

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Martin Adamec

Studium multiferroických perovskitů metodami jaderné magnetické rezonance

Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Vojtěch Chlan, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2016

Moje poďakovanie patrí predovšetkým vedúcemu mojej bakalárskej práce RNDr. Vojtěchovi Chlanovi, Ph.D. za ochotu, časovú flexibilitu a pomoc, či už pri písaní bakalárskej práce alebo osobných problémoch. Tiež by som sa chcel touto cestou poďakovať RNDr. Petrovi Krišťanovi za ochotné a časté konzultácie ohľadom fyzikálnej a technickej stránky bakalárskej práce. V poslednom rade by som sa rád poďakoval vedúcej katedry nízkych teplôt prof. RNDr. Helene Štěpánkovej, CSc. za časovo neobmedzené sprístupnenie laboratórií za účelom merania potrebného k tejto práci a možnosť práce na ďalších projektoch. Dúfam, že s týmto kolektívom budem aj naďalej spolupracovať v rovnakom priateľskom duchu.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 24. dubna 2016

Martin Adamec

Název práce: **Studium multiferoických perovskitů metodami jaderné magnetické rezonance**

Autor: Martin Adamec

Katedra / Ústav: Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Vojtěch Chlan, Ph.D., Katedra fyziky nízkých teplot

Abstrakt: Náplní této bakalářské práce je studium oxidu $\text{Pb}(\text{FeNb})_{0,5}\text{O}_3$ s perovskitovou strukturou pomocí spektroskopie jaderné magnetické rezonance. Studovaná látka patří mezi materiály vykazující magnetoelektrické chování, přičemž teploty fázových přechodu jsou mimo jiné ovlivněny volbou kationtu a jejich uspořádáním. Tyto strukturní vlastnosti lze studovat pomocí spektroskopie jaderné magnetické rezonance, neboť jde o metodu citlivou k elektronové a magnetické struktuře. Teplotní závislosti (v rozsahu 12 až 296 K) spekter ^{207}Pb a ^{93}Nb vzorku $\text{Pb}(\text{FeNb})_{0,5}\text{O}_3$ byly měřeny ve vnějším magnetickém poli 9,4 T. Spektra vykazují posuny frekvence a zvětšování šířky rezonančních čar s klesající teplotou. Spektrum ^{57}Fe bylo měřeno v nulovém externím poli při teplotě 4,2 K a byly v něm detekovány vícenásobné signály, což poukazuje na přítomnost více než jednoho typu Fe atomu ve struktuře. Experimentální výsledky jsou v práci interpretovány a diskutovány ve vztahu k fázovým přechodům a k uspořádání kationtů ve vzorku.

Klíčová slova: multiferoické látky, perovskity, NMR,

Title: Nuclear magnetic resonance study of multiferroic perovskities

Author: Martin Adamec

Department: Department of Low Temperature Physics

Supervisor: RNDr. Vojtěch Chlan, Ph.D., Department of Low Temperature Physics

Abstract: The aim of this Bachelor thesis is to study the oxide $\text{Pb}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$ by means of nuclear magnetic structure spectroscopy. Studied material has perovskite structure and belongs to a class of materials exhibiting magnetoelectric behavior. Temperatures of phase transitions are among others affected by selection of cations and their arrangement. To examine the structural properties, nuclear magnetic resonance was utilized, since this method is sensitive to electron and magnetic structure. Temperature dependence (in the range of 12 to 296K) of ^{207}Pb and ^{93}Nb spectra sample $\text{Pb}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$ was measured in external magnetic field 9.4T. The spectra show frequency shifts and resonance-line width increase with decreasing temperature. ^{57}Fe spectrum was measured in zero external field at 4.2 K. Multiple signals were detected, indicating the presence of more than one type of Fe atom in the structure. The experimental results are interpreted and discussed in relation to phase transitions and to cation arrangement in the sample.

Keywords: multiferroic materials, perovskities, NMR,

Názov práce: Štúdium multiferroických perovskitov metodami jadrovej magnetickej rezonancie

Autor: Martin Adamec

Katedra / Ústav: Katedra fyziky nízkých teplot

Vedúci bakalárskej práce: RNDr. Vojtěch Chlan, Ph.D., Katedra fyziky nízkých teplot

Abstrakt: Náplňou tejto bakalárskej práce je štúdium oxidu $\text{Pb}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$ s perovskitovou štruktúrou pomocou spektroskopie jadrovej magnetickej rezonancie. Študovaná látka patrí medzi triedu materiálov vykazujúcich magnetoelektrické chovanie, pričom teploty fázových prechodov sú mimo iné ovplyvnené voľbou kationtov a ich usporadaním. Tieto štruktúrne vlastnosti ide študovať pomocou spektroskopie jadrovej magnetickej rezonancie, pretože ide o metódu citlivú k elektrónovej a magnetickej štruktúre. Teplotné závislosti (v rozsahu 12 až 296 K) spekter ^{207}Pb a ^{93}Nb vzorku $\text{Pb}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$ boli merané vo vonkajšom magnetickom poli 9,4T. Spektrá vykazujú posuvy frekvencie a zväčšovanie šírky rezonančných

čiar s klesajúcou teplotou. Spektrum ^{57}Fe bolo merané v nulovom externom poli pri teplote 4,2 K, a boli v ňom detekované viacnásobné signály, čo poukazuje na prítomnosť viac než jedného typu Fe atómu v štruktúre. Experimentálne výsledky sú v práci interpretované a diskutované vo vzťahu k fázovým prechodom a k usporiadaniu kationtov vo vzorku.

Kľúčové slová: multiferoické látky, perovskity, NMR,

Obsah

1 Úvod	7
1.1 Motivácia	7
1.2 Cieľ práce.....	8
1.3 Členenie práce.....	8
2 Teoretická časť	9
2.1 Jadrová magnetická rezonancia.....	9
2.1.1 Jadrový spin a jadrový magnetický moment.....	9
2.1.2 Elektrický kvadrupólový moment.....	10
2.1.3 Výberové pravidlá rezonančných prechodov.....	11
2.1.4 Chovanie jadier v statickom magnetickom poli – jadrový magnetizmus.....	13
2.1.5 Jav jadrovej magnetickej rezonancie.....	14
2.1.6 Interakcie jadier v látkach.....	15
2.1.7 Pohybová rovnica slabo interagujúcich spinov.....	17
2.1.8 Blochove rovnice – formulácia.....	21
2.1.9 Blochove rovnice – nestacionárne riešenie.....	23
2.1.10 NMR spektrometer.....	26
2.1.11 NMR v magneticky usporiadaných látkach.....	26
2.2 Multiferoické perovskity.....	28
2.2.1 Multiferroiká.....	28
2.2.2 Magnetoelektrický (ME) efekt.....	28
2.2.3 Pôvod a štruktúra perovskitov.....	30
2.2.4 Systém PBFN.....	32
3 Jadrová magnetická rezonancia v PFN	34
3.1 Pôvod a parametre vzorku.....	34
3.2 Príprava experimentu NMR.....	36
3.2.1 Základné experimentálne usporiadanie.....	36
3.2.2 Systém chladenia.....	39
3.3 Získavanie dát (budiace podmienky, relaxačné časy atď.).....	40
3.4 Namerané spektrá.....	46
3.4.1 Spektrum NMR – ^{207}Pb	46
3.4.2 Spektrum NMR – ^{93}Nb	51

3.4.3 Spektrum NMR – ^{57}Fe	55
4 Záver	59
Zoznam použitej literatúry	61
Zoznam tabuliek	63
Zoznam použitých skratiek	64

1 Úvod

1.1 Motivácia

Krása fyziky spočíva v popise prírody pomocou matematických rovníc. V dnešnej dobe pomocou rovníc klasickej fyziky vieme prakticky vysvetliť všetky prírodné javy na makroskopickej úrovni, ale na popis mikroskopickej štruktúry sveta sa musíme obrátiť na kvantovú fyziku. Pomerne rozpracovaná teória kvantovej fyziky však stále neodpovedá na všetky otázky spojené s mikroskopickou štruktúrou látok. Príklad takýchto látok sú napríklad perovskity. Pre ich skúmanie a nasledujúci popis je preto výhodné vychádzať z experimentálnych výsledkov. Ich zloženie, ale aj približné kryštalografické usporiadanie je známe, ale pozície jednotlivých atómov, magnetické usporiadanie, elektrické vlastnosti zostávajú otvorenou otázkou. Touto otázkou sa zaoberá len nepatrné množstvo pracovníkov na svete a merané vzorky v tejto práci sú unikátne, takže je úžasné sa na tejto téme podieľať.

Je potrebné si uvedomiť, že meranie a popis vzorkov, o ktorých štruktúre máme len malé množstvo informácií nie je otázkou mesiacov počas písania bakalárskej práce, ale otázkou nasledujúcich rokov. Z tohto dôvodu sa v tejto práci nachádzajú výsledky merania jedného zo série vzorkov a jeho predpokladaný teoretický popis. Nasledujúcim cieľom mojej akademickej kariéry je pokračovanie v získavaní experimentálnych dát celej série vzorkov, meranie prímiesových nečistôt ako takých pre odstránenie prípadného šumu, vytvorenie ucelenej teórie o mikroskopickej štruktúre perovskitov a následná publikácia vyššie uvedeného.

Multiferoické perovskity, vďaka ich magnetoelektrickému efektu vid' kapitola 2.2.2 tvoria víziu technického pokroku predovšetkým vo výpočetnej technike. Multiferoický perovskit $\text{Pb}(\text{FeNb})_{0,5}\text{O}_3$ vykazuje vysokú Neélovú teplotu vid' kapitola 2.2.4, čiže je jedným s kandidátov na využitie v technickej praxi. Skúmanie lokálnej symetrie látok tohto typu metódami NMR meraním na izotope železa ^{57}Fe zatiaľ neprebehlo, čo je jedným z dôvodov nášho experimentu. Pomocou experimentu metódami NMR je možné odpovedať na otázky spojené s lokálnou symetriou vzorku, elektrónovej štruktúry a magnetizmu vo vzorku, čo v budúcnosti

môže viesť k vzniku materiálov s ešte vyššou Neélovou teplotou použiteľnou v praxi.

1.2 Cieľ práce

Cieľom tejto práce je predovšetkým zoznámiť sa s experimentálnymi metódami NMR ako na teoretickej úrovni, tak na praktickej, zoznámiť sa s jemnou technikou prípravy vzorkov pre nasledujúce meranie, zoznámiť sa so štruktúrou a vlastnosťami perovskitov a popis vplyvu teploty na namerané spektrá.

1.3 Členenie práce

V druhej kapitole sa nachádza popis experimentálnych metód NMR s použitím na magnetické materiály, teoretických popis štruktúry perovskitov, definícia a popis magnetoelektrického efektu, informácie o meranom systéme vzorkov získané z doteraz publikovaných zdrojov. V tretej kapitole sa nachádza popis prípravy meraného vzorku pre experimentálne metódy NMR, postup prípravy experimentálneho usporiadania, hodnoty meracích parametrov - ich popis a metódy získania, namerané spektrá NMR na izotopoch nióbu ^{93}Nb , olova ^{207}Pb a železa ^{57}Fe , popis nameraných spektier NMR a ich predbežná interpretácia.

2 Teoretická časť

2.1 Jadrová magnetická rezonancia

2.1.1 Jadrový spin a jadrový magnetický moment

K najzákladnejším vlastnostiam atómového jadra patrí hmotnosť a celkový náboj jadra. Pre experimentálne metódy jadrovej magnetickej rezonancie (ďalej NMR) sú však podstatné iné charakteristické vlastnosti jadra určujúce jeho chovanie v elektromagnetickom poli. K týmto vlastnostiam patrí predovšetkým jadrový spin a z neho vyplývajúci magnetický dipólový moment jadra.

Pojmom jadrový spin rozumieme vlastný moment hybnosti jadra a budeme ho označovať \vec{I} . V nasledujúcich riadkoch uvedieme zopár jeho všeobecne platných vlastností. Vektor jadrového spinu odpovedá vektorovému súčtu orbitálnych a spinových momentov všetkých nukleónov jadra príslušiacemu. Hodnoty jadrového spinu stanovujeme experimentálne a tento spin spĺňa požiadavky kvantovej mechaniky. Vlastné čísla operátora odpovedajúceho jadrovému spinu sú vždy kladné a sú celočíselným násobkom $1/2$, čiže $0, 1/2, 1, 3/2, \dots$. Hodnota veľkosti vektoru jadrového spinu je určená vzťahom (1):

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

kde I odpovedá vlastnému číslu operátora jadrového spinu a \hbar redukovanej Planckovej konštanty. Z $-$ tová komponenta jadrového spinu I_z je určená magnetickým kvantovým číslom jadrového spinu m_I ako (2):

$$I_z = m_I \hbar, \quad (2)$$

kde m_I nadobúda hodnoty $I, I-1, \dots, -I$.

Magnetický dipólový jadrový moment $\vec{\mu}$ úzko súvisí s jadrovým spinom podľa vzťahu (3):

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}, \quad (3)$$

kde γ symbolizuje jadrový gyromagnetický pomer. Tento pomer určujeme opäť experimentálne, je charakteristický pre daný stav jadra a môže nadobúdať ako kladných, tak záporných hodnôt. Experimenty NMR pracujú vždy so základným

stavom jadra. Veľkosť magnetického dipólového momentu jadra a veľkosť jeho zovej zložky je zrejmá zo vzťahov (1), (2) a (3). Bližší popis ako aj vybrané číselné hodnoty sa nachádzajú napríklad v [1].

2.1.2 Elektrický kvadrupólový moment

Pre vysvetlenie elektrického kvadrupólového momentu je dôležité si uvedomiť, že elektrický náboj sa nenachádza v jadre bodovo, ale s istým priestorovým rozložením vyplývajúcim zo zjavne nenulového rozmeru jadra. Z teoretických vzťahov klasickej elektrodynamiky môžeme elektrický potenciál vytvorený nábojom jadra φ_N v mieste určenom polohovým vektorom \vec{r} od počiatku súradnej sústavy, do ktorého sme jadro intuitívne umiestnili, vyjadriť multipólovým rozvojom tvaru (4):

$$\varphi_N(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{\rho_N(\vec{r}')}{r} dV' + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{\rho_N(\vec{r}')\vec{r}'\cdot\vec{r}}{r^3} dV' + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \rho_N(\vec{r}') \frac{3(\vec{r}'\cdot\vec{r})^2 - r'^2 r^2}{2r^5} dV' + \dots, \quad (4)$$

kde ϵ_0 je permitivita vákua a ρ_N je hustota náboja jadra. Ak formálne zavedieme výrazy $q := \int_V \rho_N(\vec{r}') dV'$ pre celkový náboj jadra, $\vec{p} := \int_V \vec{r}' \rho_N(\vec{r}') dV'$ pre elektrický dipólový moment jadra a $Q_{ij} := \int_V (3x'_i x'_j - \delta_{ij} r'^2) \rho_N(\vec{r}') dV'$ pre elektrický kvadrupólový moment jadra, potom výraz (4) môžeme zjednodušiť na (5):

$$\varphi_N(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{r^3} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i,j} Q_{ij} \frac{x_i x_j}{r^5} + \dots \quad (5)$$

Prvý člen vyššie uvedeného multipólového rozvoja φ_N (5) odpovedá potenciálu, keby bol náboj v jadre rozložený guľovo symetricky, ostatné členy tohto rozvoja môžeme chápať ako odchýlky od takéhoto rozloženia. Z vyššie uvedenej definície plynie, že tenzor elektrického kvadrupólového momentu jadra \vec{Q} je symetrický tenzor druhého rádu s nulovou stopou. V prípade voľby takej súradnej sústavy aby sa jej osi stotožnili s hlavnými osami tenzoru \vec{Q} je tento tenzor charakterizovaný iba jednou nezávislou diagonálnou komponentou, ktorú nazývame vnútorným kvadrupólovým momentom, udávame ju v barnoch a značíme Q . Výraz pre operátor kvadrupólového momentu plynie z použitia Wigner-Eckhartovho teoremu a má tvar [2] (6):

$$\vec{Q}_{zz} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \frac{(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2)}{\hbar^2} \quad (6)$$

Je dôležité si uvedomiť, že vzťah (6) je platný iba pre jadrá s vlastnou hodnotou operátora jadrového spinu väčšou ako 1/2, pretože pre jadrá so spinom $I = 0, \frac{1}{2}$ sa kvadrupólový moment neprejavuje.

Kvadrupólová interakcia sa v našich experimentoch uplatní v spektrách ^{93}Nb (jadrový spin $9/2$), pretože ostatné merané jadrá majú spin $1/2$.

2.1.3 Výberové pravidlá rezonančných prechodov

Experimentálne metódy NMR sú založené na prechode jadier z jedného stacionárneho stavu do druhého za súčasnej emisie (rezonančná emisia) alebo absorpcie (rezonančná absorpcia) elektromagnetického žiarenia. Pre tieto prechody musia platiť isté výberové pravidlá vyplývajúce zo skutočnosti, že daný stav jadra je charakterizovaný energiou, hybnosťou a paritou, pričom všetky z týchto vlastností sú integrálmi pohybu, takže musia platiť zákony zachovania odpovedajúcich fyzikálnych veličín. V nasledujúcich riadkoch sa pokúsime jednotlivé zákony zachovania priblížiť.

A) Zákon zachovania energie

Predpokladajme dva stacionárne stavy jadra charakterizované energiami E_k (koncový stav) a E_p (počiatočný stav). Aby bolo možné excitovať resp. deexcitovať jadro z počiatočného stavu do koncového pomocou elektromagnetického žiarenia je nutné aby, ako vyplýva z Bohrovej podmienky, frekvencia tohto absorbovaného resp. emitovaného fotónu ω_0 odpovedala hodnote (7):

$$\omega_0 = \frac{|E_k - E_p|}{\hbar} \quad (7)$$

Tento vzťah je dostačujúci iba v priblížení nekonečnej hmoty jadra. V prípade konečnej hmoty jadra je tento vzťah nutné doplniť o vzťahy vyplývajúce zo zákona zachovania hybnosti, nakoľko sa pri prechode jadier medzi stacionárnymi stavmi mení kinetická energia ich nukleónov.

B) Zákon zachovania momentu hybnosti

Úplnosť riešenia tohto problému je otázkou kvantovej teórie poľa. Pre naše účely si však vystačíme z jednoduchšieho klasickejšieho popisu. Označme \vec{l}_k , \vec{l}_p vlastný moment hybnosti jadra v koncovom, počiatočnom stave a \vec{l} ako moment hybnosti interagujúceho fotónu. Zákon zachovania momentu hybnosti nám hovorí, že musí platiť (8):

$$\vec{I}_k - \vec{I}_p = \vec{l} \quad (8)$$

Tento štandardný zákon je ešte nutné doplniť o kvantové pravidlá pre skladanie momentu hybnosti, konkrétne (9) a (10):

$$|I_p - I_k| \leq l \leq I_p + I_k \quad (9)$$

$$m_{I_p} - m_{I_k} = \pm m, \quad (10)$$

kde m odpovedá magnetickému kvantovému číslu interagujúceho fotónu a znamienko $+$ resp. $-$ odpovedá emisii resp. absorpcii. Je známe, že neexistuje multipól s hodnotou $l = 0$, čiže z predošlých vzťahov je zrejmé, že prechod s

$I_p - I_k = 0$ je absolútne zakázaný. V tejto časti je vhodné ešte označiť číslo 2^l názvom rád multipólu.

C) Zákon zachovania parity

Štúdium vlastností elektromagnetického poľa daného multipólu ukázalo, že vykazuje buď čisto párne alebo nepárne chovanie pri inverzií, takže je možné tiež ukázať, že elektrický multipól rádu 2^l má paritu $\Pi = (-1)^l$ a magnetický multipól rádu 2^l má paritu $\Pi = (-1)^{l+1}$ vid' napr. [4]. Ak opäť označíme Π_k, Π_p paritu počiatočného a koncového stavu jadra, potom z vyššie uvedeného musí platiť $\frac{\Pi_k}{\Pi_p} = (-1)^l$ pre elektrický multipól a $\frac{\Pi_k}{\Pi_p} = (-1)^{l+1}$ pre magnetický multipól.

D) Pravdepodobnosť prechodu

Prechody jadier medzi jednotlivými stacionárnymi stavmi určenými podmienkami A), B), C) nenastávajú s rovnakými pravdepodobnosťami. Experimenty ukázali, že pravdepodobnosť prechodu rýchlo klesá s rastúcim kvantovým číslom l , čiže prakticky vždy nastáva prechod s najnižším rádom multipólu.

2.1.4 Chovanie jadriar v statickom magnetickom poli – jadrový magnetizmus

Hamiltonián interakcie magnetického momentu jadra s externým magnetickým poľom \vec{B}_0 má tvar (11):

$$H_0 = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (11)$$

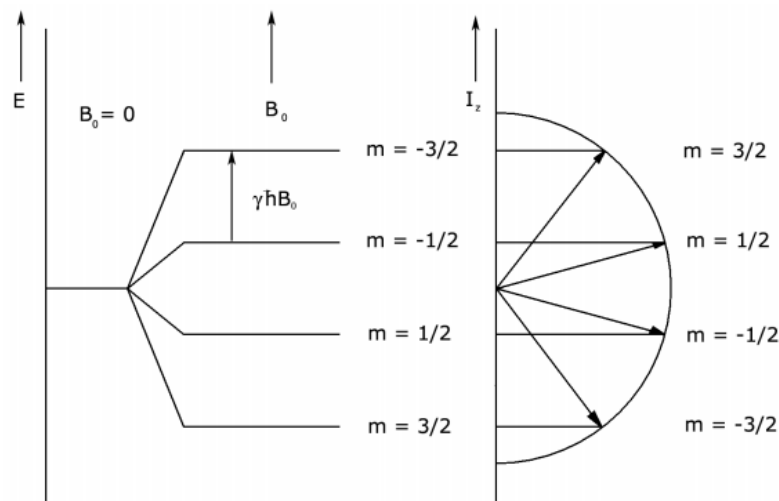
Predpokladajme, že smer kvantovania jadrového spinu odpovedá osi z a externé magnetické pole \vec{B}_0 zvolíme časovo nezávislé, orientované v rovnakom smere, čiže $\vec{B}_0 = (0,0,B_0)$. Z takéhoto predpokladu a vzťahov uvedených v kap. 2.1.1 je zrejmé, že pôvodný hamiltonián bude mať jednoduchší tvar, konkrétne (12):

$$H_0 = -\gamma I_z B_0 \quad (12)$$

Vlastné hodnoty energie odpovedajúce operátoru tohto hamiltoniánu budú mať teda diskkrétne hodnoty tvaru (13):

$$E_m = -\gamma \hbar B_0 m_I, \quad (13)$$

kde $m_I = I, I - 1, \dots, -I$, takže po umiestnení jadra s nenulovým vektorom magnetického dipólového momentu do statického magnetického poľa nastane rozštiepenie degenerovanej hladiny základného stavu jadra na $2I+1$ energetických hladín, ktoré odpovedajú možným priestorovým orientáciám magnetického momentu jadra. Tieto hodnoty energie jadra sa nazývajú Zeemanovým multipletom. Pre znázornenie vyššie uvedených skutočností prikladáme obrázok pre $I = \frac{3}{2}$ a $\gamma > 0$ – obr.1 [1].



Obr. 1: Zeemanov multiplet

V reálnych experimentoch NMR nepracujeme s jednotlivými jadrami ale s makroskopickým množstvom látky, takže za predpokladu nenulovej hodnoty vektoru $\vec{\mu}$ po vložení makroskopického vzorku do magnetického poľa \vec{B}_0 nastane vyššie uvedená interakcia. Týmto spôsobom sa celková energia systému stane závislou na priestorovej orientácii jadier, takže jadrá prispievajú k celkovej magnetizácii látky.

Ďalším dôležitým poznatkom je, že v stave termodynamickej rovnováhy je populácia hladín Zeemanovho multipletu daná Boltzmannovým rozdelením, čiže $p_m \sim e^{-\frac{E_m}{k_B T}}$, kde k_B je Boltzmannova konštanta a T je termodynamická teplota.

Nakoľko ako sme už spomenuli jadrá prispievajú k celkovej magnetizácii látky, natoľko zavádzame statickú magnetickú susceptibilitu jadier χ_0 , ktorá sa prejavuje skoro vždy ako čistý paramagnetizmus Langevinovho typu. Tento problém je riešený Langevinovou teóriou [3] a vedie k výslednému vzťahu (14):

$$\chi_0 = \mu_0 N \frac{\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3k_B T}, \quad (14)$$

kde μ_0 odpovedá permeabilite vákua a N odpovedá počtu jadier na jednotkový objem.

2.1.5 Jav jadrovej magnetickej rezonancie

V tejto časti sa zameriame na prechody medzi jednotlivými energetickými hladinami Zeemanovho multipletu. Predpokladajme stav jadra s istými hodnotami I, γ vloženého do statického externého magnetického poľa $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$. Po umiestnení jadra do externého statického magnetického poľa nedochádza k zmene parity jadra, nakoľko parita jadra nezávisí na magnetickom kvantovom čísle jadrového spinu, takže najnižší dovolený prechod s najnižšou multipolaritou odpovedá magnetickému dipólovému prechodu ($\Delta m_I = \pm 1$). Z Bohrovej kvantovej podmienky v odstavci o zákone zachovania energie (kap. 2.1.3) a energetického rozdielu medzi ekvidistantne vzdialenými energetickými hladinami Zeemanovho multipletu ($\Delta E = \gamma \hbar B_0$) vyplýva pre frekvenciu interagujúceho fotónu základná podmienka pre vznik magnetickej rezonancie (15):

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (15)$$

Takto určená frekvencia interagujúceho fotónu sa nazýva Larmorova frekvencia. Jav samotnej magnetickej rezonancie spočíva v tom, že časovo premenné pole \vec{B}_1 v rovine kolmej k \vec{B}_0 indukuje prechody medzi energetickými hladinami Zeemanovho multipletu.

Výhodou experimentov jadrovej magnetickej rezonancie je vysoká presnosť merania magnetického poľa, ktorá sa na základe vzťahu (15) dá previesť na vysoko presnú metódu merania rezonančnej frekvencie.

2.1.6 Interakcie jadier v látkach

Z podmienky (15) vyplýva, že pokiaľ by boli jadrá v makroskopickom vzorku identické a pôsobil na ne len statické externé magnetické pole, tak spektrá NMR by vždy odpovedali delta - funkcii prípadne krivke Lorentzového typu s maximom v mieste Larmorovej frekvencie. Príčinou odlišnosti pozorovaných spektier NMR od tohto charakteru je elektrické a magnetické pole pôsobiace v miestach rezonujúcich jadier. Tieto dodatočné polia vznikajú z dôvodu vzájomnej interakcie rezonujúcich jadier a v dôsledku interakcie jadier s okolitými elektrónmi. Vďaka tejto skutočnosti je možné použiť metódy NMR pre štúdium elektrónovej štruktúry látok, čo bude v experimentálnej časti tejto práce jedným z našich cieľov. V nasledujúcich riadkoch sa pokúsime jednotlivé interakcie jadier s okolím rozdeliť a podrobnejšie rozobrať.

A) Priama dipól-dipólová interakcia jadier

Špecificky sa magnetická interakcia medzi jednotlivými jadrami prejavuje v pevných látkach, nakoľko jadrá sú dobre lokalizované v uzlových bodoch kryštalickej mriežky. Z týchto magnetických interakcií na výsledný tvar spektier NMR často máva výrazný vplyv priama dipól- dipólová interakcia.

Predpokladajme dve jadrá rovnakého typu s gyromagnetickým pomerom γ lokalizované v bodoch určených polohovými vektormi \vec{r}_1, \vec{r}_2 . Hamiltonián priamej magnetickej dipól-dipolovej interakcie vyplývajúci z elektrodynamiky bude mať teda odpovedajúci tvar (16):

$$H_{12} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{R_{12}^3} \left(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{R}_{12})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{R}_{12})}{R_{12}^2} \right), \quad (16)$$

kde $\vec{R}_{12} := \vec{r}_2 - \vec{r}_1$. Za použitia rovnice (3) bude mať tento hamiltonián intuitívnejší tvar (17):

$$H_{12} = \frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar^2}{4\pi R_{12}^3} \left(\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 - \frac{3(\vec{I}_1 \cdot \vec{R}_{12})(\vec{I}_2 \cdot \vec{R}_{12})}{R_{12}^2} \right) \quad (17)$$

Táto interakcia vyprodukuje dodatočné magnetické pole v mieste rezonujúceho jadra, ktoré sa sčíta s externým magnetickým poľom.

V prípade nami skúmaných vzorkov je tento typ interakcie zanedbateľný voči interakciám jadier s elektrónmi, uvádzame ho z dôvodu ucelenia teórie.

B) Magnetická interakcia jadier a elektrónov

Magnetická interakcia jadier a elektrónov býva často dôležitým faktorom tvaru spektier NMR v magnetických látkach, preto jej budeme venovať dlhší popis.

Túto interakciu budeme popisovať pomocou efektívneho magnetického poľa B_{ef} , ktoré v mieste jadier vytvárajú elektróny. Interakciou efektívneho magnetického poľa s magnetickým dipólovým momentom jadra odpovedá hamiltonián tvaru (18):

$$H_{in} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{ef} \quad (18)$$

Pre určenie hamiltoniánu tejto interakcie je nutné poznať strednú hodnotu efektívneho magnetického poľa, čo prechádza na problém poznania vlnových funkcií interagujúcich elektrónov. Označme preto V potenciálnu energiu elektrónu v elektrickom poli kryštalickej mriežky a predpokladajme, že sa tento elektrón pohybuje v magnetickom poli s vektorovým potenciálom \vec{A} . Vektorový potenciál \vec{A} môžeme chápať ako vektorový súčet vektorového potenciálu magnetického poľa príslušiacemu externému poľu \vec{A}_0 a vektorového potenciálu magnetického poľa vytvoreného magnetickým momentom jadra \vec{A}_n . V takomto prípade hamiltonián elektrónu budeme mať tvar (19):

$$H_e = \frac{(\vec{p} + e\vec{A})^2}{2m} + V + 2\mu_B \vec{s} \cdot \nabla \times \vec{A}, \quad (19)$$

kde \vec{p} je hybnosť elektrónu, m je hmotnosť elektrónu, μ_B je Bohrov magneton a \vec{s} je spin elektrónu. Podrobnejší popis nachádzajúci sa v [1] vedie na rozdelenie hamiltoniánu (19) na 3 časti: časť pochádzajúcu od orbitálneho momentu elektrónu, časť pochádzajúcu od spinu elektrónu a časť odpovedajúcu elektrickému poľu

kryštalickej mriežky. Následná úprava hamiltoniánu (18) vedie na hamiltoniány interakcií (20), (21), (22) vid' [1]:

- Interakcia jadra s orbitálnym momentom hybnosti elektrónu (20):

$$H_{en,l} = \frac{\mu_0 \mu_B}{2\pi} \frac{\vec{l}}{r^3} \quad (20)$$

Je vidieť, že pre elektróny v stavoch s ($l=0$) je táto interakcia nulová.

- Interakcia jadra so spinom elektrónu (21):

$$H_{en,s} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \gamma \hbar \left[\frac{\vec{l} \cdot \vec{s}}{r^3} - \frac{3(\vec{l} \cdot \vec{r})(\vec{s} \cdot \vec{r})}{r^5} + \frac{8\pi}{3} \vec{s} \delta(\vec{r}) \right], \quad (21)$$

kde \vec{s} je spin elektrónu.

- Interakcia jadra s elektrickým poľom elektrónov (22):

$$\bar{H}_Q = \frac{Q_{zz}(I,I)}{4I(2I-1)} V_{zz} \left[(3\bar{I}_z^2 - \bar{I}^2) + \eta (\bar{I}_x^2 - \bar{I}_y^2) \right], \quad (22)$$

kde $V_{ij} = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0$ a $\eta := \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$.

V tejto časti je dôležité ešte spomenúť, že by po rozdelení hamiltoniánu (19) vznikli ešte ďalšie členy (v prípade aplikácie externého magnetického poľa B_0 , napr. chemicky posuv) relevantné predovšetkým v diamagnetických látkach, ale nakoľko naše vzorky sú antiferromagnetické/paramagnetické (vid' kapitola 2.2.4), natoľko o týchto členoch informáciu neudávame.

2.1.7 Pohybová rovnica slabo interagujúcich spinov

V tejto kapitole sa pokúsime interpretovať metódy NMR pomocou klasickej fenomenologickej teórie. V prvom rade budeme opäť využívať vzorec (3) z kapitoly 2.1.1. Z využitím druhej impulzovej vety sa ďalej dostávame k dôležitému vzťahu (vid' [3]), ktorý v tejto kapitole budeme mnoho - krát využívať (23):

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma(\vec{\mu} \times \vec{B}) \quad (23)$$

Z tohto vzťahu je na prvý pohľad jasné, že vektor časového vývoja magnetického dipólového momentu jadra je kolmý na vektor magnetického dipólového momentu jadra aj na vektor magnetickej indukcie, čiže vektor $\vec{\mu}$ koná obecné gyroskopický pohyb. Z rovnice (23) je tiež očividné, že v prípade nulového magnetického poľa je vektor magnetického dipólového momentu jadra v čase konštantný. V nasledujúcej

časti sa pozrieme na časový vývoj vektoru $\vec{\mu}$ v rôznych typoch magnetických polí, ktoré v experimentoch NMR využívame.

A) Statické magnetické pole

Uvažujme statické externé magnetické pole orientované do smeru osi z : $\vec{B}_0 = (0,0,B_0)$. Označme sústavu súradníc pracovne S , čiže $S := (x,y,z)$. Prejdime od tejto sústavy k sústave $S' := (x',y',z')$ rotujúcej konštantnou uhlovou rýchlosťou $\vec{\omega}$ okolo osi z . Z klasickej mechaniky vyplýva vzťah pre zmenu časovej derivácie vektoru pri zmene sústavy a v našom použití má tvar (24):

$$\left(\frac{d\vec{\mu}}{dt}\right)_S = \left(\frac{d\vec{\mu}}{dt}\right)_{S'} + \vec{\omega} \times \vec{\mu} \quad (24)$$

S následným využitím vzťahu (23) sa dostávame k rovnici tvaru (25):

$$\left(\frac{d\vec{\mu}}{dt}\right)_{S'} = \gamma(\vec{\mu} \times \vec{B}_0) - \vec{\omega} \times \vec{\mu} \quad (25)$$

Pre formálnu analógiu zo vzťahom (23) v rotujúcej sústave zavedieme vektor efektívneho magnetického poľa ako (26):

$$\vec{B}_{ef} := \vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \quad (26)$$

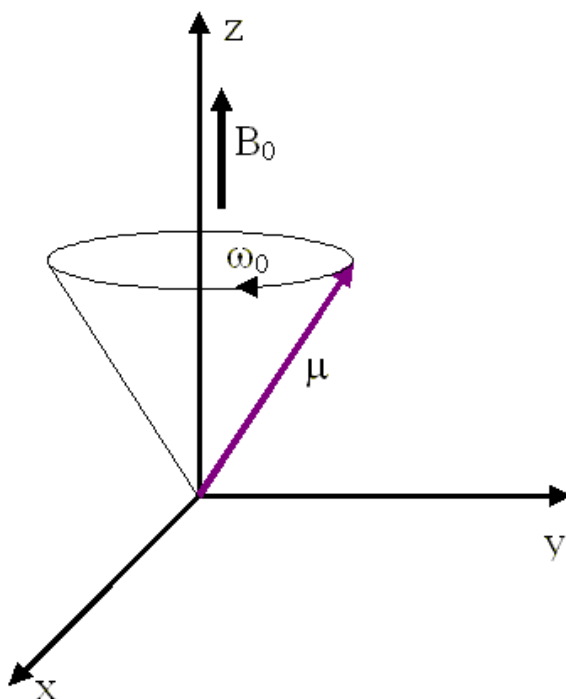
Najjednoduchší prípad nastáva, pokiaľ vektor uhlovej rýchlosti $\vec{\omega}$ je rovný vektoru Larmorovej frekvencie, pre ktorú platí (viď. kapitola 2.1.5) (27):

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma\vec{B}_0, \quad (27)$$

kde sme zvolili opačného znamienka.

V takomto prípade je hodnota efektívneho magnetického poľa v sústave S' nulová, čiže vektor magnetického dipólového momentu jadra je v tejto sústave nehybný. Za predpokladu počiatocnej podmienky zvierania magnetického dipólového momentu jadra s osou z uhol θ , potom z vyššie uvedených vzťahov vyplýva, že v pôvodnej súradnej sústave S koná vektor magnetického dipólového momentu jadra voľnú precesiu, čiže opisuje povrch plášt'a kužeľa s vrcholovým uhlom 2θ frekvenciou odpovedajúcej Larmorovej frekvencií, preto sa tento pohyb

nazýva aj Larmorovou precesiou. Pre lepšie vizuálne priblíženie prikkladáme demonštračný obrázok (obr. 2) [3].



Obr. 2 Larmorova precesia

B) Kruhovo polarizované magnetické pole

Predpokladajme okrem pôsobenia externého statického magnetického poľa \vec{B}_0 uvedeného v časti A), pôsobenie ešte časovo premenného kruhovo polarizovaného magnetického poľa \vec{B}_1 s konštantou amplitúdou a rotujúceho uhlovou frekvenciou $\vec{\omega}$ v rovine kolmej na statické magnetické pole \vec{B}_0 . Celkové magnetické pole \vec{B} vyskytujúce sa v rovnici (23) bude mať teda tvar vektorového súčtu týchto dvoch polí, konkrétne (28):

$$\vec{B} = B_1(\vec{i} \cos \omega_z t + \vec{j} \sin \omega_z t) + \vec{k} B_0, \quad (28)$$

kde $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ sú jednotkové smerové vektory. Budeme postupovať analogicky ako v predošlom prípade a to tým systémom, že opäť sa na tento problém pozrieme z hľadiska rotujúcej sústavy S' s rozdielom, že táto sústava bude tento – krát rotovať uhlovou frekvenciou ω_z okolo osi z , tak aby v každom časovom okamžiku bol

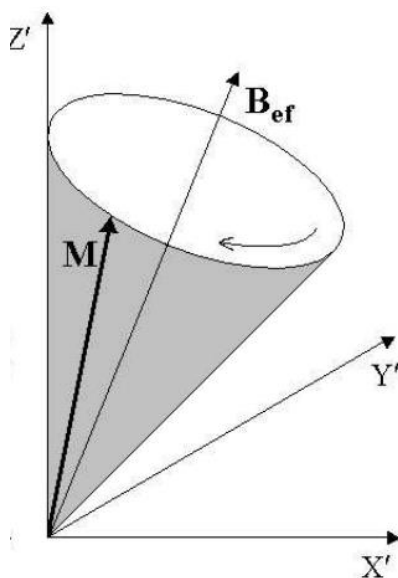
vektor \vec{B}_1 rovnobežný s osou x' . V tomto prípade zavedieme, podobne ako v časti A), efektívne magnetické pole tvaru (29):

$$\vec{B}_{ef} := \left(B_0 + \frac{\omega_z}{\gamma} \right) \vec{k}' + B_1 \vec{i}' \quad (29)$$

Z tohto vzťahu je vidieť, že efektívne magnetické pole vyjadrené v súradnej sústave S' je už časovo nezávislé. V tejto rotujúcej sústave teda analogicky preceduje vektor magnetického dipólového momentu jadra $\vec{\mu}$ okolo vektoru efektívneho magnetického poľa \vec{B}_{ef} s Larmorovou frekvenciou určenou (30):

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{B}_{ef} \quad (30)$$

Opäť je uhol precesie θ' daný počiatočnou podmienkou natočenia vektoru magnetického dipólového momentu jadra voči vektoru efektívneho magnetického poľa (29). V súradnej sústave S koná vektor magnetického dipólového momentu jadra obecné zložité pohyby precesie doplnené o nutáciu. Pre znázornenie tejto situácie v súradnom systéme S' prikladáme obrázok 3 [1].



Obr. 3. Larmorova precesia za prítomnosti kruhovo polarizovaného poľa (Vektor \vec{M} na obrázku odpovedá vektoru $\vec{\mu}$ v texte)

Za platnosti podmienky (27), nastáva v (29) rovnosť efektívneho poľa a poľa kruhovo polarizovaného, čiže nastáva stav magnetickej rezonancie. Z rovnice (29)

vyplýva, že hodnota efektívneho magnetického poľa je silne závislá na amplitúde kruhovo polarizovaného poľa iba v prípade, že sa jeho frekvencia blíži k frekvencii Larmorovej.

C) Kruhovo polarizované pole s pulzným pôsobením

Opäť predpokladajme pôsobenie externého statického magnetického poľa \vec{B}_0 a pôsobenie externého kruhovo polarizovaného poľa \vec{B}_1 , ktoré tento – krát ale bude pôsobiť len po dobu τ s uhlovou frekvenciou ω_0 . Tiež ďalej predpokladajme, že pred zapnutím poľa \vec{B}_1 je vektor magnetického dipólového momentu jadra orientovaný v smere statického magnetického poľa \vec{B}_0 . Po zapnutí kruhovo polarizovaného poľa sa vektor $\vec{\mu}$ začne vyťáčať v rovine (y', z') z pôvodného smeru osi z s uhlovou rýchlosťou danou (31):

$$\omega'_0 = \gamma B_1 \quad (31)$$

Počas pôsobenia kruhovo polarizovaného poľa \vec{B}_1 sa teda vektor $\vec{\mu}$ otočí o uhol veľkosti (32):

$$\varphi = \gamma B_1 \tau \quad (32)$$

Po skončení pulzu pôsobenia \vec{B}_1 , pôsobí na vektor $\vec{\mu}$ už len pole \vec{B}_0 , čiže vektor $\vec{\mu}$ začne okolo tohto poľa precedovať podľa časti A) s uhlovou frekvenciou ω_0 .

Z takéhoto popisu môžeme vyvodiť záver, že pomocou kruhovo polarizovaného magnetického poľa rotujúceho Larmorovou frekvenciou ľubovoľne meníme uhol precesie o hodnotu (32). Na základe tohto záveru sú založené experimentálne pulzné metódy NMR, využívané v našich experimentoch, ktoré pracujú s konkrétnymi hodnotami pulzov (33) odpovedajúcim hodnotám $\frac{\pi}{2}$ a π (nazývame ich pulzy 90° a 180°).

2.1.8 Blochove rovnice – formulácia

Doteraz sme riešili chovanie izolovaného jadrového spinu vo vonkajších magnetických poliach, ale pri reálnych experimentoch pracujeme s makroskopickým množstvom látky, takže nemôžeme zanedbať interakcie jadrového spinu uvedené v kapitole 2.1.6. Z tohto dôvodu sa v tejto kapitole pokúsime naznačiť chovanie

výsledného momentu jadier, pripadajúceho na jednotkový objem (jadrová magnetizácia \vec{M}), ktorého fenomenologické pohybové rovnice formuloval F. Bloch.

Uvažujme teda súbor jadrových spinov s gyromagnetickým pomerom γ , v látke kondenzovaného stavu, na ktoré pôsobí externé magnetické pole pozostávajúce s dvoch kolmých, vyššie niekoľko – krát uvedených zložiek \vec{B}_0 a $\vec{B}_1(t)$, s doplneným predpokladom $B_0 \gg B_1$. Je pomerne zrejmé, že pri nulovom poli $\vec{B}_1(t)$ bude rovnovážna hodnota \vec{M} odpovedať hodnote $\vec{M}_0 = (0,0,M_0)$.

Postulované pohybové rovnice F. Blochom (Blochové rovnice) vychádzajú z predpokladu, že proces ustáľovania rovnováhy medzi spinovým systémom a mriežkou má relaxačný charakter. Definujme teda pre tzv. priečne zložky jadrovej magnetizácie M_x, M_y priečnu relaxačnú dobu T_2 a pre pozdĺžnu zložku M_z relaxačnú dobu T_1 . Časové zmeny zložiek magnetizácie vyvolané relaxačnými procesmi budú potom dané relaxačnými rovnicami [1] (33), (34), (35):

$$\left(\frac{dM_x}{dt}\right)_{relaxácia} = -\frac{M_x}{T_2} \quad (33)$$

$$\left(\frac{dM_y}{dt}\right)_{relaxácia} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (34)$$

$$\left(\frac{dM_z}{dt}\right)_{relaxácia} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (35)$$

Rovnice nazývané Blochovými potom dostaneme kombináciou týchto rovníc s rovnicami tvaru (23), konkrétne majú tvar (36), (37), (38):

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (36)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (37)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (38)$$

Je vhodné podotknúť, že nakoľko sú rozmery jadier o niekoľko rádov menšie ako charakteristické rozmery atómov, nakoľko polia \vec{B}_0 a $\vec{B}_1(t)$ musíme chápať v zmysle mikroskopických lokálnych polí vytvorených (vo vákuu) v mieste jadra. Rozdiely týchto mikroskopických polí od príslušných makroskopických polí nám teda poskytujú dôležité informácie o elektrónovej štruktúre látok.

V niektorých prípadoch je vhodné namiesto jadrovej magnetizácie hovoriť o jadrovej susceptibilite, ktorú definujeme vzťahom (39):

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} \quad (39)$$

2.1.9 Blochove rovnice – nestacionárne riešenie

V tejto kapitole sa zameriame na riešenie špeciálnych typov Blochových rovníc, za predpokladu pôsobenia na vzorok statického magnetického poľa \vec{B}_0 a kruhovo polarizovaného poľa \vec{B}_1 v tvare krátkych pulzov, ktorých časové trvanie je značne kratšie ako relaxačné doby T_1, T_2 . V tejto časti budeme časovú závislosť vektoru jadrovej magnetizácie sledovať pomocou polokvantových úvah.

A) Voľná precesia

Na základe úvah uvedených napríklad v [1], je možné vydedukovať záver, že chovanie spinového systému je vo väčšej miere ovplyvnené iba takým kruhovo polarizovaným poľom \vec{B}_1 , ktorého smer rotácie súhlasí so smerom Larmorovej precesie a jeho uhlová rýchlosť sa veľmi nelíši od Larmorovej frekvencie. Tiež je možné lineárne polarizované magnetické pole chápať ako superpozíciu dvoch kruhovo polarizovaných polí, ktorých uhlové frekvencie majú opačné znamienko.

Predpokladajme teda pôsobenie statického externého magnetického poľa \vec{B}_0 a lineárne polarizovaného harmonicky premenného magnetického poľa v smere osi x \vec{B}_x tvaru (40) na systém jadrových spinov:

$$B_x(t) = 2B_1 \cos \omega t \quad (40)$$

Predpokladajme ešte, že toto časovo premenné pole pôsobí v tvare pulzu, čiže iba počas intervalu $(0, \tau)$ a nech je tento pulz pulzom 90° , čiže nech platí (41):

$$\gamma B_1 \tau = \frac{\pi}{2} \quad (41)$$

Posledným predpokladom, ktorý využijeme, je predpoklad rovnosti uhlovej frekvencie poľa (40) a Larmorovej frekvencie (42):

$$\omega = \omega_0 = \gamma B_0 \quad (42)$$

Z úvah uvedených v kapitole 2.1.7 je zrejmé, že vektor odpovedajúci jadrovej magnetizácii, ktorý bol v rovnovážnom stave orientovaný v smere poľa \vec{B}_0 (napríklad os z') sa počas pôsobenia pulzu lineárne polarizovaného harmonického časovo premenného magnetického poľa \vec{B}_x stočí v rovine (y', z') tak, že okamžite po skončení pulzu bude vektor jadrovej magnetizácie orientovaný v smere osi y' . V ďalšom čase sa začnú uplatňovať relaxačné mechanizmy, pomocou ktorých pôsobenia sa vektor \vec{M} bude mať tendenciu navracat' do svojej rovnovážnej polohy, a teda jeho priečna zložka bude exponenciálne klesať k nule s relaxačnou dobou T_2 . V absolútne homogénnom externom statickom poli by teda platilo (43):

$$M_{trans.}(t) \sim e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (43)$$

V reálnom prípade sa však vždy uplatnia nehomogenity magnetického poľa, čiže Larmorove frekvencie jadrových spinov sa v rôznych častiach vzorku líšia, v dôsledku čoho dôjde k tzv. rozfázovaniu urýchľujúcemu pokles priečnej zložky magnetizácie. Detailnejším popisom [1] je možné v prípade reálnych experimentov zaviesť efektívnu relaxačnú dobu T_2^* a namiesto (43) písať (44):

$$M_{trans.}(t) \sim e^{-\frac{t}{T_2^*}} \quad (44)$$

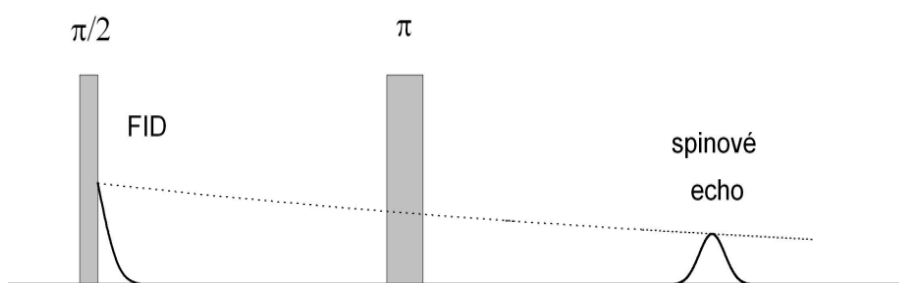
Pri vhodnom experimentálnom usporiadaní voľnú precesiu (precesia jadrových spinov po uplynutí pulzu 90°) je možné detekovať ako striedavé napätie indukované v prijímacej cievke, amplitúda detekovaného napätia je úmerná $M_{trans.}(t)$. Hovoríme o signáli voľnej precesie.

Spektrum NMR zo signálu voľnej precesie je možné získať pomocou Fourierovej transformácie.

B) Spinové echo

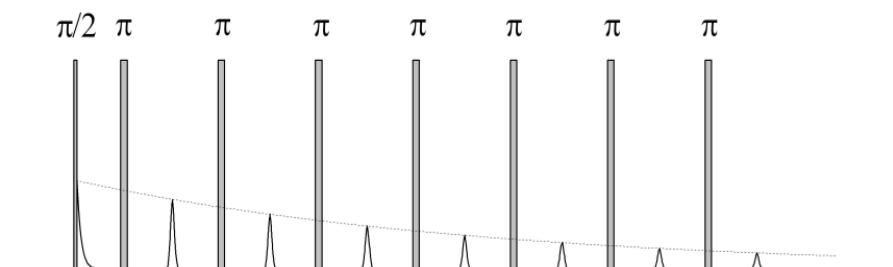
V tejto časti budeme predpokladať, že na skúmaný vzorok postupne priložíme dva pulzy poľa \vec{B}_x . Prvý pulz nech odpovedá pulzu 90° v časovom intervale $(0, \tau_1)$ a druhý pulz nech odpovedá pulzu 180° pôsobiacom v časovom intervale $(t_w, t_w + \tau_2)$, za predpokladov $t_w \leq T_2; \tau_1, \tau_2 \ll T_1, T_2$. Chovanie vektoru jadrovej

magnetizácie počas a po skončení pulzu 90° je uvedené v predošlej časti. Krátko po vymiznutí signálu voľnej precesie nie je systém jadrových spinov však v rovnovážnom stave, priečne zložky jadrovej magnetizácie nie sú nulové, ale precedujú s rôznymi fázami, takže sa vzájomne rušia. Druhý pulz 180° má za úlohu rozfázovanie zase zefázovať, čiže po uplynutí času t_w od druhého pulzu sa fáze všetkých jadrových spinov vyrovnajú. V tomto okamžiku bude teda vzorok mať nenulovú priečnu makroskopickú magnetizáciu, ktorá v rádiovfrekvenčnej cievke experimentálneho zariadenia indukuje striedavé napätie nazývané signálom spinového echa. Na obrázku 4 sa nachádza signál získaný z voľnej precesie (FID) a spinového echa.



Obr. 4 Signál voľnej precesie a spinového echa.

Postupným preklápaním spinov pulzmi 180° je možné získať väčší počet ech. Takto získaný signál je však postupne znižovaný relaxačnými mechanizmami, čiže počet ech v sérii je obmedzený relaxačnou dobou T_2 . Séria skladajúca sa z jedného pulzu 90° a niekoľkých nasledujúcich pulzov 180° sa nazýva Carrova-Purcellova multipulzná séria. Signál voľnej precesie a systému spinových ech tejto série sa nachádza na obrázku 5.



Obr. 5 Signál z Carrovej-Purcellovej série

2.1.10 NMR spektrometer

Najdôležitejšou časťou experimentálneho usporiadania je spektrometer NMR, skladajúci sa z excitačnej trasy, akvizičnej trasy a sondy, do ktorej sa umiestňuje vzorok. Vzorok v sonde sa nachádza v rádiovfrekvenčnej cievke, v ktorej sa rádiovfrekvenčné pole $\overline{B_x}$ vytvára pomocou vhodných sérií pulzov rádiovfrekvenčného napätia a meria sa časová odozva vzorku. Priečna zložka jadrovej magnetizácie vznikajúca pri rezonancii vytvára striedavé napätie v cievke, čo odpovedá vlastnému rezonančnému signálu. Excitáciu aj následné nabranie signálu prevádzame pomocou tejto jedinej cievky. Po získaní signálu sa signál zosilňuje, digitalizuje a Fourierovou transformáciou časového priebehu sa získava spektrum NMR. Striedavé napätia na excitáciu aj nasledujúcu detekciu musia byť časovo koherentné. Pre zlepšenie pomeru signál – šum merania opakujeme s identickými parametrami.

2.1.11 NMR v magneticky usporiadaných látkach

Jav NMR v magneticky usporiadaných látkach vykazuje isté špecifiká voči javu NMR v magneticky neusporiadaných látkach. V magneticky usporiadaných látkach sa hyperjemné interakcie silne uplatňujú a sprostredkujú tesnú väzbu medzi elektrónmi a jadrovými momentmi.

Vďaka spontánnemu usporiadaniu elektrónových magnetických momentov má efektívne pole pôsobiace na jadrá v dôsledku magnetickej hyperjemnej interakcie vysokú strednú hodnotu aj v nulovom vonkajšom magnetickom poli, čiže jav NMR nastáva aj v $B_0 = 0$ pri Larmorovej frekvencii určenej podmienkou (45):

$$\omega_0 = \gamma B_{nj}, \quad (45)$$

kde B_{nj} odpovedá hyperjemnému lokálnemu magnetickému poľu.

Ďalšou novou vlastnosťou odlišujúcou jav NMR v magnetikách a nemagnetikách je jav zosilnenia vysokofrekvenčného poľa – vysokofrekvenčné pole, do ktorého je vzorok vložený vyvoláva vo vzorku časovo premenné procesy magnetovania, v ich dôsledku sa menia magnetické momenty elektrónov, čiže aj vektor efektívneho magnetického poľa mení svoj smer. V takomto prípade vzniká vysokofrekvenčná zložka lokálneho hyperjemného magnetického poľa a amplitúda celkového vysokofrekvenčného poľa pôsobiaceho na jadrový spin je oveľa väčšia

ako amplitúda externého poľa. Na popis zosilnenia vysokofrekvenčného poľa zavádzame faktor η definovaný ako (46):

$$\eta := \frac{B_2}{B_1}, \quad (46)$$

kde B_2 je amplitúda vysokofrekvenčného poľa pôsobiaceho na jadrá a B_1 je amplitúda externého poľa vnútri vzorku. K efektu zosilnenia dôjde aj po detekcii – signál od jadrovej magnetizácie je analogicky zosilnený (η), takže výsledný meraný signál je (môže byť) značne silnejší. Rozlišujeme dva prípady a to jadro nachádzajúce sa vnútri magnetickej domény, kde nastáva zosilnenie vysokofrekvenčného poľa dôsledkom rotácie magnetizácie, a druhý prípad nachádzania sa jadra vnútri doménovej magnetickej steny, kde zosilnenie vzniká pohybom steny.

Relaxačné mechanizmy v magnetických látkach sú veľmi silné, hlavne relaxačná doba T_2^* býva tak krátka, že väčšinou nie je možné detekovať signál voľnej precesie. K meraniu sa potom spravidla používa metóda spinového echa. Spektrá NMR v magnetikách bývajú silne nehomogénne rozšírené, ich detekcia je často prakticky možná iba vďaka dostatočnému zosilňovaciemu faktoru.

Pre získanie ďalších vlastností NMR v magnetikách ako aj kvalitatívny popis sa odkazujeme napríklad na [1].

2.2 Multiferoické perovskity

2.2.1 Multiferoiká

S využitím Schmidtovej definície [5] multiferoickými látkami nazývame látky, ktoré majú dve alebo viaceré feroické vlastnosti (feromagnetiká, feroelektriká,...) nachádzajúce sa v jednej fáze.

Materiály s feroickými vlastnosťami sa nazývajú obecné feroiká. Feroiká sú materiály s efektmi dovoľujúcimi formovanie prechodov domén. Z termodynamického hľadiska sú tieto látky založené na expanzii voľnej energie v tvare silových sérií elektrického poľa (feroelektriká), magnetického poľa (feromagnetiká), vektorového súčinu elektrického a magnetického poľa (ferotoroidiká) a mechanického napätia (feroelastiká). Odlišujeme feroiká primárne a sekundárne. Primárne feroiká majú príspevok príslušných fyzikálnych „fero – veličín“ k voľnej energii lineárny, pričom sekundárne majú tento príspevok bilineárny.

Multiferoiká, ktorými sa budeme zaoberať v našej práci, majú feroelektrické a (anti-)feromagnetické vlastnosti. Trieda týchto látok vznikla v roku 1958 nahradením ušľachtilých kovov magneticky aktívnymi *3d* iónmi vo feroelektrickej perovskitovej mriežke.

2.2.2 Magnetoelektrický (ME) efekt

Multiferoiká s feroelektrickými a feromagnetickými vlastnosťami vykazujú veľký lineárny magnetoelektrický efekt, preto sa ho v tejto kapitole pokúsime aspoň rámcovo charakterizovať.

Magnetoelektrický efekt bol predpovedaný v roku 1894 a podľa definície je to indukcia magnetizácie pomocou elektrického poľa alebo indukcia polarizácie pomocou poľa magnetického. Lineárna magnetoelektrická polarizácia je indukovaná slabým striedavým poľom v prítomnosti kolmého konštantného poľa. ME efekt je významný pokiaľ príslušný ME koeficient nadobúda vysokých hodnôt.

V multiferoikách je prítomné vnútorné magnetické a elektrické pole v dôsledku usporiadania na veľkú vzdialenosť, čiže v týchto látkach je ME efekt dostatočný na vyvolanie magnetických a elektrických prechodov fáz. V týchto látkach je ME efekt „veľký“, pokiaľ je veľký príspevok voľnej energie.

Popis ME efektu kvalitatívnejšie získame študovaním expanzie voľnej energie F v látke (47):

$$F(\vec{E}, \vec{H}) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots \quad (47)$$

kde \vec{P}^S, \vec{M}^S je spontánna polarizácia resp. magnetizácia, \vec{E}, \vec{H} je elektrické a magnetické pole, $\varepsilon_0, \vec{\varepsilon}$ je permitivita vákua a tenzor permitivity študovanej látky, $\mu_0, \vec{\mu}$ je permeabilita vákua a tenzor permeability študovanej látky, $\vec{\alpha}$ je lineárny koeficient ME efektu (ozn. ME efekt, prívlastok „lineárny“ sa vynecháva), $\vec{\beta}, \vec{\gamma}$ sú koeficienty ME efektu vyššieho rádu. Deriváciou vzťahu (47) podľa elektrického poľa resp. magnetického poľa sa dostávame k odpovedajúcej polarizácií resp. magnetizácií (48-51):

$$P_i(\vec{E}, \vec{H}) := -\frac{\partial F}{\partial E_i} \quad (48)$$

$$P_i(\vec{E}, \vec{H}) = P_i^S + \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j + \dots \quad (49)$$

$$M_i(\vec{E}, \vec{H}) := -\frac{\partial F}{\partial H_i} \quad (50)$$

$$M_i(\vec{E}, \vec{H}) = M_i^S + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_i H_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k + \dots \quad (51)$$

Z vyššie uvedeného tiež vyplýva, že ME koeficient je v jednofázových zlúčeninách malý z dôvodu platnosti (52), prípadne v tvare susceptibilit (53):

$$\alpha_{ij}^2 < \varepsilon_{ii} \mu_{jj} \quad (52)$$

$$\alpha_{ij}^2 < \chi_{ii}^e \chi_{jj}^m, \quad (53)$$

kde $\overline{\chi}^e, \overline{\chi}^m$ je dielektrická resp. magnetická susceptibilita. Z tohto dôvodu je potrebné využiť vnútorné elektrické a magnetické polia nájdením zlúčenín s veľkou dielektrickou a magnetickou susceptibilitou. Látky s touto vlastnosťou sú práve multiferoiká, čiže ME efekt je u nich dobre pozorovateľný a prakticky využiteľný.

Predpokladané využitie látok s ME efektom odpovedá mikrovlnným zariadeniam, senzorom, prevodníkom a rôznym čítaco/zapisovateľným zariadeniam.

Viac informácií o magnetoelektrickom efekte sa nachádza napríklad v [6].

2.2.3 Pôvod a štruktúra perovskitov

Perovskity dostali svoj názov podľa rovnomenného minerálu CaTiO_3 objaveného v Uralských horách Gustavom Roseom v roku 1839 (pomenovanom podľa ruského mineralóga Leva Alexejeviča Perovskom) na základe podobnej kryštalickej štruktúry.

Prírodné perovskity sa vyskytujú ako malé zrná prechodne sformované do kryštálov zaplňujúce medzery medzi vulkanickými horninami. Množstvo perovskitov je ale vyrábaných priemyselne, nakoľko v prírodnej forme sa vyskytuje len pár typov minerálov.

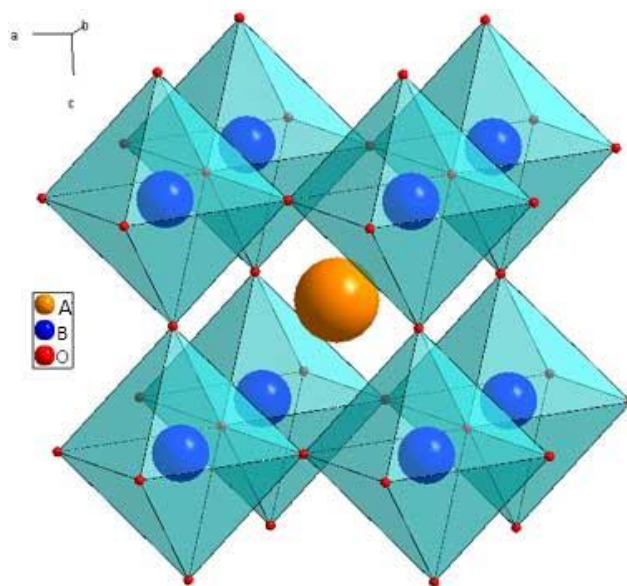
Medzi ich základné fyzikálne vlastnosti patrí subkovový až kovový lesk, krehkosť, nedokonalá štiepnosť. Charakteristické farby sú: čierna, hnedá, šedá, oranžová prípadne žltá. Kryštály perovskitov vizuálne odpovedajú kockám, ale pri podrobnejšom štúdiu sú to pseudokocky. Využitie perovskitov je však založené na hlbších fyzikálnych vlastnostiach medzi ktoré patrí: zmena elektrického odporu za prítomnosti magnetického poľa, feroelektricitá, supravodivosť, nábojové usporiadanie (charge ordering), závislosť vodivosti na spine, vysoká termálna energia, magnetoelektrický efekt (viď kap. 2.2.2). Využitie na základe týchto vlastností odpovedá senzorum, katalyzátorovým elektródam v palivových článkoch, fotovoltaiickým solárnym článkom, laserom, svetlo emitujúcim diódam a fotoelektronickým aplikáciám. Kandidátmi na ďalšie využite sú pamäťové prístroje a spintronikové aplikácie.

Obecne pojmom perovskit nazývame zlúčeniny s charakteristickou perovskitovou štruktúrou popísanou nižšie, so súhrnným chemickým vzorcom $\text{X}^{\text{II}}\text{A}^{2+}\text{VI}\text{B}^{4+}\text{X}_3^{2-}$, pričom vo väčšine zlúčením X odpovedá kyslíku. Prvý – krát bola kryštalická štruktúra perovskitov popísaná v roku 1926 Viktorom Goldschmittom v práci o tolerancií faktorov [7]. Neskôr bola táto štruktúra sledovaná a študovaná röntgenovou difrakciou báriu-titanátu v roku 1945 Helenom Dickom Mewavom [8].

Typicky je štruktúra perovskitov typu ABO_3 kubická, pričom ionty B sa nachádzajú v rohoch kryštalickej mriežky v strede oktaédrického usporiadania kyslíkov a odpovedajú prvkom 3d,4d,5d, čiže prechodným kovom. Iont A sa nachádza v strede kubickej kryštalickej mriežky a odpovedá kovom alkalických zemín (Ca, Sr, Ba,...) alebo prvkom vzácnych zemín. V tejto štruktúre množstvo kovových prvkov A môže byť stabilných za podmienky faktoru tolerancie v rozmedzí 0,75 - 1,0 (54) [9]:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}, \quad (54)$$

kde R_A, R_B, R_O odpovedajú polomerom prvkov A, B, O. Ako bolo vyššie spomenuté, obecné perovskity majú kubickú štruktúru, čiže kubickú symetriu, ale podmienky na rozmery iónov pre stabilitu sú na základe faktoru tolerancie (54) prísne, takže v stabilnej forme nachádzame mierne deformácie od tejto symetrie redukujúce sa na ortorombickú, tetragonálnu prípadne trigonálnu symetriu. Pre vizuálne priblíženie prikľadáme obrázok 6 [10].



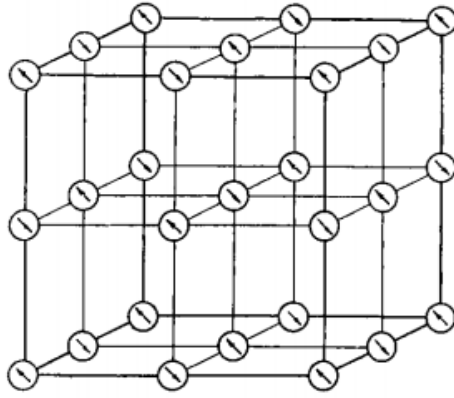
Obr 6. Charakteristická perovskitová štruktúra

Ďalšie informácie je možné nájsť napríklad v [11].

2.2.4 Systém PBFN

Predmetom nášho experimentálneho záujmu bude séria vzorkov $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}(\text{FeNb})_{0,5}\text{O}_3$ (PBFN) vid' kapitola 3, pričom látka $\text{Pb}(\text{FeNb})_{0,5}\text{O}_3$ sa označuje PFN a látka $\text{Ba}(\text{FeNb})_{0,5}\text{O}_3$ sa označuje BFN. V takomto prípade Ba resp. Pb odpovedá iontu A a $(\text{FeNb})_{0,5}$ odpovedá iontu B v predošlej kapitole. Doteraz nie je jasné usporiadanie Fe a Nb v iontovej časti B, ale pomocou metód NMR je možné získať informácie o pravidelnosti ich usporiadania.

Vzorok PFN na izbovej teplote nemá kubickú symetriu (Pm-3m) ale romboédrické [19] alebo monoklinické [20] prvky symetrie patriace R3m a Cm priestorovým grupám s uhlom natočenia $89^{\circ}54'$ [12]. Pri teplotách nižších ako je 376 K sa tento vzorok dostáva do jeho charakteristickej feroelektrickej fáze [13]. Feroelektrické usporiadanie je zvýšené vďaka veľkej feroelektrickej aktivite Pb. PFN na rozdiel od BFN ale vykazuje G-typové antiferomagnetické spinové usporiadanie [14] (obr. 7) pri oveľa vyššej Néelovej teplote T_N odpovedajúcej 143 K [15,16] s magnetickým momentom atómu Fe $|m| = 2.84(6) \mu_B$. Antiferomagnetická fáza (AFM) sa prejavuje anomáliami v teplotnej závislosti dielektrickej permitivity a mriežkových parametroch. Predpokladá sa, že AFM v perovskitoch je spôsobená supervýmenou $\text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{Fe}^{3+}$, ktorá by mala určovať T_N . Rápidna zmena T_N v BFN môže byť spôsobená zmenami pozície Fe a Nb, zmenami mriežkových parametrov alebo dramatickým poklesom veľkosti zrn. Dielektrická, röntgenová difrakcia a meranie Mössbauerovho javu tieto zmeny nepotvrdila, aj z tohto dôvodu sme si vybrali vzorok PFN pre experimentálne meranie metódou NMR. Pri teplote nižšej ako je cca $T_g = 20$ K sa predpokladá ďalšia magnetická fáza PFN tzv. spinové sklo v superpozícií s AFM odhalená neutrónovým rozptylom [17]. Taktiež bolo v [17] ukázané homogénne magnetické usporiadanie aj pod teplotou T_N aj pod T_g .



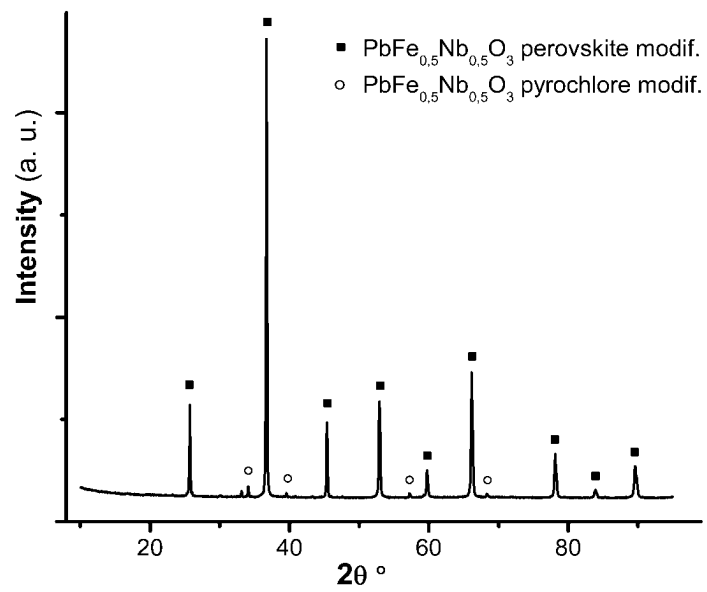
Obr. 7: G – typové antiferomagnetické usporiadanie

3 Jadrová magnetická rezonancia v PFN

3.1 Pôvod a parametre vzorku

Pre skúmanie mikroskopickej štruktúry perovskitov sme sa zamerali na sériu vzorkov $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}(\text{FeNb})_{0,5}\text{O}_3$ pričom $x=0,25; 0,5; 0,75; 1$. Táto séria bola vyrobená v Ústave anorganickej chémie (ÚACH) v Řeži doktorom Plocekom. V tejto práci sme sa rozhodli študovať konkrétne vzorok $\text{Pb}(\text{FeNb})_{0,5}\text{O}_3$. Zameriavame sa nie len na samotné namerané spektrum jadrovej magnetickej rezonancie tohto vzorku merané na železe ^{57}Fe , ale aj na spektrá namerané na olove ^{207}Pb a nióbe ^{93}Nb a ich teplotné závislosti, ktoré sú pre objasnenie mikroskopickej štruktúry nemenej dôležité. Vyššie uvedený vzorok sme si pracovne označili ako PFN vid' kapitola 2.2.4, preto túto skratku v práci aj naďalej používam ako v grafoch tak v samotnom texte. Vyššie uvedený vzorok sa skladá z dvoch fáz a to z perovskitovej fázy (97%) vid' 2.2.4 a pyrochlórovej fázy (3%). Pyrochlórová fáza je dôsledkom výrobného procesu, ktorá vo výsledných spektrách môže hrať úlohu parazitického javu.

Meraný vzorok PFN je šedočiernej až čiernej farby, skladá sa z troch tenkých šupiniek a jeho celková hmotnosť je približne 100mg. Podľa dokumentácie ÚACH od doktora Ploceka a doktora Vika skúmaný vzorok PFN vznikol z počiatočných reaktantov Fe_2O_3 (99,999%), $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (96,64%), Nb_2O_5 (99,99%) a $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (99,0%). Výsledný vzorok brúsili pre odstránenie stechiometrických čiastok v agátovej malte a následne lisovali za studena (750MPa) do guľôčky. Nakoniec vzorok žíhali v uzavretej kremennej tube v obohatenej olovnatej atmosfére na teplotu 1050°C po dobu 1 hodiny. Fázovú čistotu PFN skúmali pomocou röntgenovej difrakcie a metódami RIR, ktoré ukázali 97% zastúpenie perovskitovej fázy a 3% pyrochlórovej fázy. Na nasledujúcom obrázku (obr.8) sa nachádza röntgenová difrakcia takto pripraveného vzorku PFN meraná na izbovej teplote v rozmedzí uhlu 2θ od 10° do 95° .

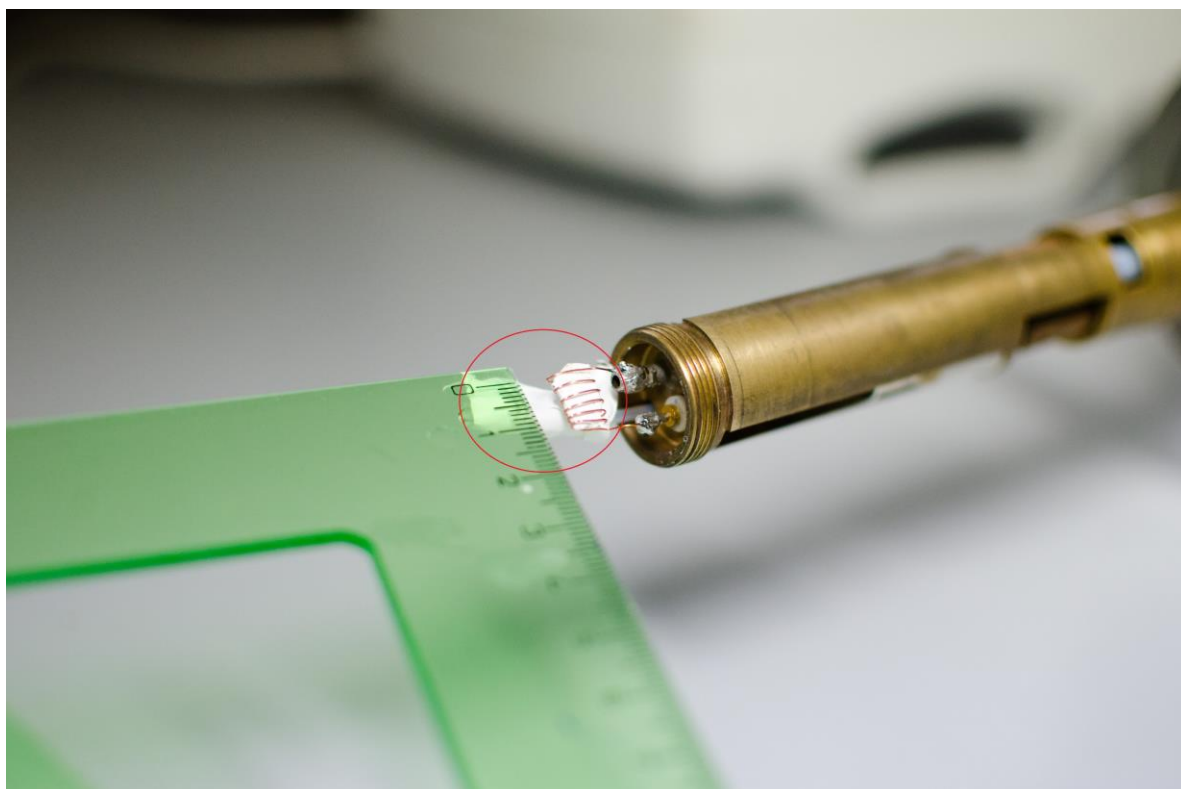


Obr. 8: Röntgenová difrakcia obohateného PFN

3.2 Príprava experimentu NMR

3.2.1 Základné experimentálne usporiadanie

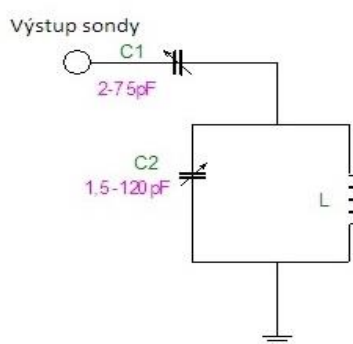
Ako každý vzorok, aj vzorok PFN si pre vlastné meranie pomocou metód NMR vyžaduje istú prípravu. V našom prípade sme šupinky PFN zabalili do teflónovej pásky pre lepšiu manipuláciu a zamedzenie nežiaducich elektrických javov pochádzajúcich z cievky. Na takto obalený vzorok sme následne vyrobili rádiofrekvenčnú cievku, v ktorej sa vzorok počas celej doby merania nachádzal. Tento solenoid má funkciu vytvorenia rádiofrekvenčného magnetického poľa vnútri vzorku, čo ako je zrejmé z teoretickej časti je neodmysliteľnou súčasťou merania vid' kapitola 2.1. Na nasledujúcom obrázku sa nachádza fotografia takto pripraveného vzorku pre vizuálne priblíženie.



Obr. 9: Rozmer pripraveného vzorku pre meranie

Konce cievky sme pre nasledovné použitie obrúsili, nakoľko drôt z ktorého bola cievka zhotovená bol lakovaný a tento lak nie je nositeľom elektrického prúdu. Takto obrúsenú cievku sme následne naletovali na rezonančný obvod sondy, pozostávajúci z dvoch kondenzátorov s premennou kapacitou a to z ladiaceho kondenzátora C_2

s kapacitou 1,5-120pF a prispôsobovacieho kondenzátora C_1 s kapacitou 2-75pF. Výber hrúbky drôtu cievky a počtu závitov sme z hľadiska náročnosti výpočtu rezonančného obvodu, v ktorom má nemalú úlohu aj susceptibilita vzorku a jeho teplotná závislosť, urobili metódou pokus – omyl. Túto cievku sme z tohto dôvodu niekoľko krát menili až kým sme sa dostali do štádia, kedy rezonančný obvod pri teplote 4,2K v kvapalnom hélíum rezonoval vo frekvenčnom intervale 60-80MHz, obvyklom pre rezonanciu ^{57}Fe v oxidoch železa. Výsledná vyhovujúca cievka mala indukčnosť na izbovej teplote približne $0,25\mu\text{H}$ bez vzorku. V nasledujúcom obrázku sa nachádza schéma RF obvodu.



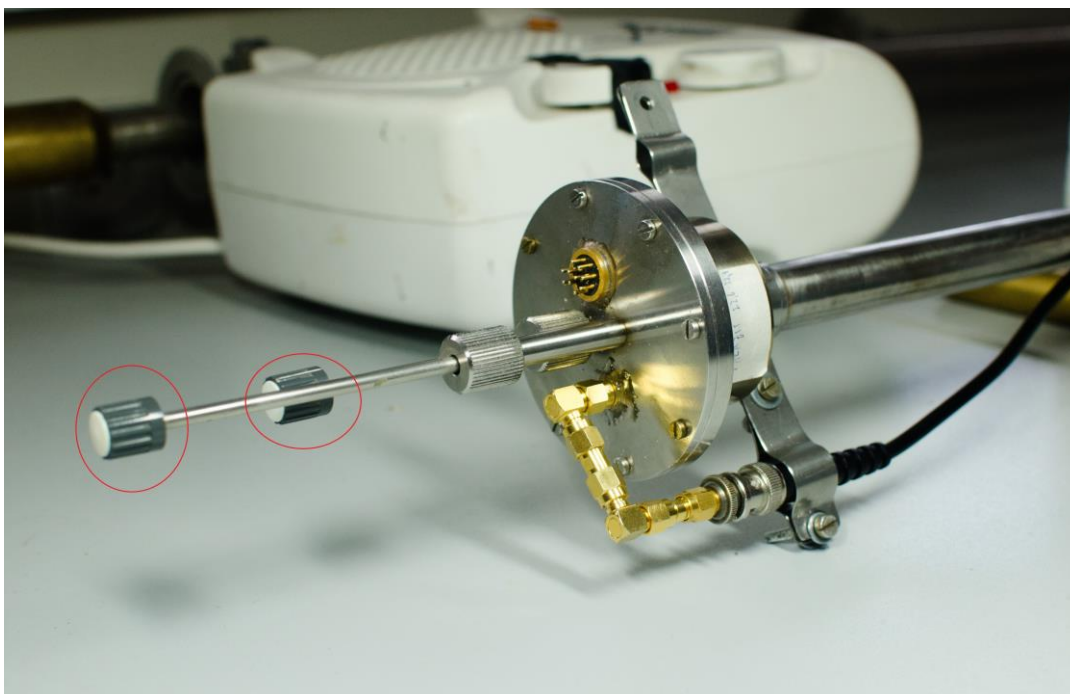
Obr. 10: Schéma RF obvodu

Sonda používaná na meranie nie je vyrábaná komerčne ale pracovníkmi KFNT MFF UK, preto nemá sériové číslo, ktoré by som uviedol. Pracovne je však táto sonda označená ako 2FB. Dĺžka sondy odpovedá približne 180 cm, aby ju bolo možné umiestniť ako do Dewarovej nádoby, tak do magnetu.

Pre meranie spektra NMR na izotope železa ^{57}Fe sme takto pripravenú sondu so vzorkom zasunuli do Dewarovej nádoby naplnenej kvapalným hélíom. Pre meranie spektra na tomto izotope nie je potrebné externé pole, pretože funkciu externého poľa plní hyperjemné pole pochádzajúce od interakcií jadrového spinu tohto izotopu s okolitými elektrónmi, vid' kapitola 2.1.11. Nakoniec sme ponorenú sondu pripojili tieneným koaxiálnym káblom na spektrometer. Počas samotného merania spektra sme na spektrometri museli pre meranie na celom požadovanom rozsahu frekvencií vymeniť frekvenčný filter na predzosilňovači, v prvej časti merania sme používali filter s rozsahom od 30 do 75 MHz, v druhej časti s rozsahom od 70 do 125 MHz.

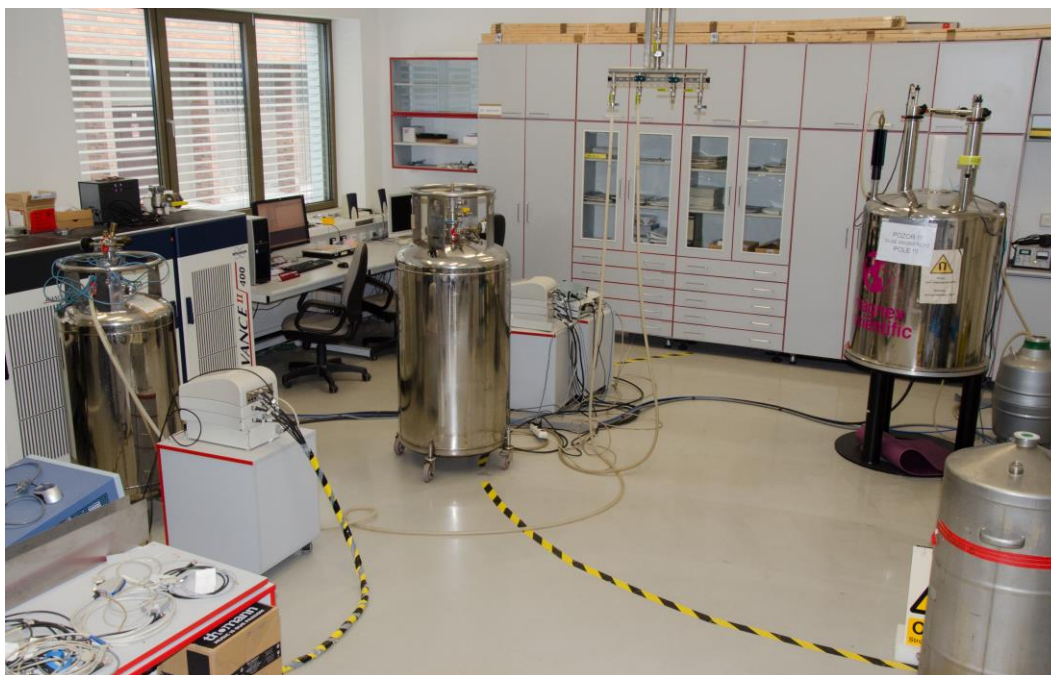
Pre meranie spektra NMR na izotope olova ^{207}Pb a ^{93}Nb sme použili externé pole. V takomto prípade sme umiestnili sondu do kryomagnetu MAGNEX, ktorého magnetické homogénne pole je tvorené supravodivým solenoidom s veľkosťou magnetickej indukcie 9,4 T v miestach vzorku.

Pri meraní NMR spektier na vyššie uvedení izotopoch sme museli pred každým krokom merania nastaviť hodnoty kapacity kondenzátorov aby RF obvod bol prispôsobený na požadovanú frekvenciu. Toto nastavovanie sme realizovali pomocou dvoch mechanických tiahiel upevnených na opačnom konci sondy ako sa nachádzal vzorok. Pre vizualizáciu opäť prikladám obrázok.



Obr. 11: Mechanické tiahla pre nastavovanie kapacít kondenzátorov

Pre vizuálne priblíženie rozmerov vyššie spomínaných Dewarových nádob, magnetu MAGNEX a vlastne celého nášho pracoviska, kde sme prevádzkali experimenty prikladám tiež obrázok.



Obr. 12: Pracovisko NMR KFNT MFF UK

3.2.2 Systém chladenia

Kryomagnet je prispôsobený na meranie spektier NMR na izbovej teplote, takže pre nami požadované zistenie teplotných závislostí spektier na izotopoch olova ^{207}Pb a nióbu ^{93}Nb sme museli vzorok chladiť. Toto chladenie sme dosiahli pomocou kryostatu JANIS nasledujúcim spôsobom. Tento kryostat sme umiestnili do spomínaného kryomagentu MAGNEX. Následne sme do kryostatu umiestnili sondu so vzorkom.

Vstup kryostatu a výstup Dewarovej nádoby sme spojili pomocou sifónu, ktorý je tvorený kapilárou, ktorá je izolovaným vákuovým priestorom, slúžiacim k transferu kvapalného hélia. Pre správny prívod hélia do kryostatu z Dewarovej nádoby sme najprv prefúkli sifón plynným dusíkom a následne ešte plynným héliom. Často - krát sa aj napriek týmto opatreniam stalo, že vnútri sifónu zamrzla nečistota, takže v takomto prípade sme sifón vytiahli, zohriali a postup prefukovania zopakovali.

V prípade správnej funkčnosti sifónu sme následne natlakovali Dewarovu nádobu ručne pomocou balónika, čím sme dosiahli, že pomocou pretlaku v tejto nádobe bolo vháňané kvapalné hélium z Dewarovej nádoby do kryostatu. Počas

merania s takto pripravenou aparátúrou sme museli udržiavať približne konštantný pretlak, čo sme dosiahli pomocou regulácie prietokomera, ktorý sme pripojili na vývod Dewarovej nádoby.

Nakoľko teplota varu hélia odpovedá hodnote 4,2K, natoľko by bol vzorok chladený na túto teplotu. Pre zabezpečenie požadovanej teploty na vzorku sme z tohto dôvodu priestor kryostatu ešte ohrievali pomocou odporového topenia, ktoré je súčasťou kryostatu. Teplotu v priestore kryostatu sme korigovali pomocou kontrolera a detekovali pomocou teplotného čidla na sonde.

Túto hodnotu sme však ešte korigovali o hodnotu teplotného gradientu spôsobeného rozdielnym umiestnením odporového topenia v kryostate a vzorku v sonde. Aktuálnu teplotu vzorku sme pozorovali pomocou monitora teploty, ktorého teplotné čidlo je súčasťou sondy. Hodnotu vyššie spomínaného teplotného gradientu sme získali ako rozdiel teplôt na vzorku a v priestore kryostatu.

Teplotu vzorku sme kontrolovali pred každým krokom merania spektra NMR, nakoľko počas samotného merania monitor teploty nesmie byť pripojený na obrazovku udávajúcu aktuálnu teplotu, pretože inak dochádza k parazitickému signálu v RF obvode.

3.3 Získavanie dát (budiace podmienky, relaxačné časy atď.)

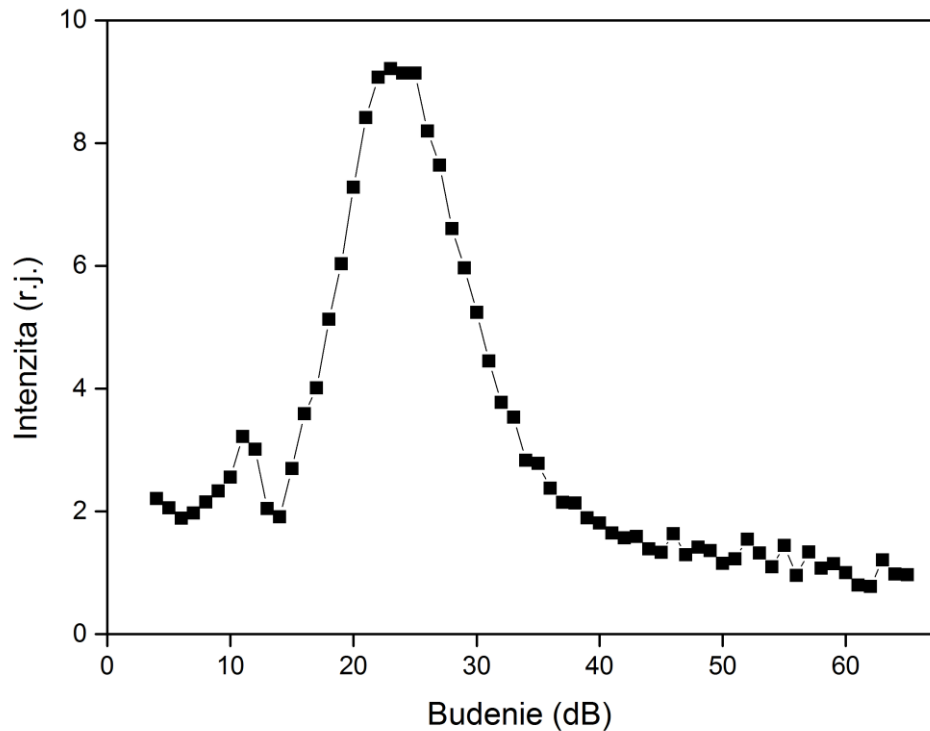
Signál pochádzajúci zo sondy sme priviedli na spektrometer od firmy BRUKER s označením AVANCE II, signál sme následne priviedli do počítača, kde sme tento signál analyzovali. Analýzu dát v počítači sme robili pomocou softvéru prikladanému k spektrometru s názvom BRUKER TOPSPIN 2.0. Pre meranie spektier NMR sme používali pulzných metód NMR, konkrétne pulznú sériu CPMG, nazvanú podľa autorov Carr, Purcell, Meiboom, Gill. Táto séria je podobná ako Carrová-Purcellova séria odpovedajúca obrázku 5 v kapitole 2.1.9, ale líši sa fázovým nastavením 180° pulzov, ktoré potlačuje vplyv nepresného nastavenia uhlu pulzu.

Je zřejmé, že pro získání výsledných spektier NMR je důležité nastavenie meracích podmienok. Najdôležitejšie z týchto parametrov sú nastavenie frekvencie RF obvodu a budiacej frekvencie, budiace podmienky, relaxačný čas, počet skenov a ech.

Nastavenie frekvencie RF obvodu sme robili pred každým meraním (či už spektra NMR, alebo merania ostatných parametrov) pomocou funkcie WOBBLER, ktorá meria odrazený RF výkon – minimum krivky odpovedá optimálnemu impedančnému prispôsobeniu, pomocou mechanického otáčania tiahiel kondenzátorov pre zmenu kapacity uvedených v predošlej kapitole. Snažili sme sa dosiahnuť optimálne impedančné prispôsobenie pri hodnote odporu 50Ω .

Pre získanie veľkosti budenia sme postupovali nasledujúcim spôsobom. V prvom rade sme urobili rýchly sken spektra NMR s relatívne náhodnými parametrami tzv. sweep. Tento sken nám ukázal málo intenzívne spektrálne čiary, na ktorých sme hľadali tieto budiace podmienky. Pri meraní na izotope železa ^{57}Fe tieto spektrálne čiary odpovedali v hodnotám v okoliach frekvencií 71,7 MHz; 72,4 MHz a 74,9 MHz, 75,9MHz. Na týchto frekvenciách sme teda spustili meranie budiacich podmienok, a následne sme výslednú hodnotu budenia zobrali ako maximum závislosti intenzity signálu na veľkosti budenia. Takto sme pre získanie budiaceho parametru postupovali aj pre meranie na izotope olova ^{207}Pb , kde frekvencia jedinej nameranej spektrálnej čiary odpovedala približne hodnote 83,93 MHz. Pri meraní na izotope nióbu ^{93}Nb bola viditeľná opäť iba jedna spektrálna čiara odpovedajúca okoliu frekvencie 97,96 MHz. Pri získavaní tohto parametru je pomerne dôležité si uvedomiť, že sa jeho hodnota mení s teplotou, takže sme analogicky postupovali pred každým meraním spektra NMR v teplotnej závislosti. Veľkosť budenia udávame v dB, čo odpovedá útlmu výkonu pulzu pochádzajúceho zo spektrometra, určujúci výšku pulzu. Plocha pulzu, ako vyplýva z kapitoly 2.1.7, určuje uhol sklopenia vektoru magnetizácie od rovnovážnej polohy, preto pomocou parametru budenia nastavujeme odpovedajúcu hodnotu B_1 vo vzorci (32) resp. (41). Maximálny výkon pulzov pre náš spektrometer odpovedá hodnote 1000W, čo odpovedá veľkosti útlmu -6 dB. Aby pulzy 90° a 180° mali rovnakú plochu, je nutné ešte nastaviť časovú dĺžku pulzov. Pri našom experimente dĺžka pulzov odpovedala $2\mu\text{s}$ (pulz 90°) a $4\mu\text{s}$ (pulzy 180°) pre meranie na železe ^{57}Fe a nióbe ^{93}Nb , pre meranie na izotope

olova ^{207}Pb táto dĺžka odpovedala na izbovej teplote $4/8\mu\text{s}$ a pre ostatné teploty $8/16\mu\text{s}$. V nasledujúcom grafe sa pre priblíženie nachádza závislosť intenzity (v relatívnych jednotkách, pretože majú význam pomer signál – šum, čiže absolútne jednotky sú irelevantné) na veľkosti budenia pre meranie spektra NMR na železe pre spektrálnu čiaru frekvencie 71,7 MHz.



Obr. 13: Závislosť intenzity signálu na parametri budenia pre spektrálnu čiaru 71,7 MHz ^{57}Fe

Pre spektrálne čiary okrem 71,7 MHz namerané na izotope železa ^{57}Fe boli viditeľné aj ďalšie lokálne maximá v krivke budenia odpovedajúce vyšším hodnotám útlmu (okrem 22dB). V nasledujúcej tabuľke číslo 1 sa nachádzajú hodnoty budenia odpovedajúce vyššie uvedeným spektrálnym čiaram nameraným na izotope železa ^{57}Fe . V tabuľke 2 sa nachádzajú hodnoty budenia a ich teplotná závislosť pre jediné spektrálne čiary izotopu nióbu ^{93}Nb a izotopu olova ^{207}Pb . Informácia “RT“ odpovedá izbovej teplote (296 K).

Frekvencia (MHz)	Budenie (dB)
71,7	22
72,4	22, 50
74,9	22, 45
75,9	22, 50, 55

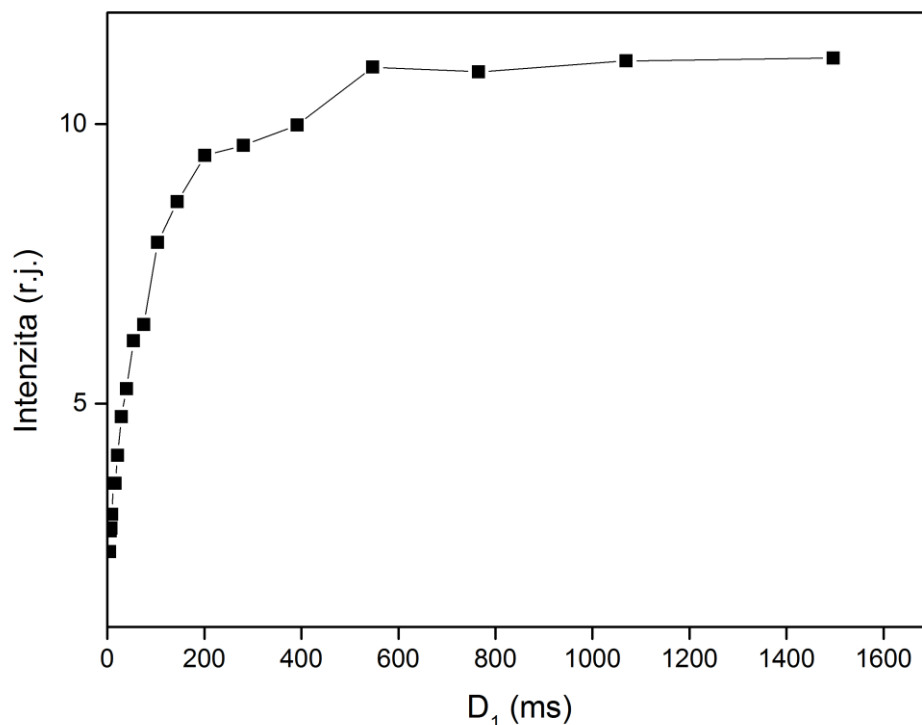
Tab. č.1: Budenie pre meranie spektra NMR na železe ^{57}Fe

Izotop	Teplota (K)	Budenie (dB)
^{93}Nb	RT	21,2
	250	22
	200	22
	150	22
	100	22
	50	22
	12	24
^{207}Pb	RT	7,5
	250	15
	200	17
	150	18
	100	19
	50	19
	12	19

Tab. č.2: Teplotná závislosť budenia pre meranie spektra NMR na nióbe a olove

Po určení budiaceho parametra sme museli určiť parameter určujúci dobu medzi dvomi pulznými sériami D_1 . Je vhodné voliť D_1 ako 3 až 5 – násobok T_1 , kde T_1 odpovedá relaxačnej dobe navrátenia vektoru magnetizácie do rovnovážnej polohy. Tento parameter sme hľadali opäť na vyššie uvedených spektrálnych čiarami, kde sme zahrnuli hodnotu budenia z predošlej časti merania. Závislosť intenzity na tomto čase je približne exponenciálna $\sim 1 - e^{-\frac{t}{T_1}}$, čiže z hľadiska časovej konečnosti merania spektra NMR sme túto hodnotu volili ako prvú hodnotu z časti, kde táto

závislosť prechádza k lineárnemu charakteru. Na nasledujúcom obrázku sa nachádza príklad určenia D_1 opäť pre meranie na izotope železa ^{57}Fe a spektrálnu čiaru s frekvenciou 71,7MHz.



Obr. 14: Závislosť intenzity na parametri D_1 pre meranie na izotope ^{57}Fe s budením 22 dB

Počet skenov sa volí tak, aby výsledný signál bol dostatočne viditeľný. Počet ech pulznej série sme volili ako maximálny možný počet pulzov vzhľadom k relaxačnej dobe T_2 vid' kapitola 2.1.9.

V tabuľke číslo 3 sa nachádzajú hodnoty D_1 pre vyššie uvedené spektrálne čiary pre meranie spektra NMR na železe v kvapalnom hélíu a hodnoty teplotnej závislosti D_1 pre meranie spektra NMR na nióbe a olove. Hodnoty za lomenou čiarou odpovedajú veľkosti budenia, pri ktorom sa hodnota D_1 merala. Parameter D_1 sme na izotope železa ^{57}Fe merali iba pre odpovedajúce budenie 22dB a 52dB, nakoľko pri meraní na hodnotách budenia 45,50,55dB sa uplatňujú podobné relaxačné

mechanizmy. V tabuľke číslo 3 sa tiež sa nachádzajú počty ech a počty skenov pre meranie na všetkých vyššie uvedených izotopoch. Informácia za lomenou čiarou v stĺpci “počet skenov“ odpovedá počtu skenov pri detailnom meraní píku spektrálnej čiary.

Izotop	Teplota (K)	D ₁ (ms)	Počet ech	Počet skenov
⁵⁷ Fe/22dB	4,2	300	50	8192
⁵⁷ Fe/52dB	4,2	30	50	8192
²⁰⁷ Pb	RT	10	50	8192
	250	10	15	8192
	200	20	15	4096
	150	30	15	4096
	100	10	15	10240
	50	10	15	10240
	12	15	15	12288
⁹³ Nb	RT	30	50	4096
	250	40	30	3072
	200	70	30	2048/3072
	150	50	30	2048/3072
	100	60	30	2048/3072
	50	60	30	2048/3072
	12	60	30	2048/3072

Tab. č.3: Hodnoty D₁ , počet skenov a ech po nastavení budenia

3.4 Namerané spektrá

Experimentálne metódy NMR je možné využiť len pre meranie spektier NMR na izotopoch s nenulovou vlastnou hodnotou jadrového spinu vid' kapitola 2.1.4. Pre vzorok PFN je možné z tohto dôvodu merať spektrá NMR na všetkých obsahujúcich prvkoch, konkrétne železe Fe, olove Pb, nióbe Nb a kyslíku O, ale iba na niektorých odpovedajúcich izotopoch. Podľa [18] izotopy na ktorých je možné spektrá NMR merať sú: ^{57}Fe s percentuálnym zastúpením 2,119% a hodnotou jadrového spinu 1/2, ^{207}Pb s percentuálnym zastúpením 22,1% a hodnotou jadrového spinu 1/2, ^{93}Nb s percentuálnym zastúpením 100% a hodnotou jadrového spinu 9/2 a ^{17}O s percentuálnym zastúpením 0,038% a hodnotou jadrového spinu 5/2. Percentuálne zastúpenie izotopu kyslíku ^{17}O je vo vzorku menšie ako jedna desatina percenta, preto signál získaný metódou NMR je oproti šumu zanedbateľný, takže na tomto izotope je meranie spektra NMR prakticky nemožné. Podľa dokumentácie ÚACH od doktora Ploceka je v našom konkrétnom vzorku izotop železa ^{57}Fe obohatený na 20%.

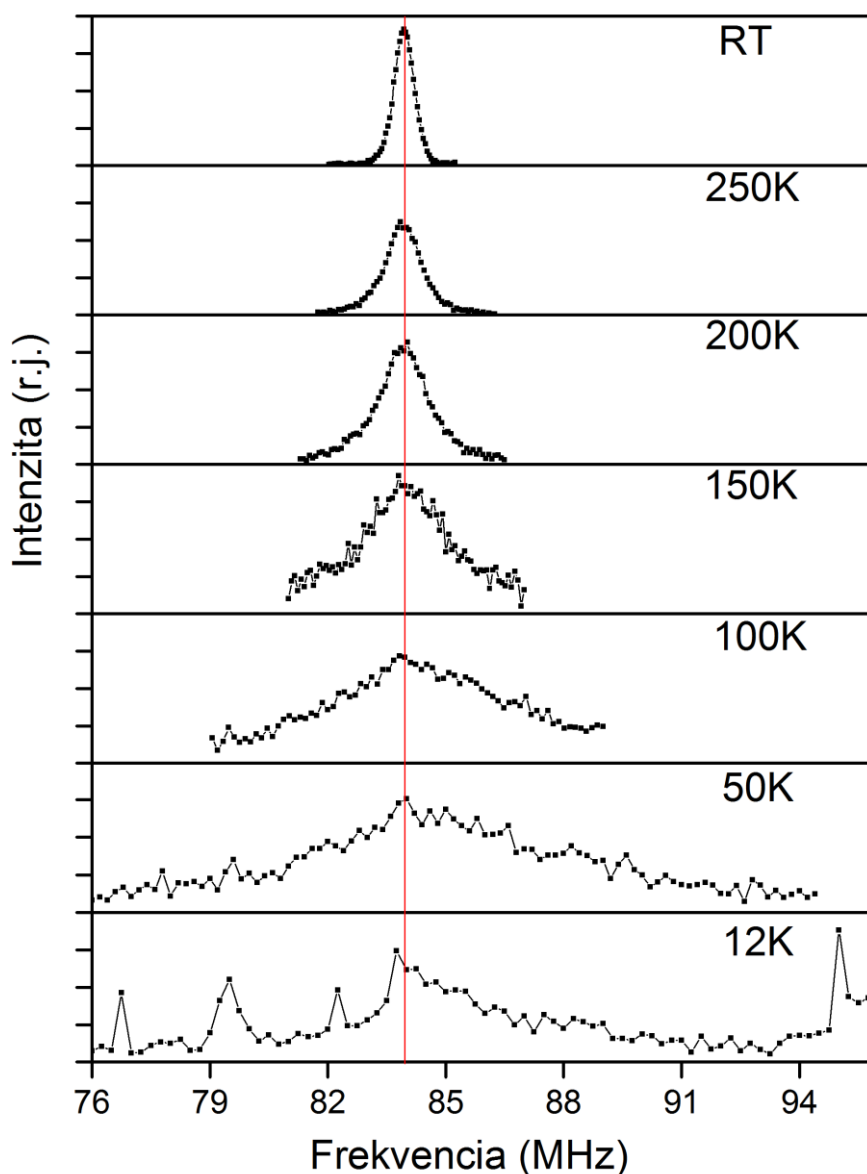
Z jednotlivých časových priebehov na budiacich frekvenciách sme urobili Fourierové transformácie a zostavili sme obálku týchto transformácií, ktorú sme použili ako výsledné spektrum. Rovnakým spôsobom boli získavané aj spektrá merané na izotope železa ^{57}Fe pochádzajúce z doménových magnetických stien vid' kapitola 3.4.3. Spektrá bolo nutné napojovať ručne, z dôvodu výmeny frekvenčných filtrov a rôznych hodnôt budenia.

3.4.1 Spektrum NMR – ^{207}Pb

V tejto kapitole sa nachádza teplotná závislosť spektier NMR meraná na obohatenom vzorku PFN (20% ^{57}Fe) a ich diskusia pre meranie na izotope olova ^{207}Pb pri umiestnení vzorku v externom magnetickom poli s veľkosťou magnetickej indukcie 9,4T. Pri meraní teplotných závislostí spektier NMR sme postupovali od izbovej teploty k nižším teplotám s teplotným krokom odpovedajúcim približne 50K. Počas merania spektier nie je možné, aby bolo teplotné čidlo sondy pripojené na monitor teploty z dôvodu uvedených v kapitole 3.2.2. Z dôvodu nekontrolovateľnosti teploty počas merania spektier NMR na odpovedajúcich budiacich frekvenciách

udávame chybu teploty 1K, zapríčinenú teplotnými fluktuáciami. Hodnoty budiaceho parametra, parametra D_1 , počet ech a skenov, pre ktoré boli spektrá merané sa nachádzajú v kapitole 3.3.

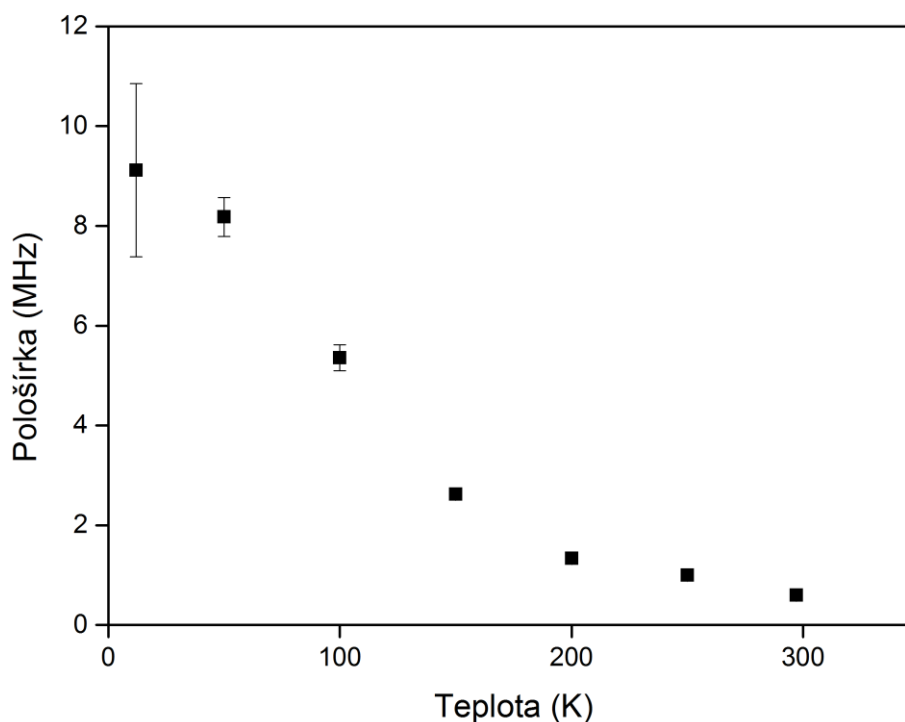
Na nasledujúcom grafe (obr. 15) sa nachádza teplotná závislosť spektier NMR meraná na izotope olova ^{207}Pb . Červenou čiarou na grafe sme zvýraznili pozíciu maximálnej intenzity signálu na rezonančnej frekvencii odpovedajúcej izbovej teplote.



Obr. 15: Teplotná závislosť spektier NMR meraná na izotope olova ^{207}Pb v externom magnetickom poli – 9,4T

Výsledné grafy spektier NMR sme spracovávali z dát programu spektrometru pomocou programu ORIGIN 9.0.

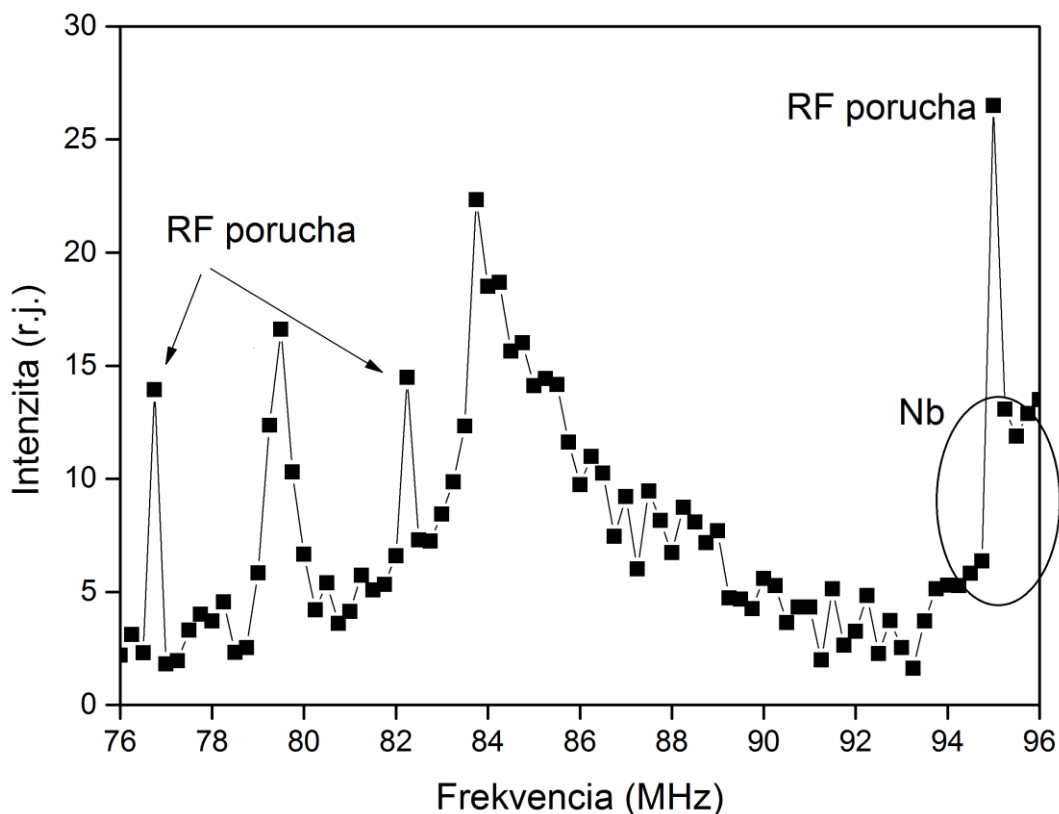
Z vyššie uvedeného grafu je vidieť, že viditeľná silná rezonančná čiara s rezonančnou frekvenciou 83,9 MHz na izbovej teplote sa s klesajúcou teplotou rozširuje, čo je spôsobené magnetickou interakciou s momentmi atómov železa Fe (elektrónovými momentmi) vid' kapitola 2.1.6. Jednotlivé spektrá NMR merané na izotope olova ^{207}Pb sme fitovali krivkou Lorentzovho typu a následne z tohto fitu sme určili teplotnú závislosť pološířky uvedenej rezonančnej čiary v strede maximálnej výšky. Závislosť pološířky jedinej rezonančnej čiary spektra NMR vzorku PFN meranej na izotope olova ^{207}Pb na teplote sa nachádza na nasledujúcom obrázku – obr. 16.



Obr. 16: Závislosť pološířky rezonančnej čiary izotopu ^{207}Pb na teplote

Na teplotách vyšších ako 12K je vidieť z grafu na obr. 15 jedinú spektrálnu čiaru, čo je v súlade s teoretickým predpokladom jediného prechodu medzi energetickými hladinami Zeemanovho multipletu (vid' kapitola 2.1.4). Prítomnosť jedinej spektrálnej čiary tiež potvrdzuje umiestnenie atómu olova v jednej pozícii

a to v strede kubickej perovskitovej kryštalickej štruktúry vid' kapitola 2.2.3. Spektrum NMR merané na teplote 12K vykazuje chovanie rozdielne od pôvodnej teplotnej tendencie. Pre vizuálne priblíženie spektra NMR vzorku PFN merané na izotope olova ^{207}Pb v externom homogénnom magnetickom poli s veľkosťou magnetickej indukcie 9,4T na teplote 12K prikladáme obrázok – obr. 17.

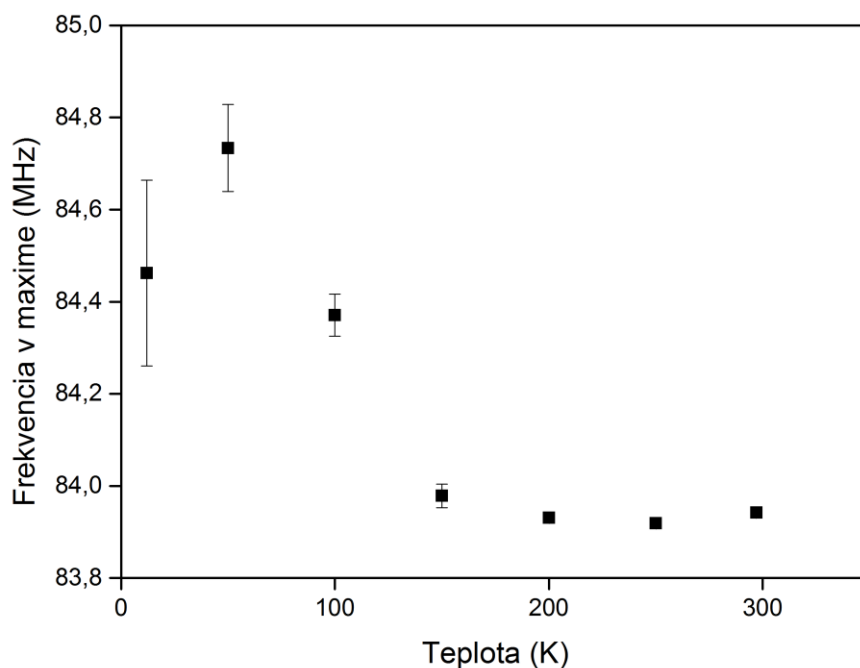


Obr. 17: Spektrum NMR vzorku PFN – ^{207}Pb – 12K – 9,4T

Na obrázku číslo 17 je okrem predpokladanej rozšírenej jedinej spektrálnej čiary viditeľných ďalších 5 málo intenzívnych spektrálnych čiar. Širokú spektrálnu čiaru narastajúcu od frekvencie približne 94 MHz sme prisúdili rezonančnej čiare izotopu nióbu ^{93}Nb podľa spektier nameraných na tomto izotope nachádzajúcich sa v nasledujúcej kapitole. Štyri rádiokvencné čiary na frekvenciách približne 76,5 MHz, 82,5 MHz a 95MHz sme prisúdili rádiokvencným poruchám, nakoľko v signáloch neboli viditeľné echá. Tieto intenzívne rádiokvencné čiary po porovnaní s rádiokvencnými čiarami materiálu sondu a frekvenciami komerčných rádio staníc a vysieláčov boli prisúdené práve rádiovému vysielaniu okrem spektrálnej čiary na 95MHz. Pôvod tejto poruchy zatiaľ nevieme určiť. V centrálnej časti spektra sa nachádza okrem pôvodnej rozšírenej čiary ešte jedna úzka spektrálna

čiara na frekvencii 84MHz. Toto spektrum sa vymyká tendencií celej teplotnej závislosti spektier. Okrem hlavnej zdeformovanej spektrálnej čiary je viditeľná ďalšia úzka spektrálna čiara na frekvencii 79,5MHz. Toho chovanie prisudzujeme zmene magnetickej fázy vzorku. Pod teplotou 20K by sa vo vzorku PFN mala nachádzať ďalšia magnetická fáza v superpozícii s antiferomagnetickou fázou vid' kapitola 2.2.4. Naše meranie spektra NMR na izotope olova ^{207}Pb v teplote 12K ale prebiehalo za prítomnosti relatívne silného externého magnetického poľa 9,4T, čím je magnetická štruktúra ovplyvnená. Minimálne je však možné s určitosťou konštatovať, že k nejakej zmene magnetickej štruktúry došlo.

Z grafu na obrázku 15 a následného vyhodnotenia závislosti rezonančnej frekvencie na teplote pre rozširovanú spektrálnu čiaru sme objavili malý frekvenčný posuv pod teplotami 150K. Tento posuv sa postupne z klesajúcou teplotou zvyšoval. Napriek tomu relatívne malý posuv s vysokými zmenami teploty (50K) naznačuje, že transferované hyperjemné pole na jadrách izotopu olova ^{207}Pb v usporiadanom antiferomagnetickom stave je veľmi malé. Z hľadiska väčšej prehľadnosti prikkladáme graf (obr. 18) závislosti frekvencie odpovedajúcej maximu signálu spektra NMR meraného na izotope olova ^{207}Pb po odstránení RF porúch a signálu pochádzajúceho z izotopu nióbu ^{93}Nb .

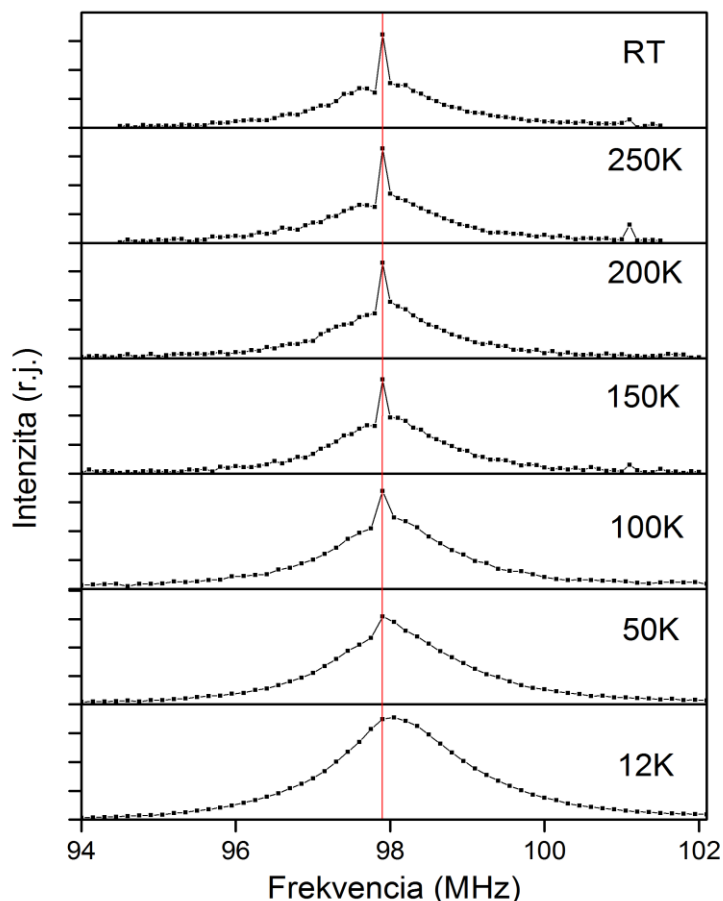


Obr. 18: Závislosť frekvencie v maxime spektra NMR na teplote – ^{207}Pb – 9,4T

3.4.2 Spektrum NMR – ^{93}Nb

V tejto kapitole sa nachádza teplotná závislosť spektier NMR meraná na obohatenom vzorku PFN (20% ^{57}Fe) a ich diskusia pre meranie na izotope nióbu ^{93}Nb pri umiestnení vzorku v externom magnetickom poli s veľkosťou magnetickej indukcie 9,4T. Teplotný krok odpovedal analogicky meraniu teplotnej závislosti spektier NMR na izotope olova ^{207}Pb uvedenej v predošlej kapitole. Parametre merania sa opäť nachádzajú v kapitole 3.2.2.

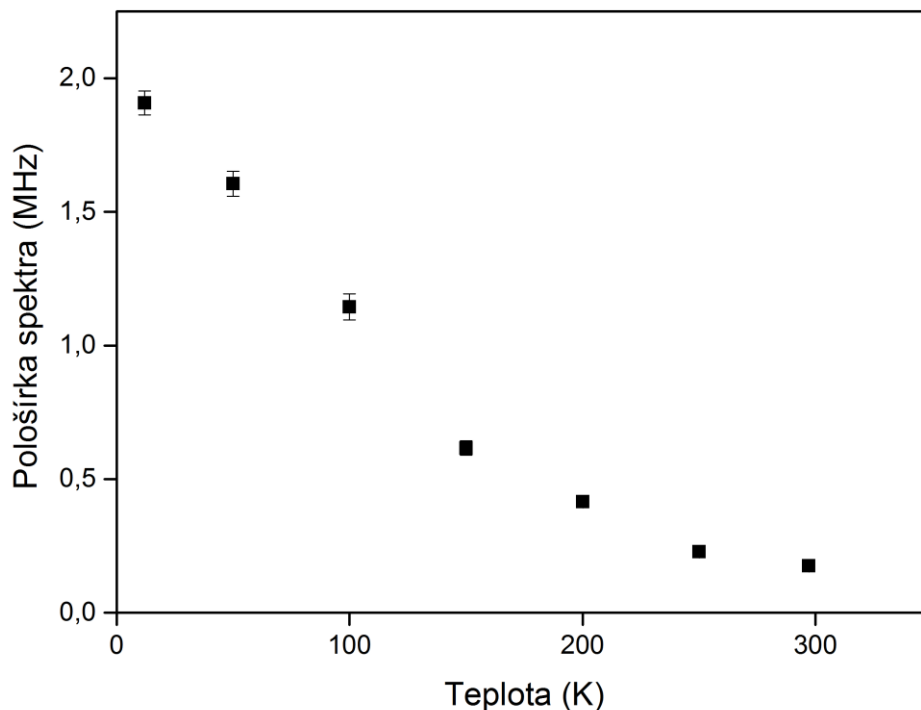
Na nasledujúcom grafe (obr. 19) sa nachádza teplotná závislosť spektier NMR meraná na izotope nióbu ^{93}Nb . Červenou čiarou na grafe sme zvýraznili pozíciu maximálnej intenzity signálu na rezonančnej frekvencii odpovedajúcej izbovej teplote.



Obr. 19: Teplotná závislosť spektier NMR meraná na izotope nióbu ^{93}Nb v externom magnetickom poli – 9,4T

Na vyššie uvedenom grafe je vidieť opäť jedna spektrálna čiara, ale v tomto prípade tvorená superpozíciou dvoch kriviek, a to úzkej krivky na frekvenciách 97,95 MHz a širokej krivky už na izbovej teplote (s maximom intenzity na rovnakej frekvencii). Dôvodom tvaru týchto spektier je prítomnosť kvadrupólovej interakcie. Úzka spektrálna čiara odpovedá centrálnemu prechodu medzi dvomi najbližšími energetickými hladinami Zeemanovho multipletu, t.j. prechodu medzi hladinami “1/2“ a “-1/2“, široká krivka odpovedá všetkým ostatným dovoleným prechodom medzi hladinami (viď kapitola 2.1.4). Rozšírenie úzkej spektrálnej čiary s klesajúcou teplotou, hlavne v antiferomagnetickom usporiadaní (pod teplotou 150K) je spôsobené analogicky ako v predošlej kapitole magnetickou interakciou s momentmi atómov železa Fe. Rozšírenie širokej čiary s klesajúcou teplotou nebolo viditeľné, čo je súlade s tým, že kvadrupólová interakcia sa s teplotou príliš nemení

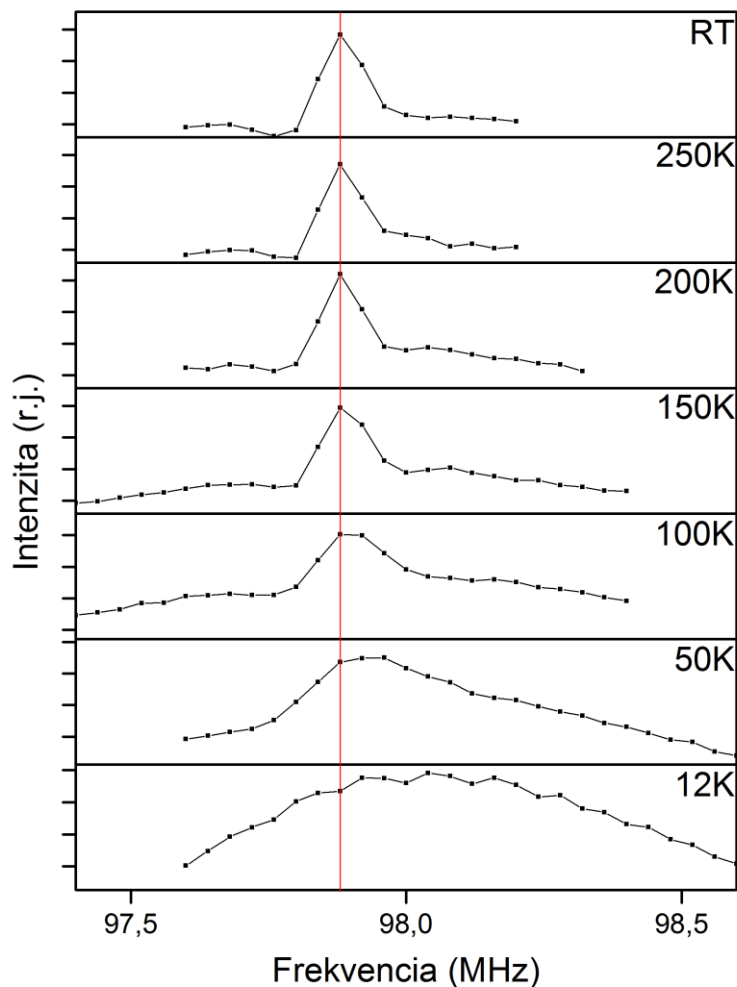
(je daná rozložením hustoty elektrického náboja) vid'. kapitola 2.1.6. V nasledujúcom obrázku (obr. 20) sa nachádza závislosť pološírky spektra NMR meraná na izotope nióbu ^{93}Nb na teplote získaná analogicky ako v predošlej kapitole demonštrujúca toto rozšírenie predovšetkým úzkej spektrálnej čiary.



Obr. 20: Závislosť pološírky širokej rezonančnej čiary izotopu ^{93}Nb na teplote

Maximum intenzity širokej spektrálnej čiary sa klesajúcou teplotou frekvenčne nemení ani za nízkych teplôt, čo prisudzujeme tomu, že tento posuv tam je, ale z hľadiska jej šírky nie je znateľný.

Teplotnú závislosť úzkej spektrálnej čiary sme premeriavali detailnejšie s frekvenčným krokom 0.04MHz. Na nasledujúcom grafe (obr. 21) sa nachádza teplotná závislosť detailu tejto krivky.



Obr. 21: Teplotná závislosť detailu úzkej spektrálnej čiary spektra NMR vzorku PFN meraného na izotope nióbu ^{93}Nb v externom magnetickom poli – 9,4T

Z grafu na obrázku 21 je viditeľný frekvenčný posuv úzkej komponenty za nízkych teplôt (pod 150K) oproti spektru v predošlej kapitole (^{207}Pb), čo je opäť spôsobené transferovaným magnetickým poľom.

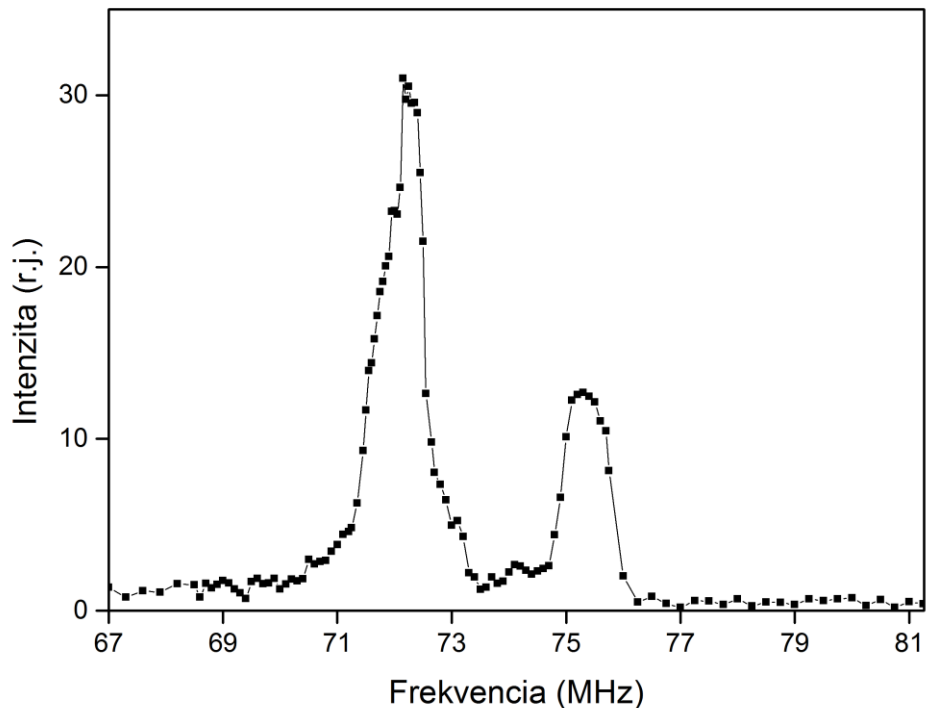
V tomto prípade teplotná závislosť spektra NMR meraná na izotope nióbu ^{93}Nb (vid' obr. 19) nevykazovala žiadne anomálie na teplote 12K. Neprítomnosť predpokladaných anomálií ale môže byť skrytá v širokej spektrálnej čiare (vd'aka kvadrupólovej interakcií).

Kryštalografické umiestnenie nióbu a olova v perovskitovej kryštalickej štruktúre (vid' kapitola 2.2.3) je rozdielne. Jediná spektrálna čiara izotopu nióbu

^{93}Nb zatiaľ poukazuje na jediné umiestnenie tohto atómu v perovskitovej kryštalickej štruktúre. Inou možnosťou jedinej spektrálnej čiary je, že neekvivalentné atómy Nb vykazujú veľmi podobné hodnoty hyperjemných parametrov (hyperjemného magnetického poľa a gradientu tenzoru elektrického poľa). Poslednou možnosťou interpretácie viditeľnosti jedinej spektrálnej čiary je množstvo konfigurácií okolia Nb, ktorých jednotlivé príspevky nie sme schopný rozlíšiť a vidíme ich ako jednu širokú spektrálnu čiaru.

3.4.3 Spektrum NMR – ^{57}Fe

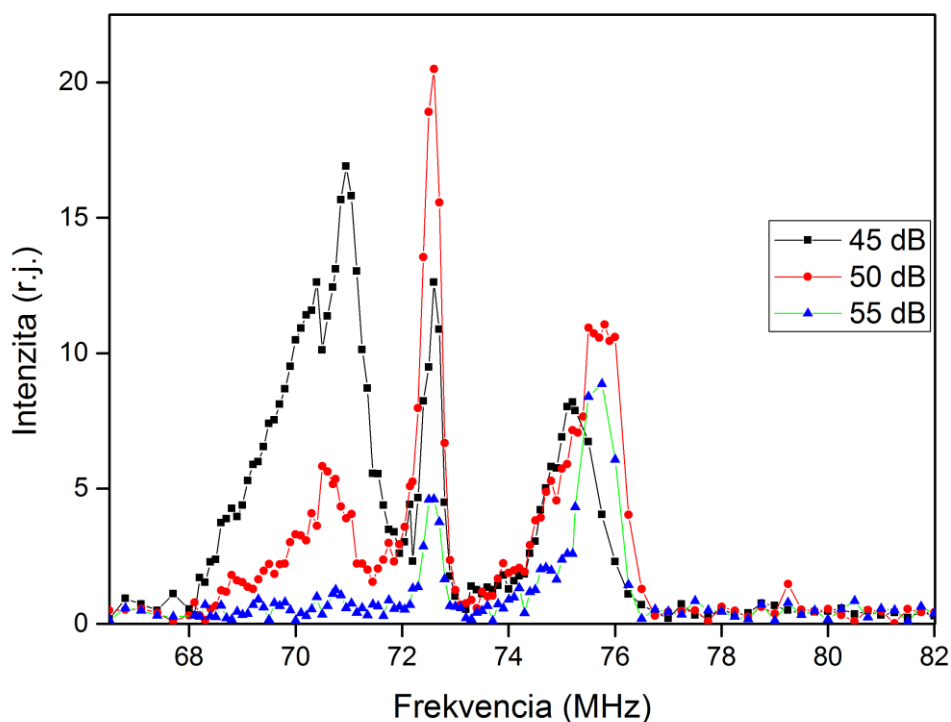
Spektrum NMR vzorku PFN merané na izotope železa ^{57}Fe sme merali v Dewarovej nádobe v kvapalnom hélíom na teplote 4,2K (bod varu hélia) v nulovom externom poli. Hodnoty meracích parametrov sa opäť nachádzajú v kapitole 3.3. V nasledujúcom obrázku (obr. 22) sa nachádza spektrum NMR merané na izotope železa ^{57}Fe s budiacim parametrom odpovedajúcim 22dB.



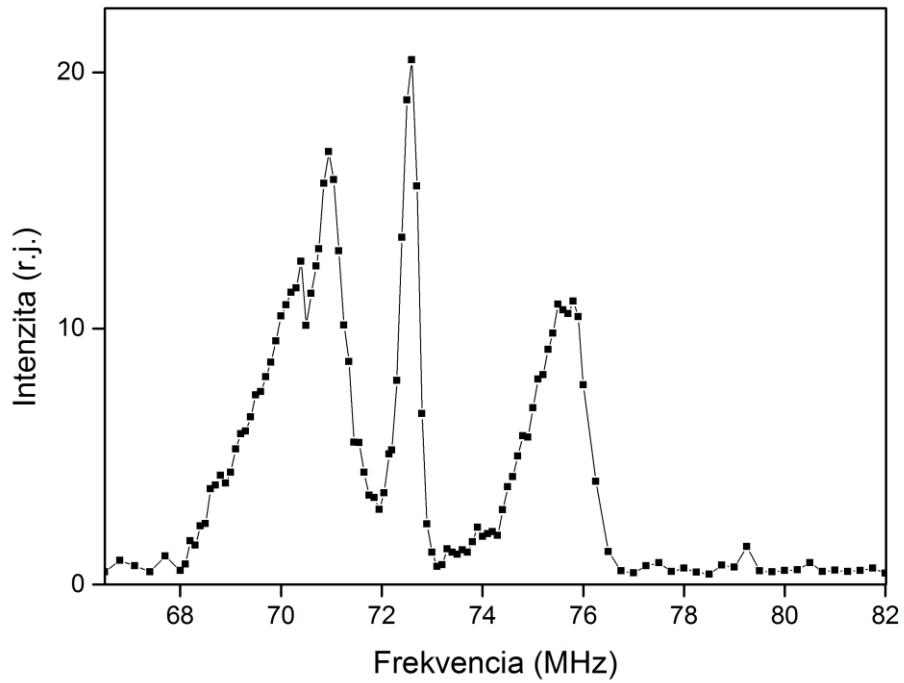
Obr. 22: Spektrum NMR – ^{57}Fe – 4,2K – 0T – 22dB

V grafe na obrázku 22 sú viditeľné dve spektrálne čiary, ktoré sme interpretovali ako signál pochádzajúci z magnetických domén pri danej hodnote budenia. Predpokladáme, že dve spektrálne čiary odpovedajú dvom rôznym pozíciám izotopu železa v kryštalickej perovskitovej štruktúre analogicky ako v spektre NMR merané na izotope olova ^{207}Pb na teplote 12K. Predpokladáme, že prítomnosť dvoch spektrálnych čiar je spôsobená dvomi neekvivalentnými okoliami atómov Fe z hľadiska najbližších atómov. Je možné, že časť signálu však pochádza z pyrochlórovej fázy vzorku, na overenie tohto problému sú nutné ďalšie experimenty.

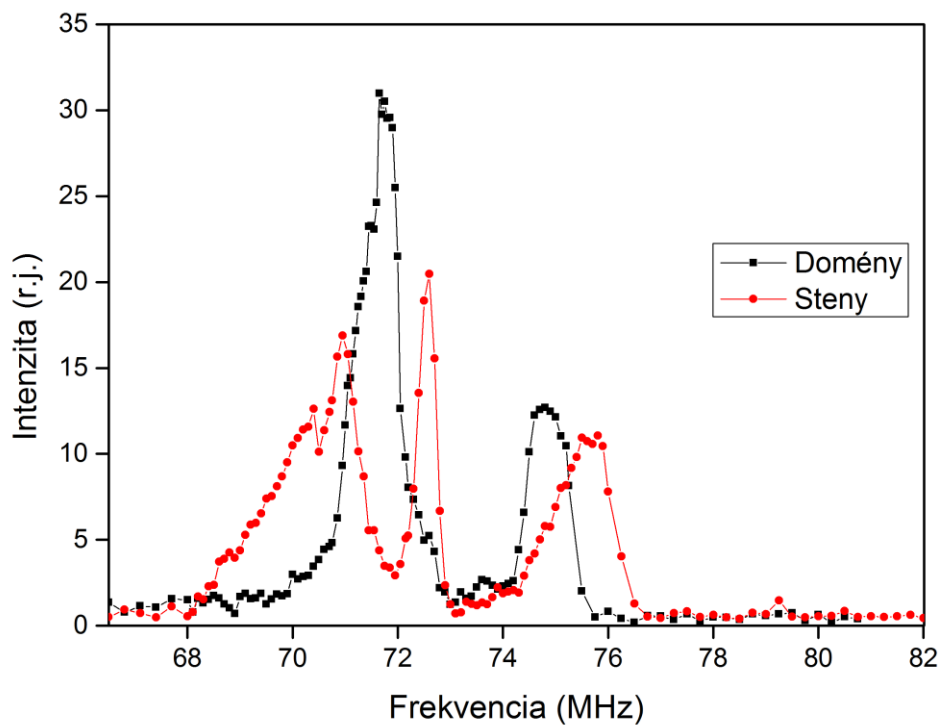
V grafe na obrázku 23 sa nachádzajú spektrá NMR s hodnotami budenia 45, 50 a 55dB. V obrázku 24 sa nachádza maximálny signál získaný na týchto hodnotách budenia. V grafe na obr. 25 sa pre porovnanie nachádza ako výsledné spektrum NMR s hodnotami budenia 45, 50, 55 dB tak spektrum NMR pochádzajúce z magnetických domén.



Obr. 23: Spektrum NMR – ^{57}Fe – 4,2K – 0T – 45, 50, 55dB



Obr. 24: Spektrum NMR – ^{57}Fe – 4,2K – 0T – max. (45, 50, 55dB)



Obr. 25: Porovnanie spektier NRM pre magnetické domény a doménové steny – ^{57}Fe
– 4,2K – 0T

Kratšie relaxačné časy pre merania spektier NMR s vysokým útlmom rádiovfrekvenčného poľa , frekvenčný posuv oproti signálu pochádzajúceho z magnetických domén (viď posledný graf), slabé a frekvenčne závislé budenie evidentne poukazajú, že spektrá NMR merané na izotope železa ^{57}Fe s hodnotami budenia 45,50 a 55 dB pochádzajú z magnetických doménových stien.

4 Záver

V predloženej teoretickej časti bakalárskej práce sme sa zoznámili s experimentálnymi metódami NMR a ich aplikáciou v magneticky usporiadaných látkach, štruktúrov multiferoických perovskitov, konkrétnym systémom PBFN a poznatky sme predložili čitateľom .

Vo vlastnej časti práce sme predostreli experimentálne usporiadanie nášho experimentu, vysvetlili sme získavanie meracích parametrov a následne uviedli používané parametre. Zmerali sme teplotnú závislosť spektier NMR obohateného vzorku PFN na izotopoch olova ^{207}Pb a nióbu ^{93}Nb v externom magnetickom poli 9,4T a spektrum NMR na izotope železa ^{57}Fe v nulovom externom magnetickom poli v teplote odpovedajúcej bodu varu kvapalného hélia 4,2K. Uviedli sme popis nameraných spektier a ich predpokladané teoretické odôvodnenie. V nasledujúcich bodoch sa nachádza zhrnutie dosiahnutých výsledkov:

1. Teplotná závislosť spektier NMR meraná na izotope olova ^{207}Pb ukázala jedinú spektrálnu čiaru rozširujúcu sa s klesajúcou teplotou. Toto rozšírenie a útlm intenzity signálu boli prisúdené magnetickej interakcií s atómami železa Fe. Umiestnenie olova v perovskitovej kryštalickej štruktúre bolo potvrdené. Na teplote odpovedajúcej 12K spektrum ukázalo ďalšie spektrálne čiary, ktoré boli prisúdené rádiofrekvenčným poruchám a ďalšej magnetickej fáze tzv. spinovému sklu.
2. Teplotná závislosť spektier NMR meraná na izotope nióbu ^{93}Nb ukázala jednu spektrálnu čiaru v tvare superpozície širokej a úzkej spektrálnej čiary. Rozšírenie úzkej čiary a jej útlm s klesajúcou teplotou bolo prisúdené magnetickej interakcií s atómami železa Fe. S klesajúcou teplotou sa intenzita širokej spektrálnej čiary nemenila. Rozšírenie širokej čiary s klesajúcou teplotou sme nepozorovali. Nepozorovali sme anomálne správanie spektra na teplote 12K
3. Spektrum NMR merané na izotope železa ^{57}Fe ukázalo doménovú magnetickú štruktúru. Dve spektrálne čiary pozorované pre magnetické domény boli prisúdené dvom rôznym atómovým okoliam

rezonujúceho jadra, ktoré sú pravdepodobne dané rozdielnym počtom susedných atómov Fe.

Pre získanie ďalších informácií o lokálnej symetrii systému PBFN experimentálnymi metódami NMR sa v nasledujúcej dobe zameriame na skúmanie vzorku PFN pozostávajúcej z väčšinovej pyrochlórovej fáze, meranie vzorku PFN na izotope železa ^{57}Fe v externom magnetickom poli 9,4T a na skúmanie celej série vzorkov typu PBFN.

Zoznam použitej literatúry

- [1] Sedlák B., Kuz'min N. R. (1977): Jaderné rezonanční metody ve fyzice pevných látek. SPN, Praha.
- [2] L.D. Landau, E.M. Lifšic: Kvantovaja mechanika, Gos. Izd. Fiz. –mat. lit. Moskva 1963
- [3] Sedlák B., Štoll I. (2012): Elektřina a magnetizmus. Karolinum, Praha.
- [4] Blatt J. M., Weisskopf V.F. (1954): Theoretical Nuclear Physics, J. Wiley 1952, ruský preklad Izd. Inostr. lit., Moskva.
- [5] Schmid H, Janner A, Grimmer H, Rivera J P and Ye Z G (ed) 1994 Proc. MEIPIC-2 (Ascona, Switzerland, 13–18 September 1993) Ferroelectrics 161–162 conference volume
- [6] FIEBIG, Manfred. Revival of the magnetoelectric effect. J. Phys. D: Appl. Phys. 2005, (38), 30.
- [7] Golschmidt, V M (1926). "Die Gesetze der Krystallochemie". Die Naturwissenschaften 21 (21): 477–485.
- [8] Megaw, Helen (1945). "Crystal Structure of Barium Titanate". Nature 155 (3938): 484–485.
- [9] Peña, M. A.; Fierro, J. L. (2001). "Chemical structures and performance of perovskite oxides". Chemical Reviews 101(7): 1981–2017
- [10] Perovskite Structure and Derivatives. Cava Lab: Solid State Chemistry Research Group [online]. [cit. 2016-05-19]. Dostupné z: <https://www.princeton.edu/~cavalab/tutorials/public/structures/perovskites.html>
- [11] Wenk, Hans-Rudolf; Bulakh, Andrei (2004). Minerals: Their Constitution and Origin. New York, NY: Cambridge University Press. ISBN 978-0-521-52958-7.
- [12] RAEVSKI, I. P., S. P. KUBRIN, S. I. RAEVSKAYA, V. V. TITOV, D. A. SARYCHEV, M. A. MALITSKAYA, I. N. ZAKHARCHENKO a S. A. PROSANDEEV. Experimental evidence of the crucial role of nonmagnetic Pb cations in the enhancement of the Néel temperature in perovskite $\text{Pb}_{1-x}\text{BaxFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$. PHYSICAL REVIEW. 2009, (80), 6. DOI: 10.1103/PhysRevB.80.024108.
- [13] Bonny V, Bonin M, Sciau P, Schenk K J and Chapuis G 1997 Solid State Commun. 102 347

- [14] IVANOV, Sergey A, Roland TELLGREN, Håkan RUNDLOF, Noel W THOMAS a Supon ANANTA. Investigation of the structure of the relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ by neutron powder diffraction. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2000, (12), 8.
- [15] Bokov V A, Mylnikova J E and Smolenskii G A 1962 *Sov. Phys. –JETP* 15 447
- [16] Pietrzak J, Maryanowska A and Leciejewicz J 1981 *Phys. Status Solidi a* 65 K79.
- [17] ROTARU, G. M., B. ROESSLI, S. N. GVASALIYA, C. MUDRY, S. G. LUSHNIKOV a T. A. SHAPLYGINA. Spin-glass state and long-range magnetic order in $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ seen via neutron scattering and muon spin rotation. *PHYSICAL REVIEW*. 2009, (79), 5. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.184430.
- [18] WebElements Periodic Table of the Elements [online]. [cit. 2016-05-19]. Dostupné z: <https://www.webelements.com/>
- [19] S. A. Ivanov, R. Tellgren, H. Rundlof, N. W. Thomas, S. Ananta, *J. Phys.: Condens. Matter* 12, 2393 (2000)
- [20] N. Lampis, P. Sciau, A. G. Lehmann, *J. Phys.: Condens. Matter* 11, 3489 (1999)

Zoznam tabuliek

TABUĽKA 1: Budenie pre meranie spektra NMR na železe ^{57}Fe	43
TABUĽKA 2: Teplotná závislosť budenia pre meranie spektra NMR na nióbe a olove	43
TABUĽKA 3: Hodnoty D_1 , počet skenov a ech po nastavení budenia.....	45

Zoznam použitých skratiek

NMR – Nuclear magnetic resonance

PFN – $\text{Pb}(\text{FeNb})_{0,5}\text{O}_3$

PBFN – $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}(\text{FeNb})_{0,5}\text{O}_3$

BFN – $\text{Ba}(\text{FeNb})_{0,5}\text{O}_3$

ME – magnetoelektrický

AF – antiferomagnetická