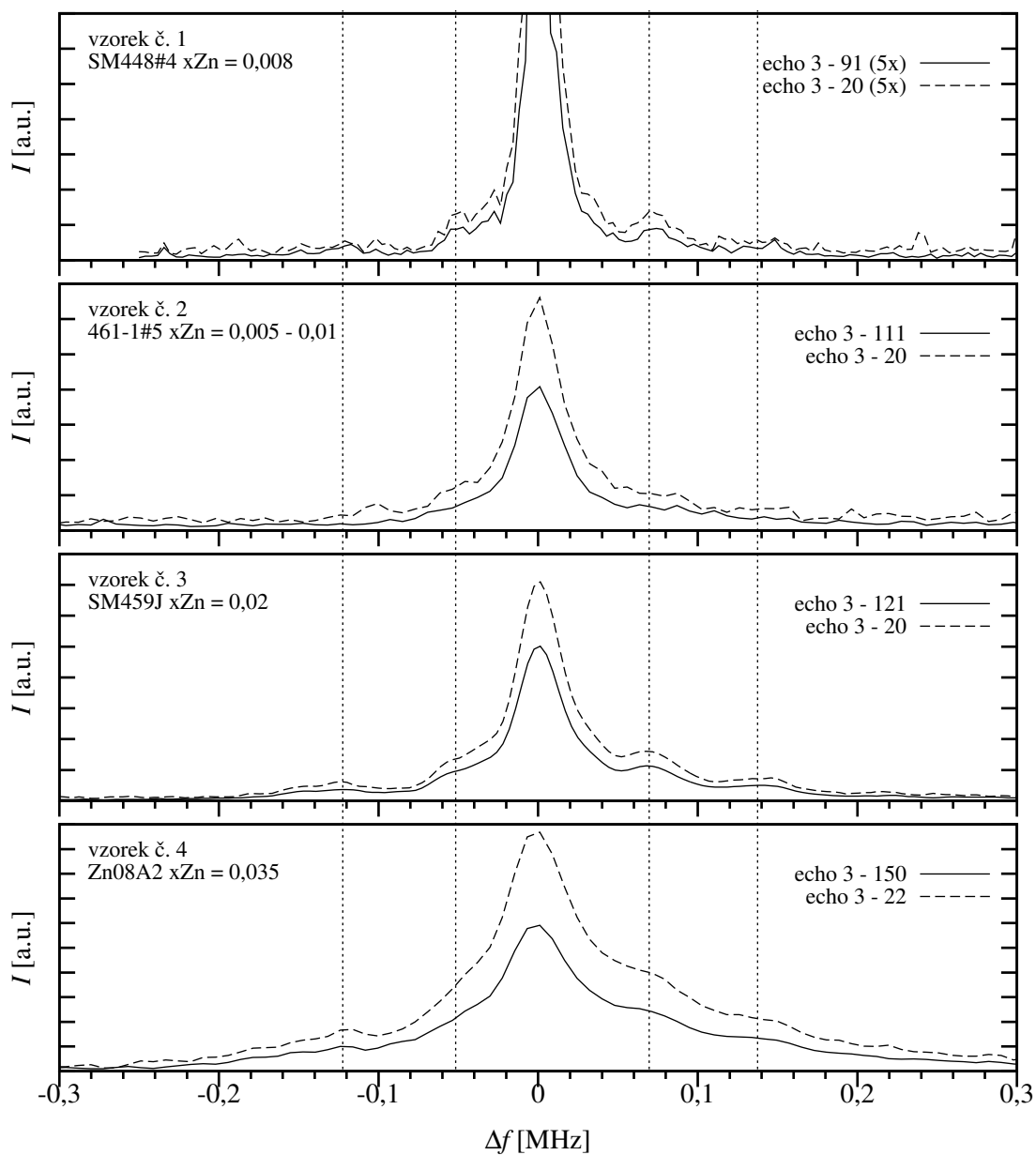
		Δf [MHz]			
Vzorek	1	2	7	3	4
Signál	SM448#4 $xZ_n = 0,008$	461-1#5 $xZ_n = 0,005 - 0,01$	459-1#22 mg3 $xZ_n = 0,01$	SM459J $xZ_n = 0,02$	Zn08A2 $xZ_n = 0,035$
satelit	-1,910 ± 0,045		-1,875 ± 0,052	-1,890 ± 0,022	-1,920 ± 0,041
satelit	-1,0640 ± 0,0049				
B čára	-0,9690 ± 0,0049	-0,9675 ± 0,0056	-0,965 ± 0,025	-0,967 ± 0,012	-0,960 ± 0,014
satelit	-0,700 ± 0,035		-0,695 ± 0,025	-0,680 ± 0,022	-0,700 ± 0,051
satelit			-0,455 ± 0,025		
B čára	0,1495 ± 0,0061				
satelit	0,220 ± 0,011		0,195 ± 0,025	0,218 ± 0,012	0,200 ± 0,051

Tabulka 4.6: Frekvence jednotlivých signálů ve spektrech 67 – 69 MHz měřených při teplotě 273 K

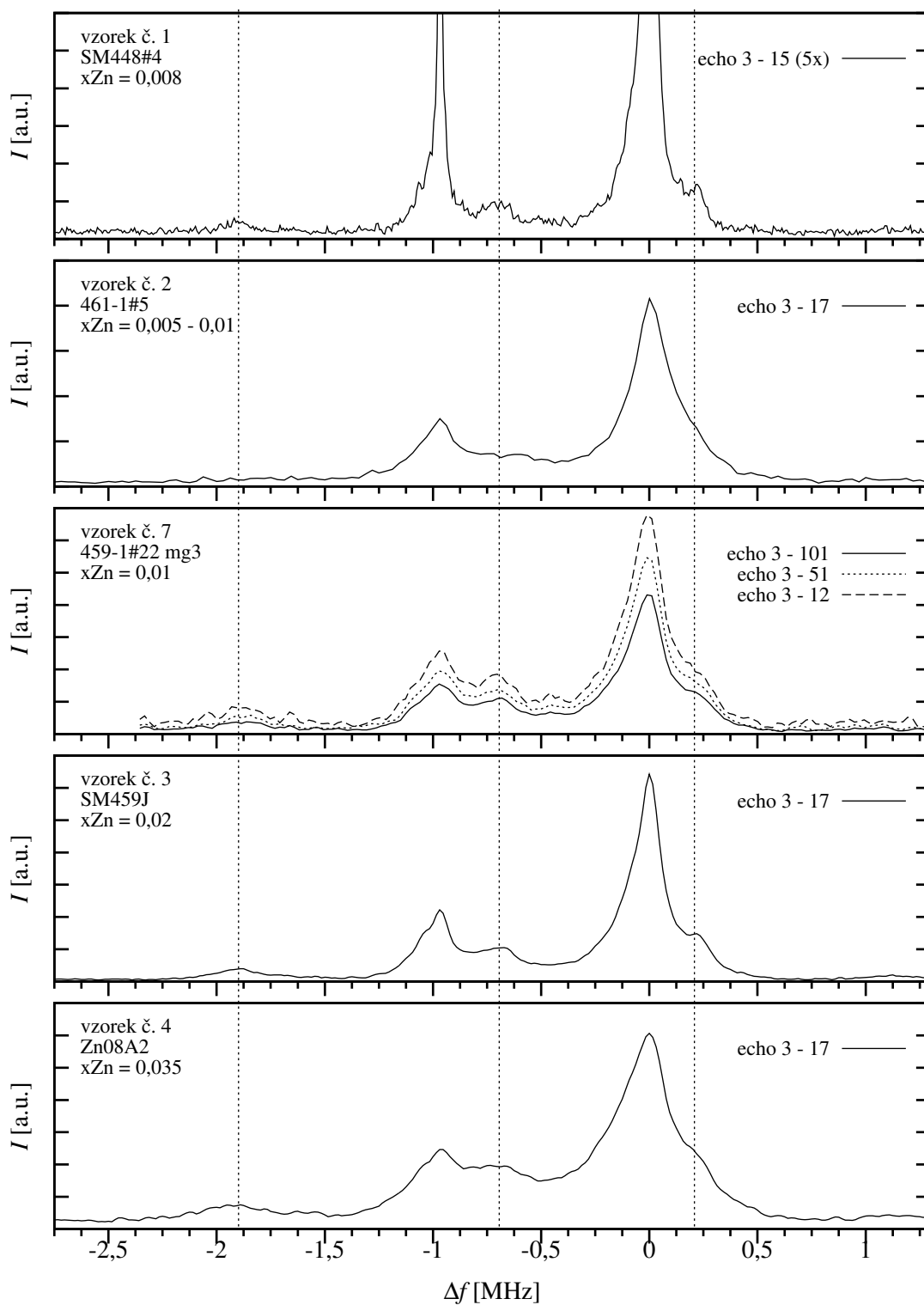
		f [MHz]			
Vzorek	1	2	7	3	4
Signál	SM448#4 $xZ_n = 0,008$	461-1#5 $xZ_n = 0,005 - 0,01$	459-1#22 mg3 $xZ_n = 0,01$	SM459J $xZ_n = 0,02$	Zn08A2 $xZ_n = 0,035$
satelit			$67,9100 \pm 0,0050$		
satelit	$67,9650 \pm 0,0050$	$67,960 \pm 0,010$	$67,9550 \pm 0,0050$	$67,960 \pm 0,010$	$67,9580 \pm 0,0030$
satelit	$68,03150 \pm 0,00050$	$68,0280 \pm 0,0010$	$68,0250 \pm 0,0010$	$68,0220 \pm 0,0010$	$68,0240 \pm 0,0010$
A čára	$68,07525 \pm 0,00025$	$68,0700 \pm 0,0010$	$68,0665 \pm 0,0015$	$68,06525 \pm 0,00075$	$68,0673 \pm 0,0018$
satelit	$68,160 \pm 0,010$	$68,140 \pm 0,015$	$68,1525 \pm 0,0025$	$68,1475 \pm 0,0075$	$68,1490 \pm 0,0040$

Tabulka 4.7: Relativní frekvenční pozice signálů ve spektrech 67 – 69 MHz měřených při teplotě 273 K

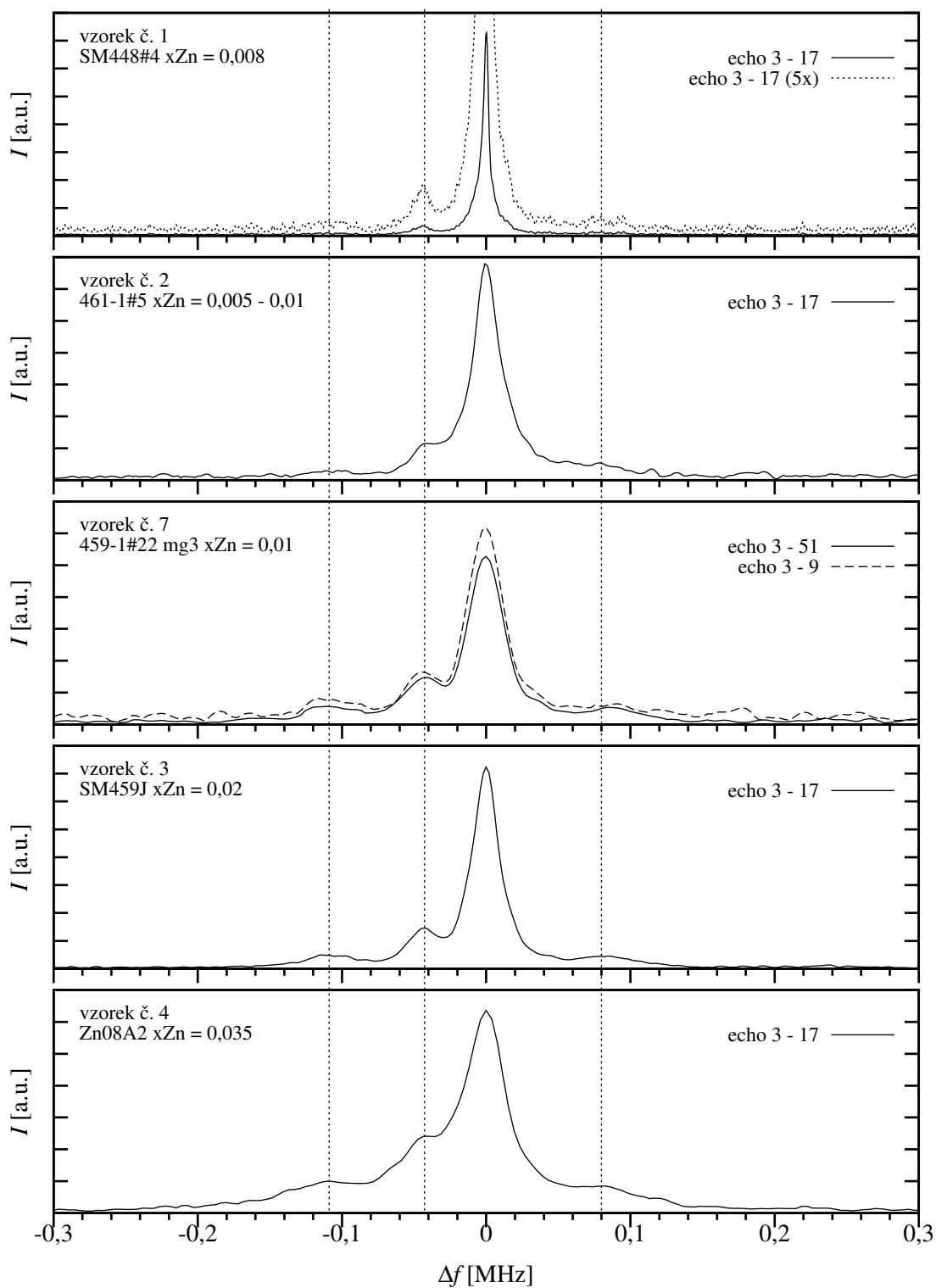
		Δf [MHz]			
Vzorek	1	2	7	3	4
Signál	SM448#4 $xZ_n = 0,008$	461-1#5 $xZ_n = 0,005 - 0,01$	459-1#22 mg3 $xZ_n = 0,01$	SM459J $xZ_n = 0,02$	Zn08A2 $xZ_n = 0,035$
satelit			$-0,1565 \pm 0,0052$		
satelit	$-0,1102 \pm 0,0050$	$-0,110 \pm 0,010$	$-0,1115 \pm 0,0052$	$-0,105 \pm 0,010$	$-0,1093 \pm 0,0035$
satelit	$-0,04375 \pm 0,00056$	$-0,0420 \pm 0,0014$	$-0,0415 \pm 0,0018$	$-0,0433 \pm 0,0013$	$-0,0433 \pm 0,0020$
A čára					
satelit	$0,085 \pm 0,010$	$0,070 \pm 0,015$	$0,0860 \pm 0,0029$	$0,0822 \pm 0,0075$	$0,0817 \pm 0,0044$



Obrázek 4.11: Detail satelitní struktury ve spektrech 68 – 70 MHz měřených při teplotě 198 K. Svislé tečkované linie označují pozice $-0,1225$ MHz, $-0,0517$ MHz, $0,0695$ MHz a $0,1375$ MHz (viz text).



Obrázek 4.12: Detail satelitní struktury ve spektrech 60 – 67 MHz měřených při teplotě 273 K. Svislé tečkované linie označují pozice $-1,8988$ MHz, $-0,6838$ MHz a $0,2083$ MHz (viz text).



Obrázek 4.13: Detail satelitní struktury ve spektrech 67 – 69 MHz měřených při teplotě 273 K. Svislé tečkované linie označují pozice $-0,1090$ MHz, $-0,0428$ MHz a $0,0800$ MHz (viz text).

4.5 Spin-mřížková a spin-spinová relaxace

U zkoumaných vzorků číslo 1 až 6 (viz tabulka 4.1) byly na spektrálních čarách měřeny spin-mřížkové a spin-spinové relaxace při teplotách 4,2 K a 198 K, relaxace vzorků číslo 1 až 4 byly změřeny také při teplotě 273 K. V některých případech bylo měření znemožněno příliš malým poměrem signál/šum.

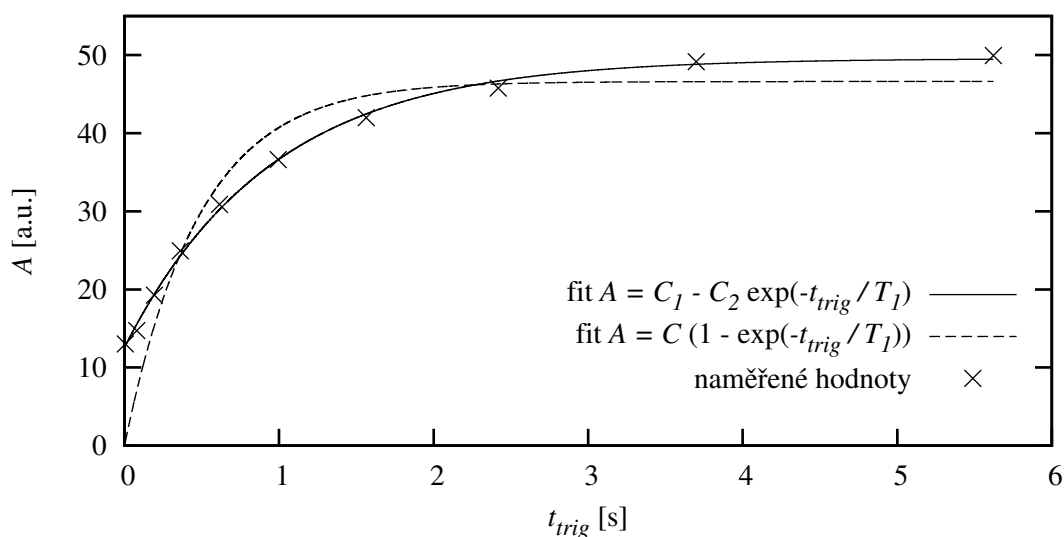
Pro stanovení spin-mřížkové relaxační doby vzorku na dané frekvenci byla pulsní sekvence několikrát spouštěna s různými opakovacími dobami. Spin-mřížkové relaxační doby T_1 pak byly určovány fitováním závislosti tvaru

$$A = C_1 - C_2 \cdot \exp(-t_{trig}/T_1) \quad (4.1)$$

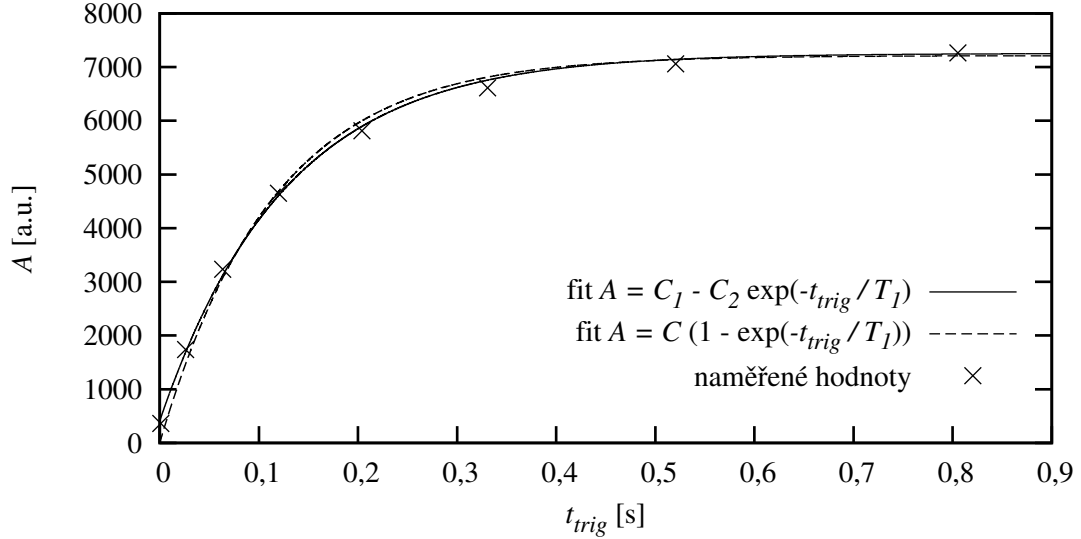
(kde A je amplituda Fourierovy transformace na excitační frekvenci, popř. maximální amplituda Fourierovy transformace, C_1 a C_2 fitované koeficienty a t_{trig} je opakovací doba pulsní sekvence). Tvar

$$A = C \cdot (1 - \exp(-t_{trig}/T_1)) \quad (4.2)$$

(kde C je fitovaný koeficient), u mnoha měření neodpovídal naměřeným závislostem. V grafu na obrázku 4.14 je zanesen příklad měření spin-mřížkové relaxační doby, na kterém je dobře patrná nutnost užití závislosti (4.1) namísto (4.2). Naopak jeden z případů, kdy by bylo možné použít pro stanovení doby T_1 i závislost (4.2), lze nalézt v grafu na obrázku 4.15. Výsledné spin-mřížkové relaxační doby jsou uvedeny v tabulce 4.8 pro měření při teplotě 4,2 K, v tabulce 4.11 pro měření při teplotě 198 K a v tabulce 4.14 pro měření při teplotě 273 K. Udané chyby jsou standardními odchylkami z fitování. Spin-mřížkové relaxační doby jednotlivých vzorků na vybraných čarách spektra byly zaneseny do grafu na obrázku 4.20 pro teplotu 4,2 K, na obrázku 4.21 pro teplotu 198 K a na obrázku 4.22 pro teplotu 273 K.



Obrázek 4.14: Příklad měření spin-mřížkové relaxační doby – vzorek č. 2 (461-1#5), teplota 4,2 K, frekvence 68,7 MHz



Obrázek 4.15: Příklad měření spin-mřížkové relaxační doby – vzorek č. 5 (SM460J), teplota 4,2 K, frekvence 70,28 MHz

Pro měření spin-spinové relaxační doby vzorku na dané frekvenci bylo v pulsní sekvenci použito až několik tisíc π -pulsů, aby byl dobře pozorovatelný pokles signálu spinového echa v čase vlivem spin-spinové relaxace. K určování spin-spinových relaxačních dob T_2 nebylo možné použít fitování závislosti tvaru

$$M = B \cdot \exp(-t/T_2) \quad (4.3)$$

(kde M je maximum amplitudy echa v CPMG sekvenci, B fitovaný koeficient a t je časová poloha maxima amplitudy echa od začátku pulsní sekvence) ani

$$M = B \cdot \exp(-t/T_2) + D \quad (4.4)$$

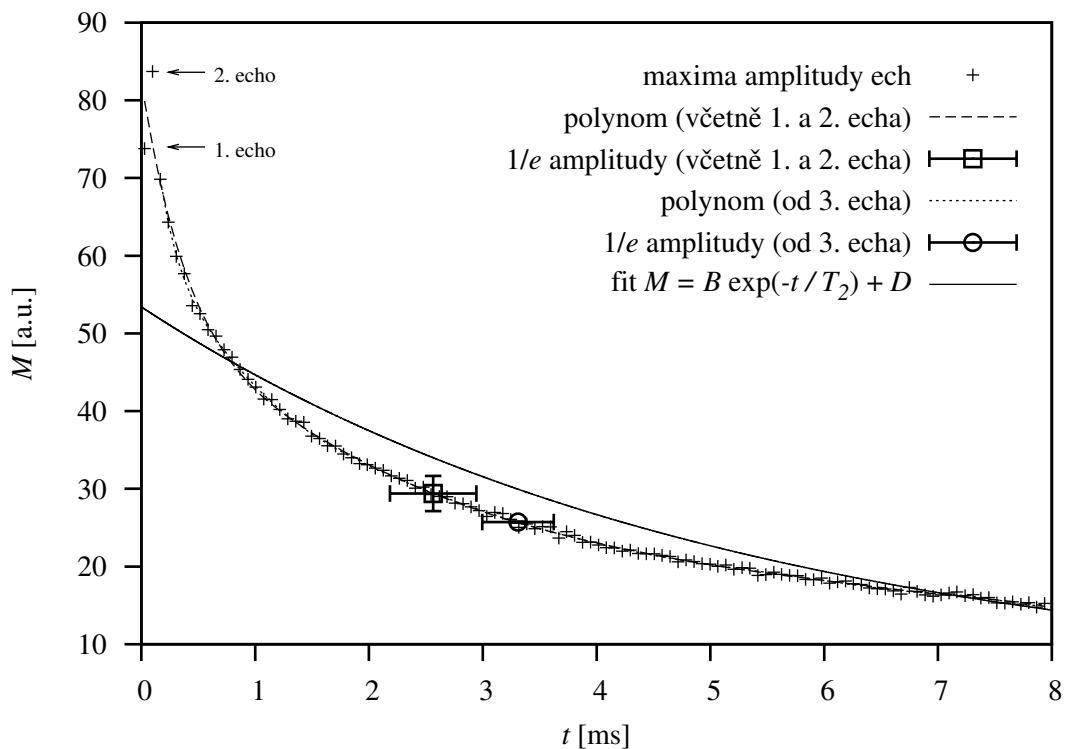
(kde D je fitovaný koeficient), protože tento monoexponenciální tvar odpovídal pouze malé části provedených měření. Z tohoto důvodu (a vzhledem k tomu, že není znám teoretický model vystihující přesný průběh relaxačních procesů a spinové difuze) byly spin-spinové relaxační doby stanoveny jako čas, za který poklesne maximum amplitudy echa na $1/e$ počáteční hodnoty. Takto stanovené parametry mohou alespoň orientačně informovat o rozdílech mezi jednotlivými vzorky, respektive spektrálními čarami. Byly použity dva mírně odlišné přístupy.

V prvním případě byla naměřená závislost maxim amplitudy ech proložena polynomem (stupeň pro jednotlivá měření volen podle potřeby), což jednak bylo nezbytné pro měření s výraznějším šumem, jednak částečně odstranilo problémy se skutečností, že amplituda 1. echa bývá často menší a amplituda 2. echa v některých případech větší, než by bylo možné vzhledem k amplitudám ostatních ech očekávat. Jako počáteční hodnota je vzata hodnota polynomu v čase maxima amplitudy 1. echa, která je mezi maximem amplitudy 1. a 2. echa a zároveň reflektuje další průběh závislosti. Poté byl nalezen čas, ve kterém má polynom hodnotu $1/e$ počáteční hodnoty, a spin-spinová relaxační doba T_2 byla určena jako rozdíl mezi tímto časem a časem maxima amplitudy 1. echa. Relativní chyby takto nalezených dob T_2 byly stanoveny na 10, 15 nebo 20 % tak, aby hodnoty T_2 zůstaly

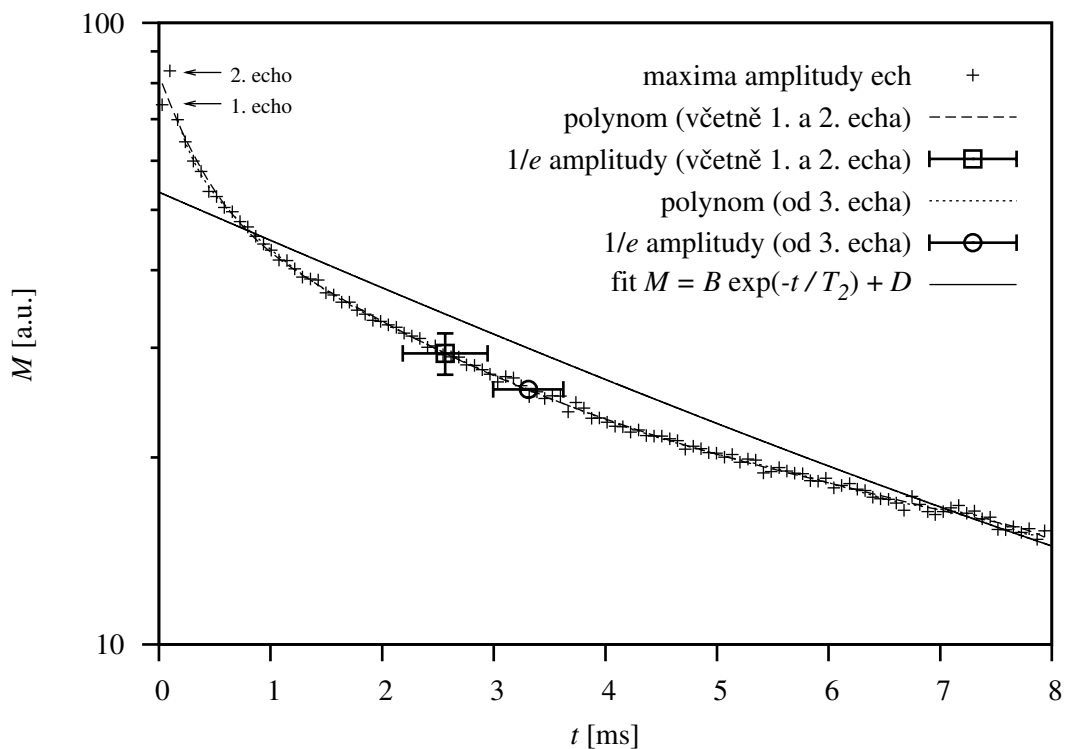
v mezích chyby i v případě, že by za počáteční hodnotu bylo vzato maximum 1. či 2. echa. Výjimku představuje několik málo případů s velkým rozdílem maximální amplitudy 1. a 2. echa a pozvolným poklesem závislosti, kde byla udána chyba 20 %, přestože by popsaný postup určoval chybu větší – pozvolný pokles opravňuje k přiřazení menšího významu 1. a 2. echu. Takto určené spin-spinové relaxační doby lze nalézt v tabulce 4.9 pro měření při teplotě 4,2 K, v tabulce 4.12 pro měření při teplotě 198 K a v tabulce 4.15 pro měření při teplotě 273 K. Spin-spinové relaxační doby jednotlivých vzorků na vybraných čarách spektra při teplotě 4,2 K byly zaneseny do grafu na obrázku 4.23 a při teplotě 273 K do grafu na obrázku 4.25.

Druhý přístup se od předcházejícího liší tím, že 1. a 2. echo je (stejně jako při zpracování spekter) ignorováno a jako počáteční hodnota je vzata hodnota polynomu v čase maxima 3. echa (obvykle se výrazně neliší od naměřené hodnoty). Spin-spinová relaxační doba T_2 byla pak stanovena jako rozdíl mezi časem, ve kterém má polynom hodnotu $1/e$ počáteční hodnoty, a časem maxima amplitudy 3. echa. Relativní chyba byla pro všechny takto určené doby T_2 odhadnuta na 10 %. Takto stanovené spin-spinové relaxační doby lze nalézt v tabulce 4.10 pro měření při teplotě 4,2 K, v tabulce 4.13 pro měření při teplotě 198 K a v tabulce 4.16 pro měření při teplotě 273 K. Spin-spinové relaxační doby jednotlivých vzorků na vybraných čarách spektra při teplotě 4,2 K byly zaneseny do grafu na obrázku 4.24 a při teplotě 273 K do grafu na obrázku 4.26.

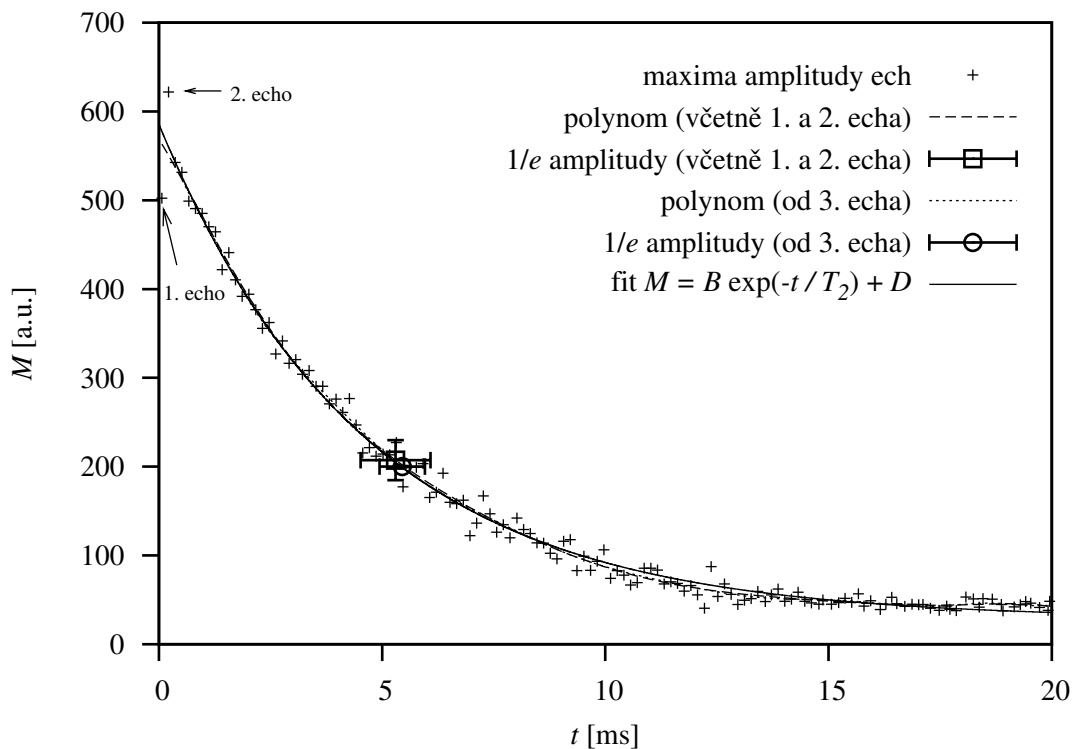
Pro ilustraci výše popsaného stanovení spin-spinových relaxačních dob mohou sloužit grafy na obrázcích 4.16 a 4.18, resp. grafy na obrázcích 4.17 a 4.19 s logaritmickou vertikální osou. Z obrázku 4.16, resp. 4.17 je jednak patrná nevhodnost stanovení doby T_2 fitováním závislosti (4.4) (tím spíše nelze použít závislost (4.3)), jednak je zřejmé, že pro výslednou spin-spinovou relaxační dobu může být podstatné, zda jsou zpracovávána první dvě echa. Naopak obrázek 4.18, resp. 4.19 reprezentuje jeden z mála případů, kdy naměřená data odpovídají závislosti (4.4); zde je navíc dobrá shoda mezi dobou T_2 stanovenou při zpracování prvních dvou ech a dobou T_2 určenou při jejich ignorování.



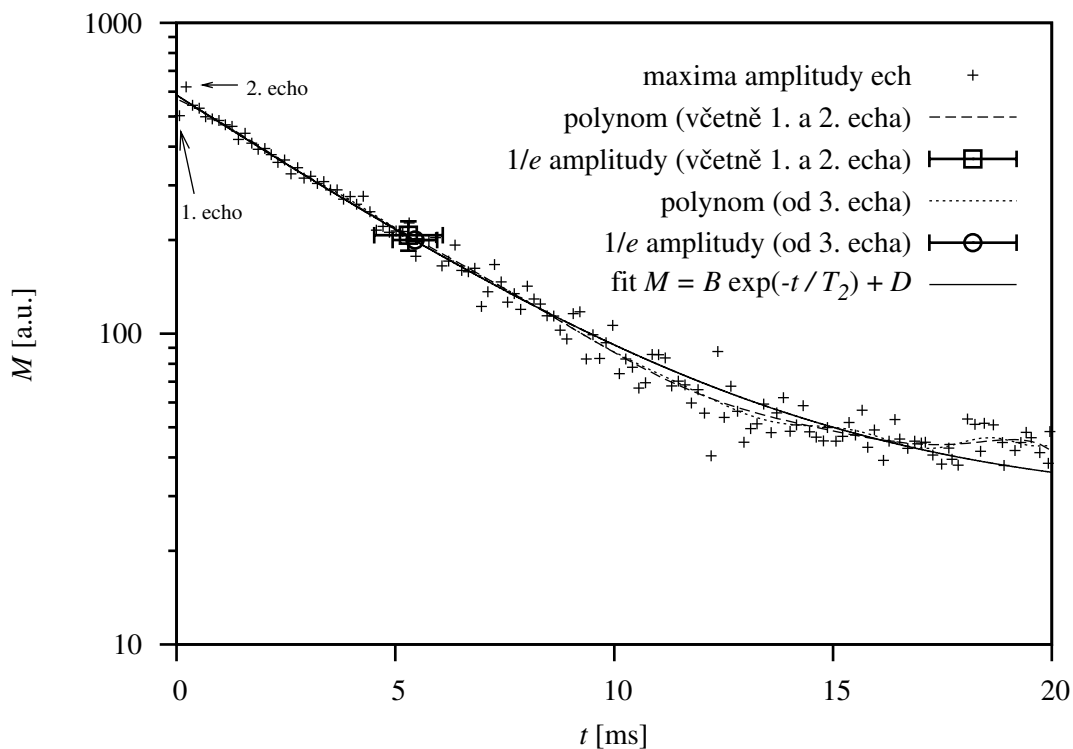
Obrázek 4.16: Příklad měření spin-spinové relaxační doby (není zakreslen celý rozsah fitování) – vzorek č. 2 (461-1#5), teplota 4,2 K, frekvence 68,7 MHz. Detaily postupů vyhodnocování jsou uvedeny v textu.



Obrázek 4.17: Příklad měření spin-spinové relaxační doby (není zakreslen celý rozsah fitování) (logaritmičká vertikální osa) – vzorek č. 2 (461-1#5), teplota 4,2 K, frekvence 68,7 MHz. Detaily postupů vyhodnocování jsou uvedeny v textu.



Obrázek 4.18: Příklad měření spin-spinové relaxační doby – vzorek č. 3 (SM459J), teplota 198 K, frekvence 65,517 MHz. Detaily postupů vyhodnocování jsou uvedeny v textu.



Obrázek 4.19: Příklad měření spin-spinové relaxační doby (logaritmičká vertikální osa) – vzorek č. 3 (SM459J), teplota 198 K, frekvence 65,517 MHz. Detaily postupů vyhodnocování jsou uvedeny v textu.

Tabulka 4.8: Spin-mřížkové relaxační doby měřených vzorků na jednotlivých čarách spektra – měřeno při teplotě 4,2 K (kapalné helium), v závorkách uvedena přesná excitací frekvence

		T_i [s]					
		1	2	3	4	5	6
Vzorek	f [MHz]	SM448#4 xZn = 0,008	461-1#5 xZn=0,005-0,01	SM459J xZn = 0,02	Zn08A2 xZn = 0,035	SM460J xZn = 0,04	3 Zn07P1 xZn = 0,07
48						0,087 ± 0,009 (48 MHz)	
48,9	0,89 ± 0,04 (48,9 MHz)	0,76 ± 0,03 (48,9 MHz)	0,57 ± 0,03 (48,88 MHz)	0,149 ± 0,006 (48,9 MHz)	0,118 ± 0,006 (48,9 MHz)	0,054 ± 0,003 (48,9 MHz)	
49,9	0,71 ± 0,03 (49,9 MHz)	0,74 ± 0,03 (49,9 MHz)	0,51 ± 0,03 (49,9 MHz)		0,105 ± 0,008 (49,9 MHz)	0,055 ± 0,004 (49,9 MHz)	
50,8	0,76 ± 0,03 (50,8 MHz)	0,74 ± 0,04 (50,9 MHz)	0,48 ± 0,03 (50,8 MHz)		0,097 ± 0,005 (50,8 MHz)	0,052 ± 0,002 (50,8 MHz)	
52					0,088 ± 0,004 (52 MHz)	0,055 ± 0,001 (52 MHz)	
53					0,083 ± 0,003 (53 MHz)		
53,5							
54					0,086 ± 0,004 (54 MHz)		
55						0,055 ± 0,001 (55 MHz)	
56							
56,5						0,053 ± 0,003 (56,5 MHz)	
66,5	1,4 ± 0,1 (66,5 MHz)	1,09 ± 0,06 (66,5 MHz)				0,140 ± 0,007 (66,5 MHz)	
67,6		0,96 ± 0,05 (67,6 MHz)				0,140 ± 0,006 (67,6 MHz)	
68,25	1,01 ± 0,06 (68,25 MHz)	0,96 ± 0,04 (68,25 MHz)	0,67 ± 0,04 (68,25 MHz)			0,127 ± 0,004 (68,25 MHz)	0,078 ± 0,002 (68,25 MHz)
68,7		0,95 ± 0,04 (68,7 MHz)				0,130 ± 0,006 (68,7 MHz)	
69,61	1,06 ± 0,04 (69,62 MHz)	1,02 ± 0,06 (69,61 MHz)	0,51 ± 0,05 (69,61 MHz)	0,122 ± 0,001 (69,603 MHz)		0,126 ± 0,003 (69,61 MHz)	0,069 ± 0,001 (69,61 MHz)
69,7						0,125 ± 0,005 (69,7 MHz)	
70,01		1,00 ± 0,06 (70,01 MHz)				0,123 ± 0,004 (70,01 MHz)	
70,09	0,98 ± 0,03 (70,1 MHz)	0,94 ± 0,05 (70,09 MHz)				0,124 ± 0,004 (70,09 MHz)	
70,2						0,119 ± 0,005 (70,2 MHz)	
70,25		0,95 ± 0,05 (70,25 MHz)				0,124 ± 0,004 (70,25 MHz)	0,067 ± 0,001 (70,25 MHz)
70,28	0,96 ± 0,03 (70,27 MHz)	0,95 ± 0,05 (70,28 MHz)				0,126 ± 0,005 (70,28 MHz)	
70,33		0,97 ± 0,05 (70,33 MHz)				0,125 ± 0,005 (70,33 MHz)	
70,61	0,91 ± 0,06 (70,61 MHz)	1,00 ± 0,04 (70,61 MHz)				0,123 ± 0,004 (70,61 MHz)	
71,06		0,89 ± 0,05 (71,06 MHz)				0,114 ± 0,004 (71,06 MHz)	0,066 ± 0,001 (71,06 MHz)
72,2		0,97 ± 0,04 (72,2 MHz)				0,113 ± 0,004 (72,2 MHz)	0,065 ± 0,001 (72,2 MHz)
73,1		0,93 ± 0,03 (73,1 MHz)				0,124 ± 0,005 (73,1 MHz)	
73,89	1,04 ± 0,03 (73,86 MHz)	0,92 ± 0,04 (73,89 MHz)				0,123 ± 0,005 (73,89 MHz)	0,0666 ± 0,0008 (73,89 MHz)
74,1		0,95 ± 0,03 (74,1 MHz)	0,66 ± 0,03 (74,1 MHz)			0,127 ± 0,005 (74,1 MHz)	0,0662 ± 0,0008 (74,1 MHz)

Tabulka 4.9: Spin-spinové relaxační doby měřených vzorků na jednotlivých čarách spektra – měřeno při teplotě 4,2 K (kapalně helium), vyhodnocováno od prvního echa, v závorkách uvedena přesná excitační frekvence

		T_2 [ms]					
Vzorek	1	2	3	4	5	6	
f [MHz]	SM448#4 xZn = 0,008	461-1#5 xZn=0,005-0,01	SM459J xZn = 0,02	Zn08A2 xZn = 0,035	SM460J xZn = 0,04	3 Zn07P1 xZn = 0,07	
48					3,0 ± 0,6** (48 MHz)		
48,9		22 ± 4** (48,88 MHz)	8,4 ± 0,8 (48,91 MHz)		5 ± 1** (48,9 MHz)	1,7 ± 0,3* (48,9 MHz)	
49,9		9 ± 2** (49,83 MHz)	4,7 ± 0,7* (49,8 MHz)			1,7 ± 0,2 (49,9 MHz)	
50,8		3,4 ± 0,7** (50,9 MHz)	2,4 ± 0,5** (50,9 MHz)			1,8 ± 0,2 (50,8 MHz)	
52					2,4 ± 0,5** (52 MHz)	1,6 ± 0,2* (52 MHz)	
53					2,1 ± 0,4** (53 MHz)		
53,5						1,4 ± 0,2* (53,5 MHz)	
54					1,6 ± 0,3** (54 MHz)		
55						0,9 ± 0,1* (55 MHz)	
56,5						0,53 ± 0,08* (56,5 MHz)	
66,5	2,8 ± 0,3 (66,5 MHz)	4,5 ± 0,4 (66,5 MHz)	2,2 ± 0,2 (66,5 MHz)		2,3 ± 0,5** (66,5 MHz)	1,6 ± 0,2* (66,5 MHz)	
67,6	3,0 ± 0,4* (67,6 MHz)	4,3 ± 0,6* (67,6 MHz)	2,4 ± 0,2 (67,6 MHz)		2,9 ± 0,6** (67,6 MHz)	1,9 ± 0,3* (67,6 MHz)	
68,25	4,3 ± 0,6* (68,25 MHz)	6,3 ± 0,9* (68,25 MHz)	3,1 ± 0,3 (68,25 MHz)		3,1 ± 0,6** (68,25 MHz)	2,1 ± 0,3* (68,25 MHz)	
68,7	1,8 ± 0,3* (68,7 MHz)	2,5 ± 0,4* (68,7 MHz)	1,9 ± 0,2 (68,7 MHz)		2,9 ± 0,4* (68,7 MHz)	2,2 ± 0,3* (68,7 MHz)	
69,61	16 ± 2* (69,61 MHz)	46 ± 7* (69,61 MHz)	16 ± 2 (69,61 MHz)		28 ± 6** (69,61 MHz)	19 ± 3* (69,61 MHz)	
69,7					30 ± 6** (69,7 MHz)		
70,01	19 ± 3* (70,01 MHz)	102 ± 20** (70,01 MHz)	21 ± 2 (70,01 MHz)		39 ± 6* (70,01 MHz)	25 ± 4* (70,01 MHz)	
70,09	20 ± 3* (70,09 MHz)	98 ± 10 (70,09 MHz)	25 ± 3 (70,09 MHz)		43 ± 6* (70,09 MHz)	26 ± 4* (70,09 MHz)	
70,2					46 ± 7* (70,2 MHz)		
70,25	19 ± 3* (70,25 MHz)	76 ± 8 (70,25 MHz)	28 ± 3 (70,25 MHz)		47 ± 7* (70,25 MHz)	28 ± 4* (70,25 MHz)	
70,28	18 ± 3* (70,28 MHz)	72 ± 7 (70,28 MHz)	25 ± 3 (70,28 MHz)		46 ± 7* (70,28 MHz)	28 ± 4* (70,28 MHz)	
70,33	18 ± 3* (70,33 MHz)	67 ± 10* (70,33 MHz)	22 ± 2 (70,33 MHz)		47 ± 9** (70,33 MHz)	27 ± 4* (70,33 MHz)	
70,61	14 ± 2* (70,61 MHz)	70 ± 14** (70,61 MHz)	28 ± 6** (70,62 MHz)		42 ± 8** (70,61 MHz)	24 ± 4* (70,62 MHz)	
71,06	1,5 ± 0,2* (71,06 MHz)	3,0 ± 0,5* (71,06 MHz)	1,8 ± 0,2 (71,06 MHz)		30 ± 6** (71,06 MHz)	23 ± 4* (71,06 MHz)	
72,2	1,5 ± 0,2 (72,2 MHz)	3,9 ± 0,6* (72,2 MHz)	1,9 ± 0,2 (72,2 MHz)		7 ± 1** (72,2 MHz)	7 ± 1** (72,2 MHz)	
73,1	2,6 ± 0,3 (73,1 MHz)	8 ± 1* (73,1 MHz)	3,4 ± 0,5* (73,1 MHz)		11 ± 2** (73,1 MHz)	9 ± 2** (73,1 MHz)	
73,89	11 ± 2* (73,89 MHz)	49 ± 7* (73,89 MHz)	19 ± 2 (73,89 MHz)		17 ± 3** (73,89 MHz)	10 ± 2** (73,89 MHz)	
74,1	14 ± 1 (74,1 MHz)	73 ± 7 (74,1 MHz)	30 ± 3 (74,1 MHz)		18 ± 4** (74,1 MHz)	10 ± 1* (74,1 MHz)	

** = odhad relativní chyby 20%

* = odhad relativní chyby 15%

Bez * = odhad relativní chyby 10%

Tabulka 4.10: Spin-spinové relaxační doby měřených vzorků na jednotlivých čarách spektra – měřeno při teplotě 4,2 K (kapalně helium), vyhodnocováno od třetího echa, v závorkách uvedena přesná excitační frekvence

Vzorek f [MHz]	T_2 [ms]					
	1	2	3	4	5	6
48	SM448#4 $xZn = 0,008$	461-1#5 $xZn=0,005-0,01$	SM459J $xZn = 0,02$	Zn08A2 $xZn = 0,035$	SM460J $xZn = 0,04$	3 Zn07P1 $xZn = 0,07$
48,9		22 ± 2 (48,88 MHz)	8,6 ± 0,9 (48,91 MHz)		3,2 ± 0,3 (48 MHz)	
49,9		8,9 ± 0,9 (49,83 MHz)	4,5 ± 0,5 (49,8 MHz)		5,1 ± 0,5 (48,9 MHz)	1,8 ± 0,2 (48,9 MHz)
50,8		3,2 ± 0,3 (50,9 MHz)	2,1 ± 0,2 (50,9 MHz)			1,9 ± 0,2 (49,9 MHz)
52					2,3 ± 0,2 (52 MHz)	1,9 ± 0,2 (50,8 MHz)
53					1,9 ± 0,2 (53 MHz)	1,6 ± 0,2 (52 MHz)
53,5						1,3 ± 0,1 (53,5 MHz)
54					1,6 ± 0,2 (54 MHz)	
55						1,0 ± 0,1 (55 MHz)
56,5						0,71 ± 0,07 (56,5 MHz)
66,5	3,1 ± 0,3 (66,5 MHz)	5,0 ± 0,5 (66,5 MHz)	2,5 ± 0,2 (66,5 MHz)		2,2 ± 0,2 (66,5 MHz)	1,7 ± 0,2 (66,5 MHz)
67,6	3,2 ± 0,3 (67,6 MHz)	4,9 ± 0,5 (67,6 MHz)	2,7 ± 0,3 (67,6 MHz)		2,7 ± 0,3 (67,6 MHz)	2,0 ± 0,2 (67,6 MHz)
68,25	4,5 ± 0,5 (68,25 MHz)	6,8 ± 0,7 (68,25 MHz)	3,5 ± 0,3 (68,25 MHz)		2,9 ± 0,3 (68,25 MHz)	2,2 ± 0,2 (68,25 MHz)
68,7	2,1 ± 0,2 (68,7 MHz)	3,1 ± 0,3 (68,7 MHz)	2,3 ± 0,2 (68,7 MHz)		3,0 ± 0,3 (68,7 MHz)	2,3 ± 0,2 (68,7 MHz)
69,61	16 ± 2 (69,61 MHz)	54 ± 5 (69,61 MHz)	19 ± 2 (69,61 MHz)		31 ± 3 (69,61 MHz)	19 ± 2 (69,61 MHz)
69,7					33 ± 3 (69,7 MHz)	
70,01	19 ± 2 (70,01 MHz)	113 ± 11 (70,01 MHz)	24 ± 2 (70,01 MHz)		42 ± 4 (70,01 MHz)	26 ± 3 (70,01 MHz)
70,09	20 ± 2 (70,09 MHz)	103 ± 10 (70,09 MHz)	26 ± 3 (70,09 MHz)		45 ± 4 (70,09 MHz)	27 ± 3 (70,09 MHz)
70,2					46 ± 5 (70,2 MHz)	
70,25	19 ± 2 (70,25 MHz)	78 ± 8 (70,25 MHz)	28 ± 3 (70,25 MHz)		46 ± 5 (70,25 MHz)	27 ± 3 (70,25 MHz)
70,28	18 ± 2 (70,28 MHz)	74 ± 7 (70,28 MHz)	25 ± 3 (70,28 MHz)		46 ± 5 (70,28 MHz)	27 ± 3 (70,28 MHz)
70,33	17 ± 2 (70,33 MHz)	69 ± 7 (70,33 MHz)	22 ± 2 (70,33 MHz)		45 ± 4 (70,33 MHz)	27 ± 3 (70,33 MHz)
70,61	14 ± 1 (70,61 MHz)	70 ± 7 (70,61 MHz)	30 ± 3 (70,62 MHz)		36 ± 4 (70,61 MHz)	23 ± 2 (70,62 MHz)
71,06	1,6 ± 0,2 (71,06 MHz)	3,5 ± 0,4 (71,06 MHz)	2,2 ± 0,2 (71,06 MHz)		26 ± 3 (71,06 MHz)	22 ± 2 (71,06 MHz)
72,2	1,7 ± 0,2 (72,2 MHz)	4,2 ± 0,4 (72,2 MHz)	2,0 ± 0,2 (72,2 MHz)		6,3 ± 0,6 (72,2 MHz)	6,5 ± 0,6 (72,2 MHz)
73,1	2,8 ± 0,3 (73,1 MHz)	8,1 ± 0,8 (73,1 MHz)	3,5 ± 0,3 (73,1 MHz)		10 ± 1 (73,1 MHz)	8,3 ± 0,8 (73,1 MHz)
73,89	11 ± 1 (73,89 MHz)	51 ± 5 (73,89 MHz)	20 ± 2 (73,89 MHz)		16 ± 2 (73,89 MHz)	9,3 ± 0,9 (73,89 MHz)
74,1	14 ± 1 (74,1 MHz)	76 ± 8 (74,1 MHz)	32 ± 3 (74,1 MHz)		17 ± 2 (74,1 MHz)	10 ± 1 (74,1 MHz)

Tabulka 4.11: Spin-mřížkové relaxační doby měřených vzorků na jednotlivých čarách spektra – měřeno při teplotě 198 K (tuhý oxid uhličitý v etanolu), v závorkách uvedena přesná excitační frekvence

		T_i [s]					
Vzorek	1	2	3	4	5	6	
f [MHz]	SM448#4 xZn = 0,008	461-1#5 xZn=0,005-0,01	SM459J xZn = 0,02	Zn08A2 xZn = 0,035	SM460J xZn = 0,04	3 Zn07P1 xZn = 0,07	
64,5	0,003 ± 0,001 (64,45 MHz)		0,0063 ± 0,0009 (64,42 MHz)	0,010 ± 0,002 (64,44 MHz)	0,004 ± 0,002 (64,48 MHz)	0,015 ± 0,009 (64,48 MHz)	
65,37			0,008 ± 0,002 (65,37 MHz)				
65,5	0,007 ± 0,002 (65,57 MHz)	0,008 ± 0,002 (65,56 MHz)	0,0076 ± 0,0005 (65,517 MHz)	0,007 ± 0,001 (65,52 MHz)	0,005 ± 0,001 (65,53 MHz)	0,006 ± 0,002 (65,5 MHz)	
68,99	0,044 ± 0,006 (68,99 MHz)	0,056 ± 0,004 (68,99 MHz)	0,054 ± 0,004 (68,986 MHz)	0,052 ± 0,008 (69 MHz)	0,043 ± 0,003 (68,98 MHz)		

Tabulka 4.12: Spin-spinové relaxační doby měřených vzorků na jednotlivých čarách spektra – měřeno při teplotě 198 K (tuhý oxid uhličitý v etanolu), vyhodnocováno od prvního echa, v závorkách uvedena přesná excitační frekvence

T_2 [ms]						
Vzorek	1	2	3	4	5	6
f [Mhz]	SM448#4 xZn = 0,008	461-1#5 xZn=0,005-0,01	SM459J xZn = 0,02	Zn08A2 xZn = 0,035	SM460J xZn = 0,04	3 Zn07P1 xZn = 0,07
64,5			5,1 ± 0,8* (64,42 MHz)			
65,5			5,2 ± 0,8* (65,517 MHz)			
68,99			48 ± 7* (68,986 MHz)		54 ± 11** (69 MHz)	

** = odhad relativní chyby 20%

* = odhad relativní chyby 15%

Bez * = odhad relativní chyby 10%

Tabulka 4.13: Spin-spinové relaxační doby měřených vzorků na jednotlivých čarách spektra – měřeno při teplotě 198 K (tuhý oxid uhličitý v etanolu), vyhodnocováno od třetího echa, v závorkách uvedena přesná excitační frekvence

T_2 [ms]						
Vzorek	1	2	3	4	5	6
f [Mhz]	SM448#4 xZn = 0,008	461-1#5 xZn=0,005-0,01	SM459J xZn = 0,02	Zn08A2 xZn = 0,035	SM460J xZn = 0,04	3 Zn07P1 xZn = 0,07
64,5			5,6 ± 0,6 (64,42 MHz)			
65,5			5,1 ± 0,5 (65,517 MHz)			
68,99			48 ± 5 (68,986 MHz)		52 ± 5 (69 MHz)	

Tabulka 4.14: Spin-mřížkové relaxační doby měřených vzorků na jednotlivých čarách spektra – měřeno při teplotě 273 K (led ve vodě), v závorkách uvedena přesná excitační frekvence

		T_r [s]					
Vzorek	1	2	3	4	5	6	
f [MHz]	SM448#4 xZn = 0,008	461-1#5 xZn=0,005-0,01	SM459J xZn = 0,02	Zn08A2 xZn = 0,035	SM460J xZn = 0,04	3 Zn07F1 xZn = 0,07	
63,1	0,007 ± 0,001 (63,12 MHz)	0,016 ± 0,003 (63,11 MHz)	0,0075 ± 0,0004 (63,08 MHz)	0,0066 ± 0,0009 (63,09 MHz)			
64,08	0,0072 ± 0,0002 (64,095 MHz)	0,0071 ± 0,0006 (64,075 MHz)	0,0072 ± 0,0002 (64,06 MHz)	0,0077 ± 0,0006 (64,07 MHz)			
68,06	0,036 ± 0,002 (68,065 MHz)	0,037 ± 0,002 (68,06 MHz)	0,0322 ± 0,0004 (68,05 MHz)	0,031 ± 0,002 (68,066 MHz)			

Tabulka 4.15: Spin-spinové relaxační doby měřených vzorků na jednotlivých čarách spektra – měřeno při teplotě 273 K (led ve vodě), vyhodnocováno od prvního echa, v závorkách uvedena přesná excitační frekvence

T_2 [ms]						
Vzorek	1	2	3	4	5	6
f [Mhz]	SM448#4 xZn = 0,008	461-1#5 xZn=0,005-0,01	SM459J xZn = 0,02	Zn08A2 xZn = 0,035	SM460J xZn = 0,04	3 Zn07P1 xZn = 0,07
63,1	5,2 ± 0,5 (63,12 MHz)	5,2 ± 0,5 (63,11 MHz)	4,3 ± 0,4 (63,08 MHz)	4,3 ± 0,4 (63,08 MHz)		
64,08	4,9 ± 0,7* (64,085 MHz)	5,1 ± 0,8* (64,075 MHz)	4,9 ± 0,5 (64,06 MHz)	4,8 ± 0,5 (64,07 MHz)		
68,06	19 ± 2 (68,0753 MHz)	20 ± 4** (68,068 MHz)	19 ± 3* (68,065 MHz)	18 ± 2 (68,066 MHz)		

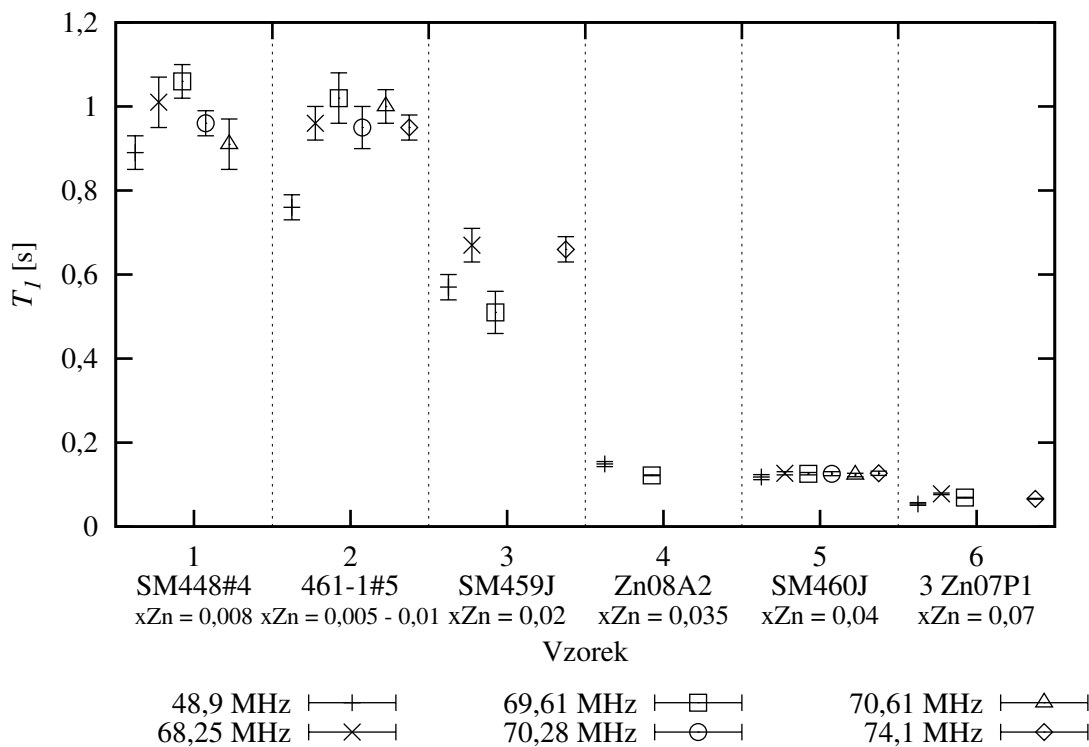
** = odhad relativní chyby 20%

* = odhad relativní chyby 15%

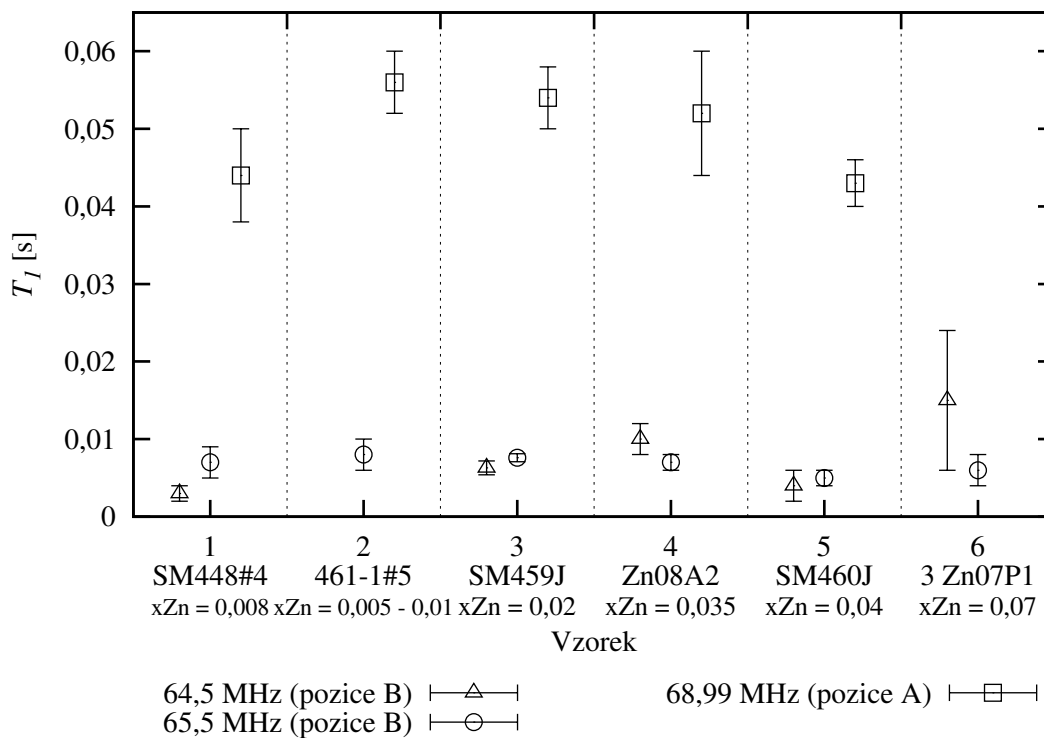
Bez * = odhad relativní chyby 10%

Tabulka 4.16: Spin-spinové relaxační doby měřených vzorků na jednotlivých čarách spektra – měřeno při teplotě 273 K (led ve vodě), vyhodnocováno od třetího echa, v závorkách uvedena přesná excitační frekvence

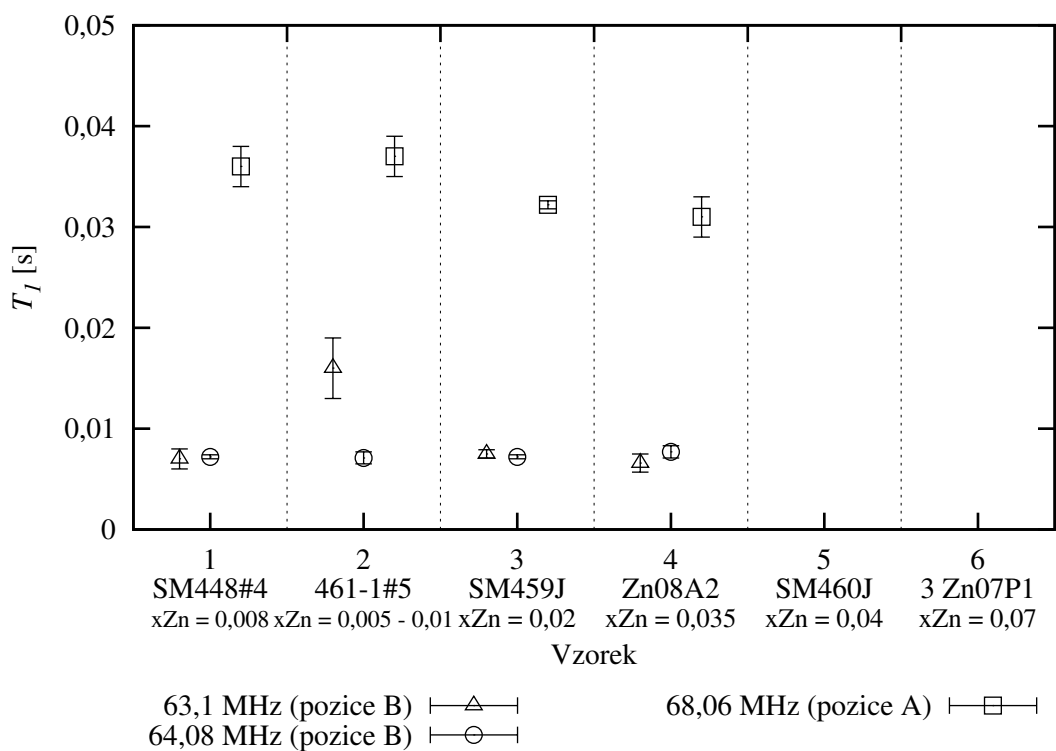
T_2 [ms]						
Vzorek	1	2	3	4	5	6
f [Mhz]	SM448#4 xZn = 0,008	461-1#5 xZn=0,005-0,01	SM459J xZn = 0,02	Zn08A2 xZn = 0,035	SM460J xZn = 0,04	3 Zn07P1 xZn = 0,07
63,1	5,1 ± 0,5 (63,12 MHz)	5,4 ± 0,5 (63,11 MHz)	4,4 ± 0,4 (63,08 MHz)	4,3 ± 0,4 (63,08 MHz)		
64,08	4,8 ± 0,5 (64,085 MHz)	4,9 ± 0,5 (64,075 MHz)	4,8 ± 0,5 (64,06 MHz)	4,8 ± 0,5 (64,07 MHz)		
68,06	18 ± 2 (68,0753 MHz)	19 ± 2 (68,068 MHz)	17 ± 2 (68,065 MHz)	18 ± 2 (68,066 MHz)		



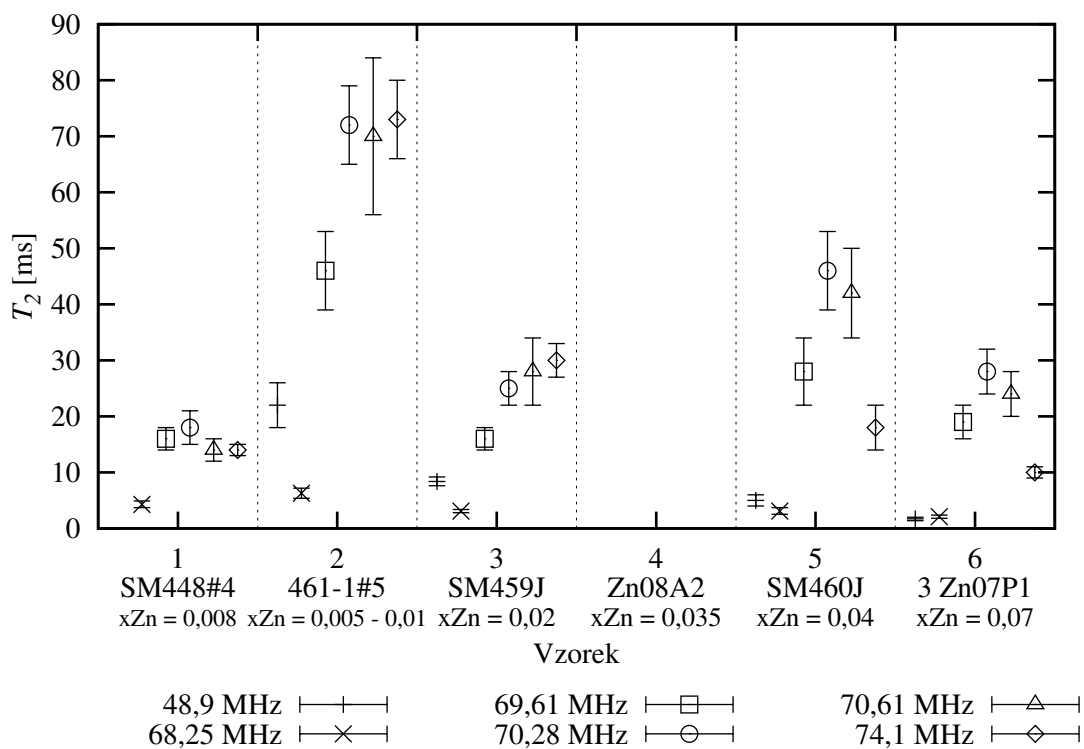
Obrázek 4.20: Spin-mřížkové relaxační doby jednotlivých vzorků na uvedených frekvencích – měřeno při teplotě 4,2 K (kapalné helium)



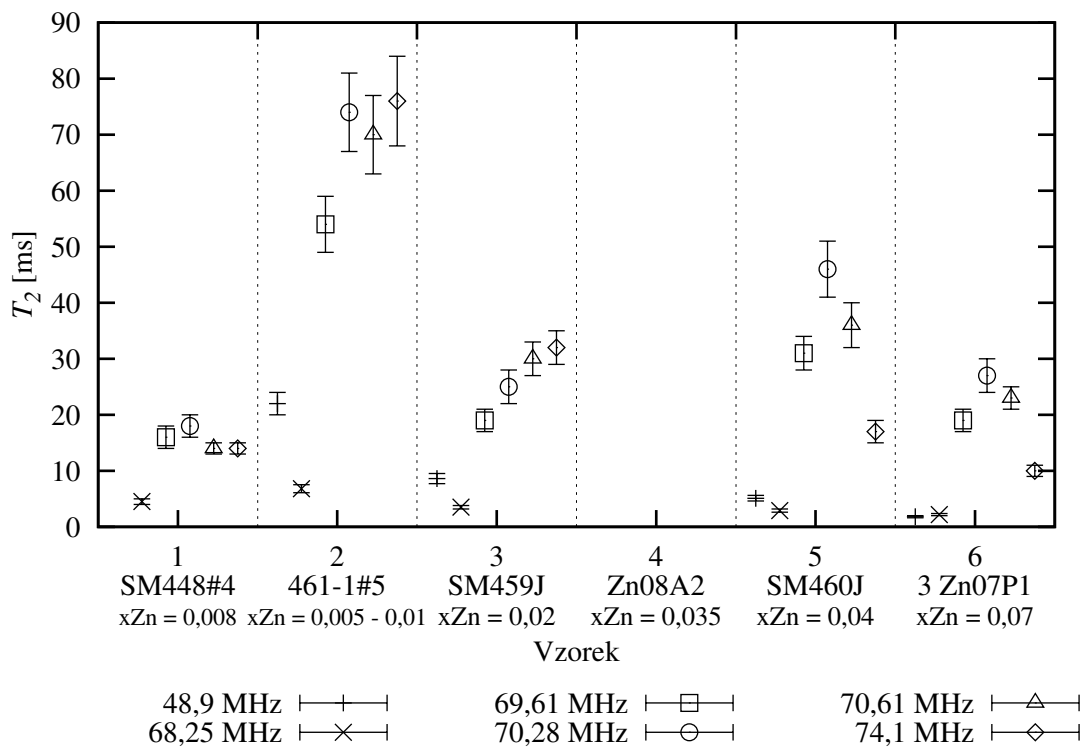
Obrázek 4.21: Spin-mřížkové relaxační doby jednotlivých vzorků na vybraných čarách spektra – měřeno při teplotě 198 K (tuhý oxid uhličitý v etanolu)



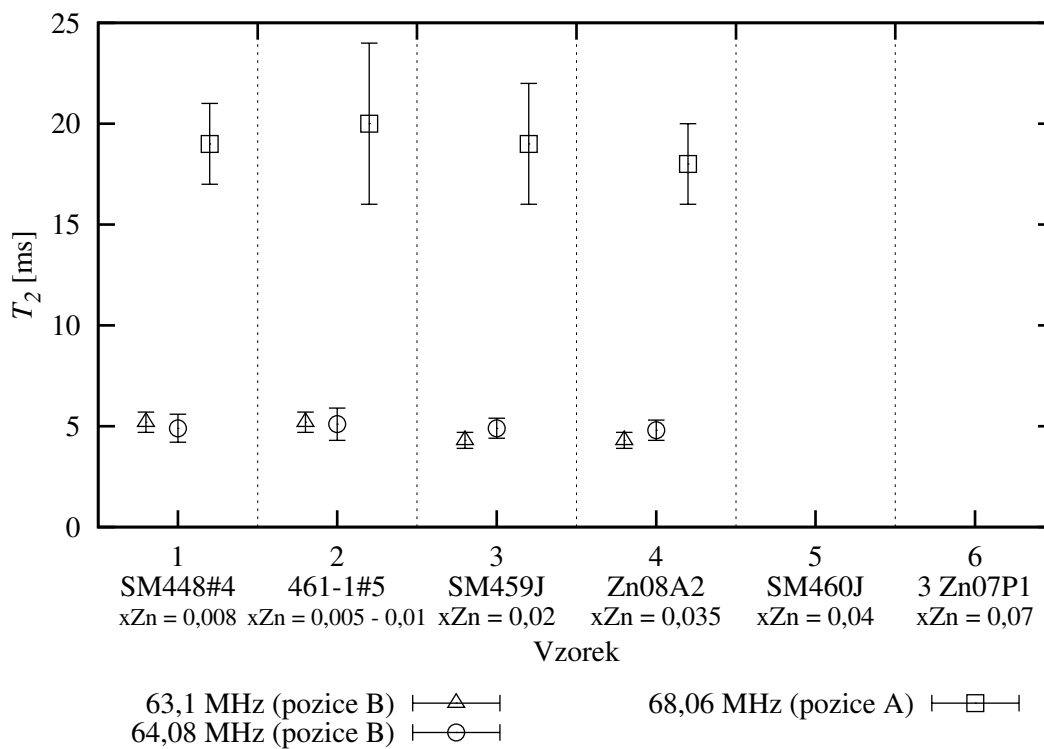
Obrázek 4.22: Spin-mřížkové relaxační doby jednotlivých vzorků na vybraných čarách spektra – měřeno při teplotě 273 K (led ve vodě)



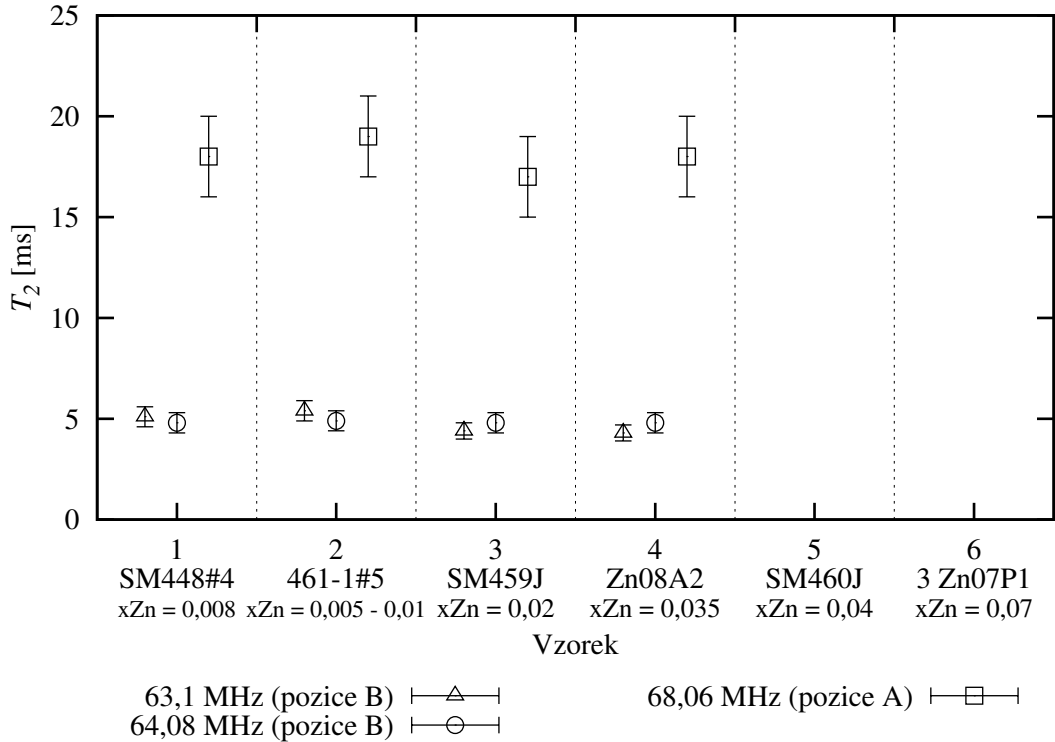
Obrázek 4.23: Spin-spinové relaxační doby jednotlivých vzorků na uvedených frekvencích (vyhodnocováno od prvního echa) – měřeno při teplotě 4,2 K (kapalné helium)



Obrázek 4.24: Spin-spinové relaxační doby jednotlivých vzorků na uvedených frekvencích (vyhodnocováno od třetího echa) – měřeno při teplotě 4,2 K (kapalné helium)



Obrázek 4.25: Spin-spinové relaxační doby jednotlivých vzorků na vybraných čarách spektra (vyhodnocováno od prvního echa) – měřeno při teplotě 273 K (led ve vodě)



Obrázek 4.26: Spin-spinové relaxační doby jednotlivých vzorků na vybraných čarách spektra (vyhodnocováno od třetího echa) – měřeno při teplotě 273 K (led ve vodě)

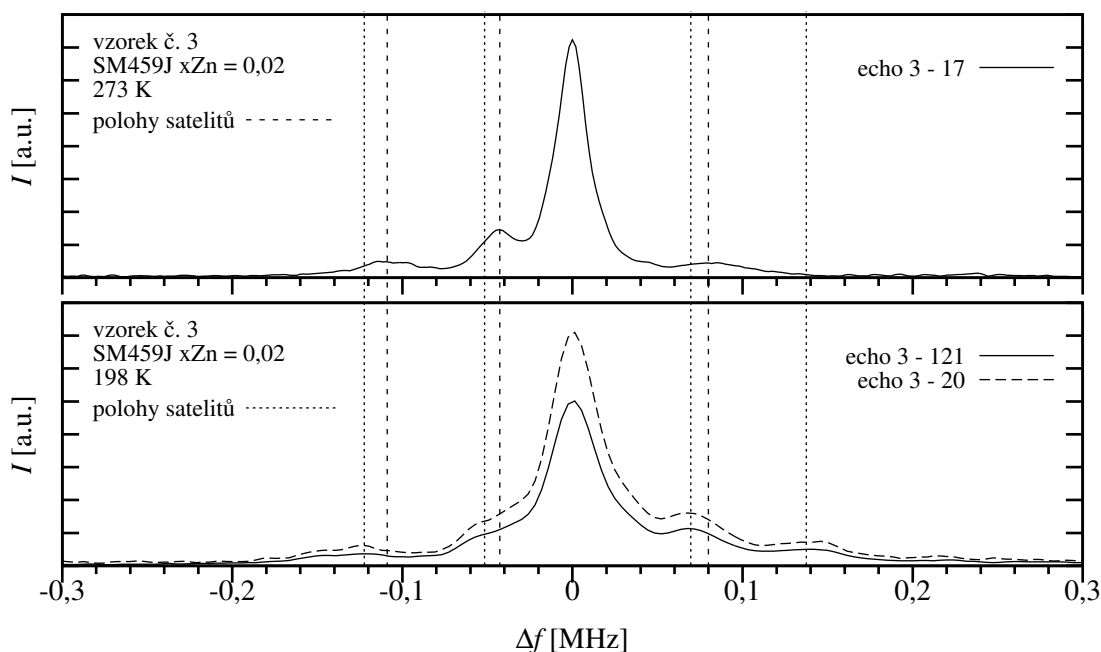
4.6 Diskuse

Analýza změřených spekter NMR vzorků magnetitu se substitucí zinku v zásadě vychází z interpretace odpovídajících spekter čistého magnetitu.

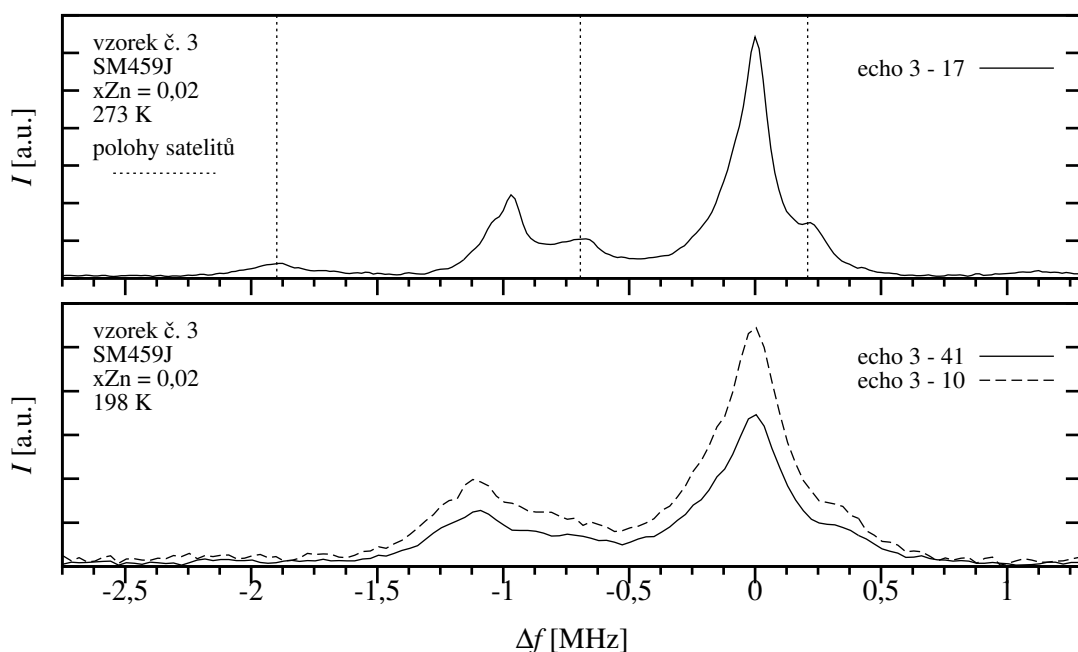
Ve spektrech měřených při teplotě 4,2 K bylo možné pro vzorky s nižším obsahem zinku (vzorky č. 1, 2 a 3) rozlišit jednotlivé spektrální čáry z tetraedrických a oktaedrických pozic kationtů železa. Jejich rezonanční frekvence se shodují s hodnotami pro čistý magnetit. S rostoucím obsahem zinku dochází k rozšíření spektrálních čar. Pro vzorky č. 4, 5 a 6 je rozšíření a překryv spektrálních čar natolik výrazný, že jednotlivé čáry již nelze rozpoznat. Ve spektrální oblasti kolem 50 MHz (viz obrázek 4.3), kde leží spektrální čáry tří B poloh, se těžiště této části spektra výrazně (až o několik MHz) posunuje k vyšším frekvencím. Při teplotě 4,2 K nebylo možné ve spektrech pozorovat satelitní signály, neboť byly překryty poměrně hustou strukturou rozšířených spektrálních čar.

Ve spektrech měřených nad teplotu Verweyova přechodu, tj. při teplotách 198 K a 273 K, jsou s výjimkou vzorku č. 6 pozorovány dvě spektrální čáry B_1 a B_2 příslušející oktaedrickým pozicím a jedna čára odpovídající A pozicím. Jejich pozice ve spektru se shodují s polohami čar v čistém magnetitu [3] při dané teplotě. Struktura B spektra odpovídá snadnému směru magnetizace [111] nad reorientačním přechodem. Rostoucí koncentrace substituce se projevuje zvětšující se šířkou spektrálních čar, což v případě vzorku č. 6, tj. vzorku s nejvyšší koncentrací substituce zinku způsobuje, že čáry B_1 a B_2 splývají do širokého pásu. Šířka čar ve spektrech měřených při teplotě 273 K je menší než ve spektrech změřených

při nižší teplotě 198 K. Širší distribuce hyperjemných polí zjištěná při nižší teplotě je pravděpodobně vyvolána nehomogenitou elektronové hustoty způsobenou přítomností iontů Zn^{2+} . Příklad srovnání spekter měřených při těchto dvou teplotách je uveden na obrázcích 4.27 až 4.30.

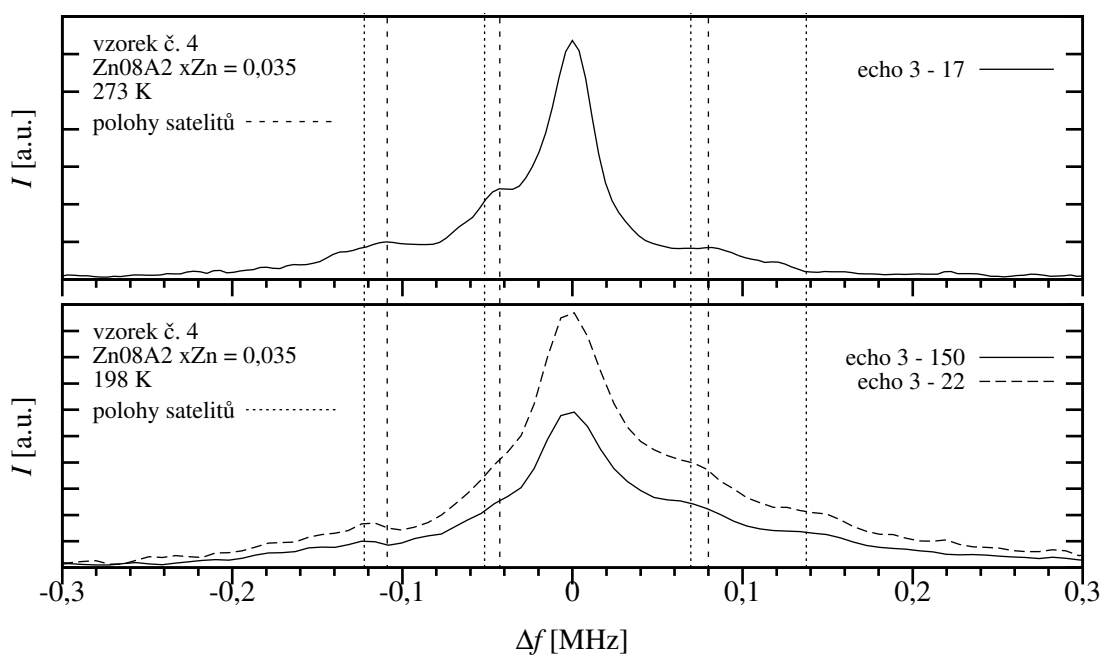


Obrázek 4.27: Srovnání A spekter vzorku č. 3 měřených při teplotách 198 K a 273 K

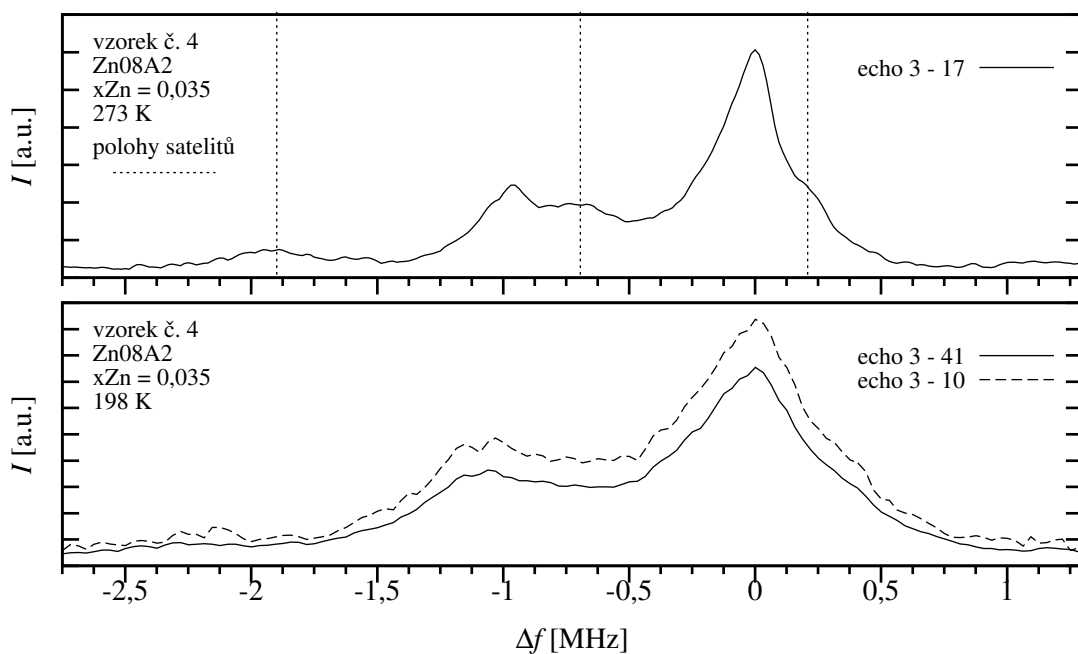


Obrázek 4.28: Srovnání B spekter vzorku č. 3 měřených při teplotách 198 K a 273 K

V případě spekter změřených nad teplotou Verweyova přechodu je možné rozlišit satelitní strukturu. Ve spektrech změřených při stejných teplotách se po-



Obrázek 4.29: Srovnání A spekter vzorku č. 4 měřených při teplotách 198 K a 273 K



Obrázek 4.30: Srovnání B spekter vzorku č. 4 měřených při teplotách 198 K a 273 K

dařilo nalézt několik satelitních signálů, které se vyskytovaly ve spektrech více vzorků ve stejných vzdálenostech od nejintenzivnější hlavní čáry. Na těchto satelitních signálech je zřejmé, že jejich relativní intenzity v souladu s předpokladem rostou se zvyšující se koncentrací substituce zinku. Pro kvantitativní posouzení bylo potřebné fitováním stanovit relativní intenzity satelitních signálů, což je však komplikované jednak v některých případech malou intenzitou satelitních signálů vzhledem k úrovni šumu nebo jejich částečným překrytím hlavními čarami, jednak absencí analytického popisu tvaru čar. Obrázky 4.27 až 4.30 představují také příklad srovnání satelitní struktury spekter měřených při různých teplotách. V naměřených spektrech je možné pozorovat, že satelitní signály od A čáry jsou blízko čáře, zatímco satelitní signály u B čar jsou vzdálenější. Toto odpovídá předpokládanému chování iontů Zn^{2+} , tj. vstupují do A pozic, a proto více ovlivňují lokální hyperjemné pole v místech jader železa v B pozicích než ve vzdálenějších A pozicích. Z tohoto důvodu je štěpení B čar do satelitní struktury větší než v případě A čáry. Ve spektrech B pozic se u více vzorků ve stejných vzdálenostech od B_2 čáry v souladu s tabulkou 3.3 vyskytují tři satelitní signály. Pro satelitní strukturu u A čáry tabulka 3.3 předpovídá dva satelitní signály, avšak bylo nalezeno více satelitních signálů přítomných ve spektrech různých vzorků ve stejné pozici vzhledem k hlavní A čáře. Vznik dalších satelitních signálů může být způsoben přítomností iontů zinku ve vzdálenějším okolí rezonujícího jádra nebo ovlivněním iontů železa v nejbližších B pozicích přítomností kationtů zinku v sousední A pozici. Na obrázcích 4.27 a 4.29 jsou svislými liniemi vyznačeny rezonanční frekvence satelitních čar v A spektrech při obou teplotách. Je zřejmé, že jak satelitní struktura, tak samotný posun satelitů vůči hlavní čáře jsou teplotně závislé. Na základě těchto měření při dvou teplotách však nelze rozlišit příčinu vzniku jednotlivých satelitních signálů ani rozhodnout, které satelitní signály na straně vyšších frekvencí od hlavní čáry ve spektrech daného vzorku si při těchto dvou teplotách odpovídají.

Spin-mřížkové relaxační doby T_1 naměřené pod teplotou Verweyova přechodu jsou pro jednotlivé čáry spektra daného vzorku v zásadě srovnatelné (viz tab. 4.20), ovšem pro vzorky č. 1, 2 a 3 jsou tyto relaxační doby výrazně delší než pro vzorky s vyšší koncentrací substituce, tj. vzorky č. 4, 5 a 6. Tato řádová změna v hodnotách T_1 koreluje se ztrátou rozlišení spektrálních čar (viz obr. 4.3 a 4.4). Spin-spinové relaxační doby jednotlivých spektrálních čar měřených pod teplotou Verweyova přechodu nevykazují systematickou závislost na koncentraci substituce.

V případě spin-mřížkových relaxačních dob T_1 měřených nad teplotou Verweyova přechodu je zřejmé, že relaxační doby u A čáry jsou mnohem delší než u B čar. Výrazná závislost spin-mřížkových relaxačních dob čar spektra na koncentraci substituce zinku se zde neprojevuje (na rozdíl od řádového rozdílu v hodnotách T_1 mezi vzorky č. 1, 2 a 3 a vzorky 4, 5 a 6 pozorovaného v měřeních při teplotách 4,2 K). O spin-spinových relaxačních dobách změřených nad teplotou Verweyova přechodu lze říci totéž.

Kapitola 5

Závěr

Předmětem práce bylo experimentální studium magnetitu se substitucí zinku pomocí metody jaderné magnetické rezonance. Cílem bylo zhodnocení vlivu substituce na spektra NMR jader ^{57}Fe a na relaxační doby naměřené na souboru monokrystalických vzorků s různými koncentracemi zinku při teplotách pod i nad teplotou Verweyova přechodu. Výsledky této studie ukazují slibné možnosti využití Zn substituce a NMR pro studium elektronové struktury magnetitu. Projevy Zn substituce jsou poměrně výrazné.

Spektra NMR zkoumaných vzorků byla změřena při teplotách 4,2 K, 198 K a 273 K. Bylo konstatováno rozšiřování spektrálních čar s rostoucí koncentrací substituce zinku. Šířky čar ve spektrech čistého magnetitu jsou řádově jednotky (A čáry) až stovky (B čáry) kHz, pro substituované vzorky s vyšším obsahem zinku jsou šířky čar řádu MHz. Zatímco pro nižší obsah zinku je možné ve spektrech rozlišit jednotlivé spektrální čáry (na stejných rezonančních frekvencích jako v čistém magnetitu), s rostoucím obsahem zinku dochází k překryvu čar a k ztrátě rozlišení. Ve spektrech měřených při teplotě 4,2 K byl při vyšších koncentracích substituce pozorován posun těžiště části spektra odpovídající čarám s třemi nejnižšími rezonančními frekvencemi. Ve spektrech změřených při teplotách nad Verweyovým přechodem byla nalezena struktura satelitních signálů indukovaných přítomností zinku. Vzdálenosti satelitních signálů od hlavních čar odpovídaly skutečnosti, že ionty Zn^{2+} v magnetitu vstupují do A pozic.

Spin-mřížkové a spin-spinové relaxační doby čar ve spektrech souboru vzorků byly změřeny při teplotách 4,2 K, 198 K a 273 K. Spin-mřížkové relaxační doby změřené pod teplotou Verweyova přechodu byly pro jednotlivé čáry spektra daného vzorku v zásadě srovnatelné, avšak byla pozorována závislost těchto relaxačních dob na koncentraci substituce. U spin-spinových relaxačních dob jednotlivých spektrálních čar měřených pod teplotou Verweyova přechodu nebyla shledána systematická závislost na koncentraci substituce.

Spin-mřížkové i spin-spinové relaxační doby měřené nad teplotou Verweyova přechodu jsou pro A čáry mnohem delší než pro B čáry. Výrazná závislost relaxačních dob čar spektra na koncentraci substituce zinku v tomto případě nebyla pozorována.

V rámci dalšího studia bude žádoucí na vybraných vzorcích změřit podrobně teplotní závislost spekter NMR a relaxačních dob. Pro zjištění podrobnějších informací o měřených vzorcích pomocí metody NMR bude pro identifikaci satelitní struktury nad teplotou Verweyova přechodu přínosné také měření úhlové závislosti

spekter ve vnějším magnetickém poli. Pro další studium bude potřebné upřesnit parametry vzorků, zejména koncentraci zinku pomocí elektronové mikrosondy. Také bude žádoucí měření AC susceptibility, případně jinými metodami určit přesnou teplotu Verweyova přechodu jednotlivých vzorků. Nejbližším úkolem pro NMR pak bude přiřazení satelitních čar nalezených ve spektrech nad teplotou Verweyova přechodu jednotlivým krystalograficky ekvivalentním konfiguracím rezonujícího jádra a defektu a interpretace jejich teplotního vývoje.

Literatura

- [1] Novák P., Štěpánková H., English J., Kohout J., Brabers V. A. M. (2000): *NMR in magnetite below and around the Verwey transition*, Phys. Rev. B 61, 1256–1260.
- [2] Mizoguchi M. (2001): *Charge and Orbital Ordering Structure of Fe_3O_4 in the Low-Temperature Phase as Deduced from NMR Study*, J. Phys. Soc. Jpn. 70, 2333–2344.
- [3] Gamaliy E., Štěpánková H., English J., Kohout J., Snezhko A., Novák P., Brabers V.A.M. (2002): *NMR of ^{57}Fe above the Verwey transition in Al-substituted magnetite*, J. Magn. Magn. Mater. 242–245, 732–734.
- [4] Kohout J., Gamaliy E., Štěpánková H., English J., Novák P., Brabers V.A.M. (2004): *NMR of ^{57}Fe below and around the Verwey transition in Al-substituted magnetite*, J. Magn. Magn. Mater. 272–276, e1687–e1688.
- [5] Kohout J., Gamaliy E., Štěpánková H., English J., Procházka V., Chlan V., Brabers V.A.M. (2005): *NMR of ^{57}Fe , ^{69}Ga and ^{71}Ga in Ga substituted magnetite*, J. Magn. Magn. Mater. 290–291, 1018–1020.
- [6] Chlan V., Gamaliy E., Štěpánková H., Kouřil K., English J., Kohout J., Brabers V. (2007): *Nuclear magnetic resonance of ^{57}Fe in Al-, Ga- and Ti-substituted magnetite above Verwey temperature*, J. Magn. Magn. Mater. 310, 2555–2557.
- [7] Sedlák B., Kuz'min R. N.: *Jaderné rezonanční metody ve fyzice pevných látek*, Státní pedagogické nakladatelství, Praha, 1978.
- [8] Meiboom S., Gill D. (1958): *Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times*, Rev. Sci. Instrum. 29, 688–691.
- [9] Walz F. (2002): *The Verwey transition—a topical review*, J. Phys.: Condens. Matter 14, R285–R340.
- [10] García J., Subías G. (2004): *The Verwey transition—a new perspective*, J. Phys.: Condens. Matter 16, R145–R178.
- [11] Brabers V. A. M.: *Progress in spinel ferrite research. Handbook of Magnetic Materials*, ed. K. H. J. Buschow, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [12] Kakol Z.: *Effect of Titanium and Zinc Doping and Influence of Stoichiometry Changes on Physical Properties of Magnetite*, AGH University, Faculty of Physics and Nuclear Techniques, Kraków, 1994.

- [13] Krupička S.: *Fyzika feritů a příbuzných magnetických kysličníků*, Academia, Praha, 1969.
- [14] Aroyo M. I., Perez-Mato J. M., Capillas C., Kroumova E., Ivantchev S., Mada-riaga G., Kirov A., Wondratschek H. (2006): *Bilbao Crystallographic Server: I. Databases and crystallographic computing programs*, Zeitschrift für Kristallographie 221, 1, 15–27.
- [15] Iizumi M., Koetzle T. F., Shirane G., Chikazumi S., Matsui M., Todo S. (1982): *Structure of magnetite (Fe_3O_4) below the Verwey transition temperature*, Acta Cryst. B 38, 2121–2133.
- [16] Wright J. P., Attfield J. P., Radaelli P. G. (2002): *Charge ordered structure of magnetite Fe_3O_4 below the Verwey transition*, Phys. Rev. B 66, 214422.
- [17] Štěpánková H.: *Anizotropie hyperjemného pole ve ferimagnetických oxidech*, habilitační práce, MFF UK, Praha, 1999.
- [18] Novák P., Štěpánková H., English J., Kohout J., Brabers V. A. M. (2000): *Temperature Dependence of NMR in Magnetite*, Ferrites, Proceedings of the Eight International Conference on Ferrites, 2000, Kyoto, p. 131–134.
- [19] Kakol Z., Sabol J., Stickler J., Honig J. M. (1992): *Effect of low-level titanium(IV) doping on the resistivity of magnetite near the Verwey transition*, Phys. Rev. B 46, 1975–1978.
- [20] Gamaliy O.: *Hyperfine interactions in magnetic iron oxides with nonmagnetic substitutions*, Doctoral Thesis, MFF UK, Prague, 2006.
- [21] Bałanda M., Wiecheć A., Kim D., Kakol Z., Kozłowski A., Niedziela P., Sabol J., Tarnawski Z., Honig J. M. (2005): *Magnetic AC susceptibility of stoichiometric and low zin doped magnetite single crystals*, Eur. Phys. J. B 43, 201–212.