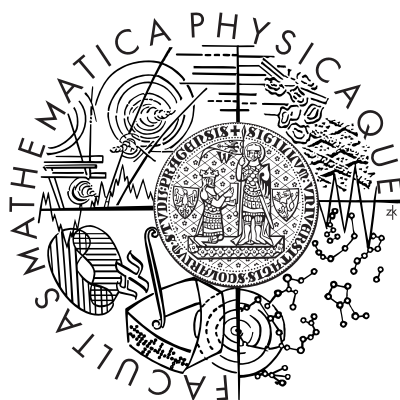


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Vít Procházka

Studium hyperjemných interakcí v GdIG metodou NMR

Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí práce: Mgr. Jaroslav Kohout Dr.

Studijní program: Fyzika kondenzovaných a makromolekulárních látek

Děkuji Mgr. Jaroslavu Kohoutovi, Dr. za odborné vedení mé diplomové práce, poskytování rad a materiálových podkladů k práci. Dále pak děkuji Doc. RNDr. Jiřímu Englichovi, DrSc., Doc. RNDr Heleně Štěpánkové, CSc. a Ing. Milošovi Pfefferovi, CSc. za podnětné připomínky.

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

V Praze dne 16. dubna 2003

Vít Procházka

Obsah

1	Úvod	5
2	Metoda pulzní NMR	6
2.1	Jev magnetické rezonance	6
2.2	Jev kvadrupólové rezonance	7
2.3	Interakce jader s elektrickým a magnetickým polem	11
2.4	Formulace Blochových rovnic	13
2.5	Pulzní řešení Blochových rovnic	14
2.6	Specifika NMR v magneticky uspořádaných látkách	19
3	GdIG	21
3.1	Krystalová struktura	21
3.2	Magnetická struktura GdIG	25
3.3	Hyperjemná pole na jádrech Fe a Gd	27
4	Experiment	32
4.1	Experimentální uspořádání	32
4.2	Kalibrace magnetu	33
4.3	Studované vzorky	34
4.4	Vliv externího magnetického pole	34
4.5	Interpretace spekter NMR	35
4.6	Rozklad spekter	38
5	Výsledky výpočtů	41
5.1	Popis minimalizační procedury	41
5.2	Test modelů a parametry hyperjemného pole na jádrech <i>Gd</i>	42
5.3	Ověření parametrů hyperjemného pole	44
6	Měřicí aparatura	46
6.1	Pulzní metoda	46
6.2	Princip	46

6.2.1	Excitace	47
6.2.2	Detekce	48
6.3	Algoritmus měření	49
6.4	Popis přístrojů a propojení	51
6.5	Popis Softwaru	52
7	Závěr	56
	Literatura	57

Název práce: **Studium hyperjemných interakcí v GdIG metodou NMR**

Autor: Vít Procházka

Katedra: Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí diplomové práce: Mgr. Jaroslav Kohout Dr.

e-mail vedoucího: `kohout@mbox.troja.mff.cuni.cz`

Abstrakt: V rámci diplomové práce byla změřena spektra NMR na vzorcích GdIG s přirozeným obsahem izotopů ^{155}Gd (14.80%) a ^{157}Gd (15.65%). V nulovém externím poli při teplotě 4.2K bylo ve spektrech NMR interpretováno 24 čar, z jejichž poloh byly určeny hodnoty gradientu elektrického pole (EFG-tenzoru) a izotropní a anizotropní složky hyperjemného magnetického pole na jádrech ^{155}Gd a ^{157}Gd . Určené parametry hyperjemného pole byly ověřeny měřením spekter NMR v externím magnetickém poli a srovnány s ab initio výpočty EFG tenzoru v [6]. V rámci této diplomové práce jsem se dále podílel na konstrukci a řízení pulzního spektrometru NMR.

Klíčová slova: GdIG, pulzní spektrometr, EFG tenzor, hyperjemné pole, NMR.

Title: **Study of hyperfine interactions in GdIG by NMR methode**

Author: Vít Procházka

Department: Department of low temperatures

Supervisor: Mgr. Jaroslav Kohout Dr.

Supervisor's e-mail address: `kohout@mbox.troja.mff.cuni.cz`

Abstract: Within this diploma work were measured NMR spectra of GdIG samples with natural abundance of isotope ^{155}Gd (14.80%) and ^{157}Gd (15.65%). In temperature 4.2K in zero magnetic field was interpreted 24 lines in NMR spectra. From these lines was evaluated Electric Field Gradient tensor (EFG-tensor) and isotropic and anisotropic parts of hyperfine magnetic field on nucleus ^{155}Gd , ^{157}Gd . Evaluated parameters of hyperfine field was confirm by measuring in nonzero external magnetic field. These parameters was also compared with ab initio calculations of EFG-tensor in [6]. Within this diploma work I was also participated on construction and controlling of spectrometer of NMR.

Keywords: GdIG, NMR, puls spektrometer, EFG tensor, hyperfine field.

Kapitola 1

Úvod

Ve středověku byly granáty využívány jako drahokamy pro jejich barvu, která je dána příměsemi transitivních kovů. Mezi tyto kovy patří například mangan, chrom, titan, ... Na počátku 20. století byla u granátů určena krystalová struktura. Studium granátů umožnilo rychlý rozvoj teorie magnetismu a zvláště důležitou roli hrály granáty pro potvrzení Neelovy teorie feromagnetismu viz. [2].

V dnešní době, kdy roste význam moderních technologií a výpočetní techniky, se také zvyšují nároky na materiály, ze kterých jsou komponenty těchto zařízení vyrobeny. K těmto materiálům patří také granáty, které se hojně využívají při konstrukci mikrovlnných zařízení, radarů a nízkofrekvenčních spektrálních analyzátorů. Dále pak jsou granáty vhodnými frekvenčními filtry v oblasti 0.4–40 GHz. Své využití našly jako bublinové a optické paměti.

Tyto materiály mají také nesporný význam pro hlubší poznání fyzikálních jevů a dějů v pevných látkách. Mohou přispět k upřesnění a prohloubení znalostí o interakcích mezi jednotlivými ionty v krystalové mřížce, jako je například výměnná interakce. Dále mohou přinést nové poznatky o atomech a struktuře elektronového obalu. Detailní znalost těchto interakcí umožní vhodně tyto materiály využívat a případně nalézt nové oblasti jejich využití.

Cílem této práce je prostudovat hyperjemné interakce v GdIG metodou pulzní jaderné magnetické a kvadrupólové rezonance, interpretovat spektra izotopů ^{155}Gd , ^{157}Gd , určit příslušné parametry hyperjemných interakcí a ověřit jejich platnost.

Kapitola 2

Metoda pulzní NMR

2.1 Jev magnetické rezonance

Vložíme-li částici s nenulovým magnetickým momentem $\vec{\mu}$ do stacionárního magnetického pole \vec{B}_0 , je energie dána hamiltoniánem H

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0. \quad (2.1)$$

Vztah (2.1) můžeme přepsat do tvaru

$$H = -\gamma\hbar\vec{J} \cdot \vec{B}_0, \quad (2.2)$$

kde γ je gyromagnetický poměr uvažované částice, \hbar je Planckova konstanta a \vec{J} je operátor momentu hybnosti.

Vztah (2.2) lze, bez újmy na obecnosti, zjednodušit tím, že uvažujeme magnetické pole orientované do směru osy z zvolené soustavy souřadné. Statické pole \vec{B}_0 má tedy tvar $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$. Zjednodušený hamiltonián má poté tvar

$$H = -\gamma\hbar J_z B_0, \quad (2.3)$$

kde J_z je operátor průmětu momentu hybnosti částice do osy z . Řešením stacionární Schredingerovy rovnice

$$H\psi = E\psi \quad (2.4)$$

jsou ekvidistantní energetické hladiny E_m , které jsou nazývány Zeemanův multiplet

$$E_m = -\gamma\hbar B_0 m. \quad (2.5)$$

Veličina m je magnetické kvantové číslo nabývající $2l + 1$ hodnot v intervalu $(-l, \dots, l)$. Přejechy mezi hladinami Zeemanova multipletu lze indukovat vysokofrekvenčním magnetickým polem \vec{B}_1 kolmým na statické pole \vec{B}_0 .

Pravděpodobnost přechodu mezi hladinami $\langle m |$ a $\langle m' |$ je úměrná kvadrátu maticového elementu poruchového hamiltoniánu H_1 ($H_1 \sim I^+ + I^-$).

$$P_{mm'} \sim |\langle m | H_1 | m' \rangle|. \quad (2.6)$$

Ve spektru se objeví příslušná spektální linie pouze pokud je splněno

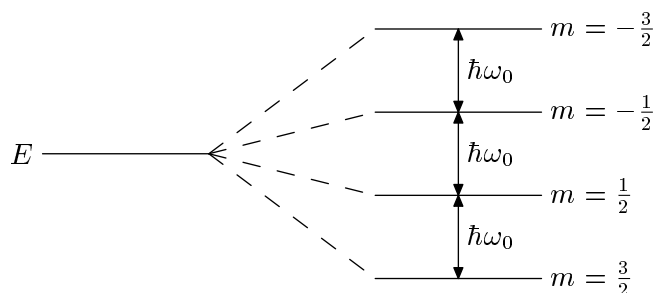
$$\langle m | H_1 | m \rangle \neq 0, \quad (2.7)$$

což nastává pro $m' = m \pm 1$. Přechody mezi jednotlivými hladinami jsou spojeny s absorbcí nebo emisí kvanta energie ΔE , viz. obr (2.1):

$$\Delta E = |\gamma| \hbar B_0 = \hbar \omega_0. \quad (2.8)$$

Ze vztahu (2.8) plyne podmínka pro frekvenci ω_0 vysokofrekvenčního pole \vec{B}_1 :

$$\omega_0 = |\gamma| |B_0|. \quad (2.9)$$



Obrázek 2.1: Zeemanův multiplet. Štěpení energetických hladin jádra se spinem $I = \frac{3}{2}$ v magnetickém poli B_0 .

Tento jev, kdy střídavým polem indukujeme přechody mezi hladinami Zeemanova multipletu, nazýváme magnetickou rezonancí. Jsou-li sledované částice atomová jádra, pak o tomto jevu mluvíme jako o nukleární magnetické rezonanci (NMR). Veličinu ω_0 nazýváme Larmorovou frekvencí.

2.2 Jev kvadrupólové rezonance

Atomové jádro je složeno z protonů a neutronů. Má tedy určitou vnitřní strukturu, a proto ho nemůžeme chápat jako bodovou částici ale jako částici s prostorově rozloženým nábojem popsaným nábojovou hustotou $\rho(\vec{r})$.

V této části budeme studovat interakci jádra s elektrickým polem. Částice s nábojovou hustotou $\rho(\vec{r})$ vložená do elektrického pole popsaného potenciálem $\varphi(\vec{r})$ má energii E danou vztahem

$$E = \int_V \varphi(\vec{r})\rho(\vec{r})dV. \quad (2.10)$$

Potenciál $\varphi(\vec{r})$ rozvineme v mocninou řadu

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi(0) + \sum_{j=1}^3 x_j V_j + \frac{1}{2!} \sum_{i \geq j=1}^3 x_i x_j V_{ij} + \dots, \quad (2.11)$$

kde V_{ij} a V_j jsou

$$V_j = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_j} \right), \quad (2.12)$$

$$V_{ij} = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_j} \right). \quad (2.13)$$

Po dosazení rovnice (2.11) do rovnice (2.10) získáme vztah

$$E = \varphi(0) \int \rho(\vec{r})dV + \sum_{j=1}^3 V_j \int x_j \rho(\vec{r})dV + \frac{1}{2!} \sum_{i \geq j=1}^3 V_{ij} \int x_i x_j \rho(\vec{r})dV + \dots. \quad (2.14)$$

První člen vyjadřuje elektrostatickou energii jádra v přiblížení bodového náboje

$$q = \int_V \rho(\vec{r})dV = Ze, \quad (2.15)$$

kde Z je počet protonů v jádře.

Druhý člen je nulový díky nulovosti dipolárního momentu jádra

$$p = \int_V \vec{r} \rho(\vec{r})dV, \quad (2.16)$$

kde $\rho(\vec{r})$ je dáno výrazem

$$\rho(\vec{r}) = e|\psi|^2. \quad (2.17)$$

Díky paritě vlnové funkce $\psi(-\vec{r}) = -\psi(\vec{r})$ je $|\psi|^2$ sudá funkce. Integrál součinu liché a sudé funkce je roven nule, a tedy platí

$$\int_V \vec{r} \rho(\vec{r})dV = 0. \quad (2.18)$$

Uvážíme-li, že kvadrupólový moment jádra Q_{ij} je dán vztahem

$$Q_{ij} = \int_V (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) \cdot \rho(r) dV, \quad (2.19)$$

(Q_{ij} je symetrický tenzor druhého řádu s nulovou stopou), můžeme třetí člen z rovnice (2.14) upravit na

$$E_{III} = \frac{1}{6} \sum_{j=1}^3 V_{jj} \int r^2 \rho(\vec{r}) dV + \frac{1}{6} \sum_{i \geq j=1}^3 V_{ij} Q_{ij}, \quad (2.20)$$

neboť platí

$$\int x_i x_j \rho dV = \frac{1}{3} (Q_{ij} + \int \delta_{ij} r^2 \rho dV). \quad (2.21)$$

První člen v (2.20) můžeme zavedením středního kvadratického poloměru jádra $\langle r^2 \rangle$

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int r^2 \rho(\vec{r}) dV}{\int \rho(\vec{r}) dV} = \frac{\int r^2 \rho(\vec{r}) dV}{Ze} \quad (2.22)$$

a užitím Poissonovy rovnice

$$\Delta \varphi = \sum_{j=1}^3 V_{jj} = \frac{\rho(0)}{\epsilon_0} = \frac{e |\psi(0)|^2}{\epsilon_0} \quad (2.23)$$

zjednodušit na tvar

$$E_I = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle, \quad (2.24)$$

kde $|\psi(0)|^2$ je pravděpodobnost výskytu elektronu v místě jádra. Tento člen, tzv. izomerní posuv, je konstantní, pokud se nezmění střední kvadratický poloměr jádra nebo elektronové okolí jádra.

Druhý člen v (2.20) popisuje interakci kvadrupólového momentu jádra s vnějším elektrickým polem. Přepíšeme-li Q_{ij} do operátorového tvaru, dostaneme hamiltonián této interakce, jak je uvedeno v [3]

$$H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{i \geq j=1}^3 V_{ij} \left[\frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I^2 \right]. \quad (2.25)$$

Vyjádříme-li hamiltonián (2.25) v soustavě souřadné spojené s hlavními osami tenzoru V_{ij} , celý výraz se zjednoduší na :

$$H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} (V_{xx}(3I_x^2 - I^2) + V_{yy}(3I_y^2 - I^2) + V_{zz}(3I_z^2 - I^2)). \quad (2.26)$$

Budeme-li navíc předpokládat, že má elektrické pole osovou symetrii, tj. $V_{xx} = V_{yy}$ a $\sum_{i=1}^3 V_{ii} = 0$, zjednoduší se hamiltonián (2.25) na rovnici

$$H_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} (3I_z^2 - I^2). \quad (2.27)$$

Vlastní hodnoty energie jsou dány vztahem

$$E_m = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} (3m^2 - I^2). \quad (2.28)$$

Přechody mezi energetickými hladinami lze indukovat střídavým magnetickým polem \vec{B}_1 . Pravděpodobnost přechodu mezi hladinami $P_{m'm}$ je úměrná kvadrátu maticového elementu hamiltoniánu H_1 .

$$P_{m'm} \sim | \langle m \pm 1 | H_1(t) | m \rangle |^2. \quad (2.29)$$

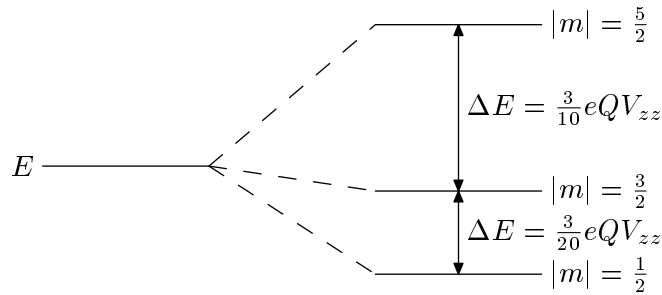
Protože $\langle m \pm 1 | H_1(t) | m \rangle \neq 0$ pouze pro $m' = m \pm 1$, jsou možné přechody pouze mezi sousedními hladinami. Rozdíl energií sousedních hladin je

$$\Delta E_{m\pm 1, m} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} 3|1 \pm 2m|. \quad (2.30)$$

Frekvence střídavého magnetického pole je tedy dána vztahem

$$\omega_{m\pm 1, m} = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} |1 \pm 2m|. \quad (2.31)$$

Jev, kdy střídavým magnetickým polem o frekvenci $\omega_{m\pm 1, m}$ budíme přechody mezi energetickými hladinami E_m , nazýváme nukleární kvadrupólová rezonance (NQR), obr. (2.2).



Obrázek 2.2: Kvadrupólové štěpení energetických hladin pro jádro se spinem $I = \frac{5}{2}$.

2.3 Interakce jader s elektrickým a magnetickým polem

Na jádro v látce může působit jak magnetické, tak elektrické pole. Obě tato pole mohou mít anizotropní charakter.

Hamiltonián interakce jádra s elektrickým a magnetickým polem má tvar

$$H = -\gamma h \sum_{i=1}^3 B_{ef,i} I_i + \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{i \geq j=1}^3 V_{ij} \left[\frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I^2 \right]. \quad (2.32)$$

Efektivní pole \vec{B}_{ef} je dáno předpisem

$$B_{ef,i} = A_0 n_i + \sum_{j=1}^3 A_{ij} n_j, \quad (2.33)$$

kde složka A_0 je izotropní část pole a A_{ij} jsou anizotropní složky efektivního magnetického pole, n_i jsou složky jednotkového vektoru ve směru magnetizace.

Pro interakci elektrického a magnetického pole s jádrem mohou nastat vzhledem k velikosti jednotlivých členů tři případy. První případ, magnetická interakce je malá oproti elektrické, potom magnetickou interakci chápeme jako malou poruchu vůči interakci elektrické, a pro výpočet vlastních energií jádra můžeme použít poruchový počet, více viz. [1]. V druhém případě je elektrická interakce malá vzhledem k interakci magnetické a dochází ke změně struktury Zeemanova multipletu a k štěpení spektra nukleární magnetické rezonance na více čar, více viz. [1]. I v tomto případě můžeme pro výpočet vlastních energií jádra užít poruchového počtu, kdy elektrická interakce je vůči magnetické interakci slabou poruchou. Třetí a poslední možnost je taková, že obě části, jak elektrická tak magnetická, jsou srovnatelné. To je případ jader gadolinia v GdIG.

Energetické hladiny jsou dány řešením stacionární Schrödingerovy rovnice

$$H\psi = E\psi. \quad (2.34)$$

Hamiltonián H vyjádříme v maticové reprezentaci v bázi vlastních stavů operátoru z -tové složky momentu hybnosti I_z

$$H_{mn} = \langle m | H | n \rangle, \quad (2.35)$$

$$H = H_m + H_e, \quad (2.36)$$

kde $|m\rangle$ jsou vlastní funkce operátoru I_z a m je jeho vlastní číslo. Hamiltonián H_m upravíme zavedením zvyšovacích a snižovacích operátorů I^+ a I^-

$$\begin{aligned} I_x &= \frac{I^+ + I^-}{2}, \\ I_y &= \frac{I^+ - I^-}{2i} \end{aligned} \quad (2.37)$$

do tvaru

$$H_m = -\gamma\hbar [(A_0 + A_{zz})I_z + A_{xz}I_x + A_{yz}I_y] = -\gamma\hbar [A_I I_z + A_{-1}I^+ + A_1I^-], \quad (2.38)$$

kde $A_I = A_0 + A_{zz}$ a $A_{\pm 1} = \frac{1}{2}(A_{xz} \pm iA_{yz})$. Jelikož platí $\langle m|I_z|m\rangle = m$ a $\langle m \pm 1|I^\pm|m\rangle = \sqrt{(I \mp 1)(I \pm m + 1)}$ má matice H_m pro případ jádra se spinem $\frac{3}{2}$ tvar (studovaného jádra Gd má právě spin $\frac{3}{2}$)

$$H_m = \begin{pmatrix} -\gamma\hbar\frac{3}{2}A_I & -\gamma\hbar\frac{\sqrt{3}}{2}A_{-1} & 0 & 0 \\ -\gamma\hbar\frac{\sqrt{3}}{2}A_1 & -\gamma\hbar\frac{1}{2}A_I & -\gamma\hbar A_{-1} & 0 \\ 0 & -\gamma\hbar A_1 & -\gamma\hbar - \frac{1}{2}A_I & -\gamma\hbar\frac{\sqrt{3}}{2}A_{-1} \\ 0 & 0 & -\gamma\hbar\frac{\sqrt{3}}{2}A_1 & -\gamma\hbar\frac{3}{2}A_I \end{pmatrix}. \quad (2.39)$$

Hamiltonián H_e má po zavedení operátorů I^+ a I^- podle vztahů (2.37) tvar

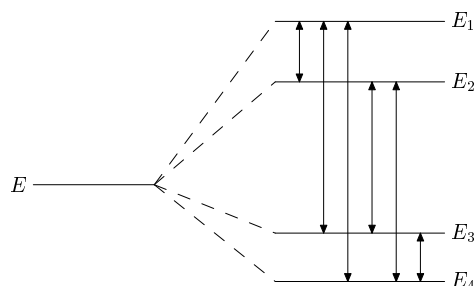
$$\begin{aligned} H_e &= \frac{eQ}{4I(2I-1)} [(3I_z^2 - I^2)V_0 + (I^+I_z + I_zI^+)V_{-1} + \\ &+ (I^-I_z + I_zI^-)V_1 + I^{+2}V_{-2} + I^{-2}V_2], \end{aligned} \quad (2.40)$$

kde

$$\begin{aligned} V_0 &= V_{zz} \\ V_{\pm 1} &= V_{xz} \pm iV_{yz} \\ V_{\pm 2} &= \frac{V_{xx} - V_{yy}}{2} \pm iV_{xy}. \end{aligned}$$

Matice kvadrupólové části interakce také pro případ jádra se spinem $\frac{3}{2}$ je

$$H_e = \begin{pmatrix} \frac{eQ}{12}3V_0 & \frac{eQ}{12}V_{-1}2\sqrt{3} & \frac{eQ}{12}V_{-2}2\sqrt{3} & 0 \\ \frac{eQ}{12}V_{+1}2\sqrt{3} & -\frac{eQ}{12}3V_0 & 0 & \frac{eQ}{12}V_{-2}2\sqrt{3} \\ \frac{eQ}{12}V_{+2}2\sqrt{3} & 0 & -\frac{eQ}{12}3V_0 & -\frac{eQ}{12}V_{-1}2\sqrt{3} \\ 0 & \frac{eQ}{12}V_{+2}2\sqrt{3} & -\frac{eQ}{12}V_{+1}2\sqrt{3} & \frac{eQ}{12}3V_0 \end{pmatrix} \quad (2.41)$$



Obrázek 2.3: Štěpení energetických hladin působením elektrické a magnetické interakce. Příklad jádra se spinem $I = \frac{3}{2}$.

Diagonalizací matice H_{mn} získáme vlastní hodnoty energií a z nich s uvážením příslušných výběrových pravidel získáme rezonanční frekvence přechodů, ke kterým může dojít. V případě, kdy je magnetická interakce srovnatelná s elektrickou žádná obecná výběrová pravidla neplatí a pro jádro se spinem $\frac{3}{2}$ pozorujeme 6 spektrálních čar, viz. obr. (2.3)

Hyperjemné pole na jádře je ovlivněno strukturou elektronového obalu příslušného iontu a mění se podle toho v jaké látce a jakými vazbami je iont vázán. Hyperjemné magnetické pole může pro různé ionty nabývat hodnot od nuly až po několik desítek tesla. Různých hodnot také nabývá ve stejné látce, ale různých krystalografických a magneticky neekvivalentních polohách.

2.4 Formulace Blochových rovnic

Klasická pohybová rovnice magnetického momentu vloženého do vnějšího magnetického pole má tvar (2.42), který je shodný s kvantově mechanickým popisem chování střední hodnoty magnetického momentu v magnetickém poli.

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma(\vec{\mu} \times \vec{B}). \quad (2.42)$$

Při studiu látek, ve kterých se samozřejmě nachází velké množství jader, je pro popis chování dané látky výhodnější zavedení jaderné magnetizace \vec{M} , která vyjadřuje celkový magnetický moment jader na jednotku objemu a je dána vztahem

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum \vec{\mu}. \quad (2.43)$$

V látce již nelze jednotlivá jádra chápat jako izolovaná, ale musíme uvažovat interakci jader s okolními ionty a mřížkou. Zde předpokládáme, že ustavení termodynamické rovnováhy má relaxační charakter. Relaxaci příčných

složek magnetizace M_x a M_y označujeme jako tzv. spin-spinovou relaxaci a zavádíme pro ni relaxační dobu T_2 . Pod pojmem spin-spinová relaxace rozumíme ustanovování rovnováhy uvnitř spinového systému. Nedochozí při ní k výměně energie jader a mřížky. Relaxaci podélné složky magnetizace M_z nazýváme spin-mřížková relaxace, zavádíme podélnou relaxační dobu T_1 a jedná se o ustanovování rovnováhy mezi spinovým systémem a mřížkou. Tyto relaxační procesy jsou popsány rovnicemi

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= -\frac{M_x}{T_2}, \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\frac{M_y}{T_2}, \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{M_z - M_0}{T_1}.\end{aligned}\tag{2.44}$$

Složením rovnic (2.42), (2.43) a (2.44) získáme fenomenologické Blochovy rovnice

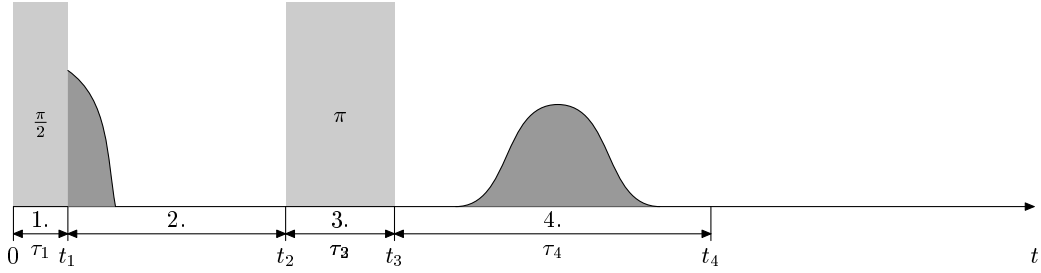
$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2}, \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2}, \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1},\end{aligned}\tag{2.45}$$

které dobře popisují chování souboru slabě interagujících jader ve vnějším magnetickém poli (např. kapaliny). Chování pevných látek popisují tyto rovnice jen přibližně a pro přesnější popis je nutné použít popis kvantově mechanický.

2.5 Pulzní řešení Blochových rovnic

Řešení rozdělíme na několik oddělených částí. Tyto části jsou znázorněny na obr. (2.4). Soustava souřadná je volena tak, aby statické magnetické pole \vec{B}_0 mělo nenulovou pouze z -ovou složku, má tedy tvar $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$.

1. V první oblasti je na vzorek aplikováno časově proměnné magnetické pole $\vec{B}_1 = (2B_1 \cos \omega t, 0, 0)$, po dobu τ_1 . Předpokládáme, že $\tau_1 \ll T_1, T_2$, čili relaxační členy můžeme pro tuto oblast zanedbat. Přejdeme-li do soustavy souřadné rotující úhlovou rychlostí ω shodnou s úhlovou rychlostí střídavého magnetického pole \vec{B}_1 a zavedeme-li označení $\omega_0 = \gamma B_0$



Obrázek 2.4: Jednotlivé části pulzního řešení.

a $\omega_1 = \gamma B_1$, mají Blochovy rovnice tvar

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= (\omega - \omega_0)M_y, \\ \frac{dM_y}{dt} &= \omega_1 M_z - (\omega - \omega_0)M_x, \\ \frac{dM_z}{dt} &= \omega_1 M_y,\end{aligned}\tag{2.46}$$

z čehož po úpravě dostaneme diferenciální rovnici

$$\frac{d^2 M_y}{dt^2} = -((\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2)M_y,\tag{2.47}$$

jejíž řešení má tvar

$$M_y = c \sin \alpha t + d \cos \alpha t,\tag{2.48}$$

kde α je zavedeno vztahem

$$\alpha^2 = (\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2.\tag{2.49}$$

Řešení pro složky M_x a M_z má tvar

$$\begin{aligned}M_x &= -\frac{\omega - \omega_0}{\alpha}(c \cos \alpha t - d \sin \alpha t) + E, \\ M_z &= \frac{\omega_1}{\alpha}(c \cos \alpha t - d \sin \alpha t) + E.\end{aligned}\tag{2.50}$$

Konstanty c , d a E určíme z počátečních podmínek. Pro čas $t = 0$ je magnetizace ve tvaru $\vec{M} = (0, 0, M_0)$. Konečná podoba řešení má potom tvar

$$\begin{aligned}M_x &= M_0 \frac{\omega - \omega_0}{\omega_1 + \omega - \omega_0} (1 - \cos \alpha t), \\ M_y &= M_0 \frac{\alpha}{\omega_1 + \omega - \omega_0} \sin \alpha t, \\ M_z &= M_0 \frac{\omega_1}{\omega_1 + \omega - \omega_0} \left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_1} + \cos \alpha t \right).\end{aligned}\tag{2.51}$$

Uvažujeme-li případ rezonance, $\omega = \omega_0$, aplikujeme-li takzvaný $\frac{\pi}{2}$ pulz, kdy $\omega_1\tau_1 = \frac{\pi}{2}$, je jaderná magnetizace stočena z původního směru v ose z do osy y .

2. Ve druhé oblasti již není aplikováno pole \vec{B}_1 , namísto toho se však uplatní relaxační členy v rovnicích (2.45). Hledáme řešení rovnic soustavy diferenciálních rovnic v rotující soustavě souřadné

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= -(\omega - \omega_0)M_y - \frac{M_x}{T_2}, \\ \frac{dM_y}{dt} &= (\omega - \omega_0)M_x - \frac{M_y}{T_2}, \\ \frac{dM_z}{dt} &= \frac{M_z - M_0}{T_1}.\end{aligned}\quad (2.52)$$

Složku M_z můžeme vypočítat přímo integrováním. Uvážíme-li počáteční podmínky $t_1 = 0$, $M_z = 0$, má řešení tvar

$$M_z = M_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right). \quad (2.53)$$

Ze zbylých dvou složek nám stačí znát průběh jejich součtu, protože detekujeme průmět příčné složky magnetizace. Přejdeme do komplexní symboliky:

$$M_{\perp} = M_x + iM_y, \quad (2.54)$$

$$\frac{dM_{\perp}}{dt} = \left(\frac{1}{T_2} + i(\omega - \omega_0)\right) M_{\perp}. \quad (2.55)$$

Řešení pro příčnou složku magnetizace má tedy tvar

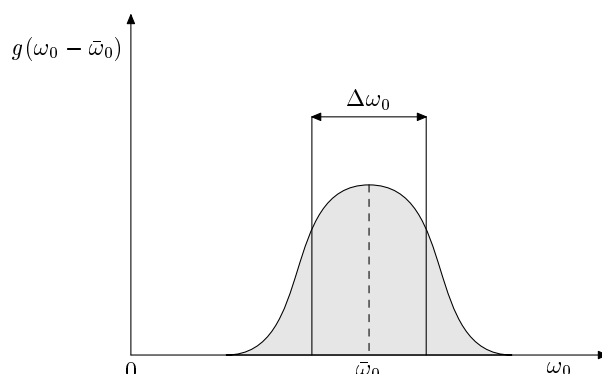
$$M_{\perp}(t) = M_{\perp}(0)e^{-\left(\frac{1}{T_2} + i(\omega - \omega_0)\right)t}. \quad (2.56)$$

Při excitaci nejsou vybuzena pouze jádra s frekvencí ω ale i jádra s frekvencí, která se od excitační frekvence mírně liší. Výraz v exponentu rovnice (2.56) upravíme zavedením střední hodnoty $\bar{\omega}_0$ rozdělovací funkce g . Rozdělovací funkce $g(\omega_0 - \bar{\omega}_0)$ udává množství jader frekvence ω_0 v jednotce objemu.

$$\frac{1}{T_2} + i(\omega - \omega_0) = \frac{1}{T_2} + i(\omega - \bar{\omega}_0 + \bar{\omega}_0 - \omega_0). \quad (2.57)$$

Odchylku od střední hodnoty rozdělovací funkce označíme jako $x = \omega_0 - \bar{\omega}_0$ a přes celou rozdělovací funkci integrujeme, abychom dostali příspěvek od každého excitovaného jádra.

$$M_{\perp}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} M_{\perp}(0)e^{-\left(\frac{1}{T_2} + i(\omega - \bar{\omega}_0 - x)\right)t} g(x) dx \quad (2.58)$$



Obrázek 2.5: Schématické znázornění rozdělovací funkce $g(\omega_0 - \bar{\omega}_0)$. Úsek značený jako $\Delta\omega_0$ je pološířka rozdělovací funkce.

Schematický průběh funkce $g(\omega_0)$ je znázorněn na obr. (2.5). Upravíme-li výraz (2.58) získáme rovnici

$$M_{\perp}(t) = M_{\perp}(0)e^{-\left(\frac{1}{T_2} + i(\omega - \bar{\omega}_0)\right)t} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ixt} g(x) dx = M_{\perp}(0)e^{-\left(\frac{1}{T_2} + i(\omega - \bar{\omega}_0)\right)t} G(t), \quad (2.59)$$

kde

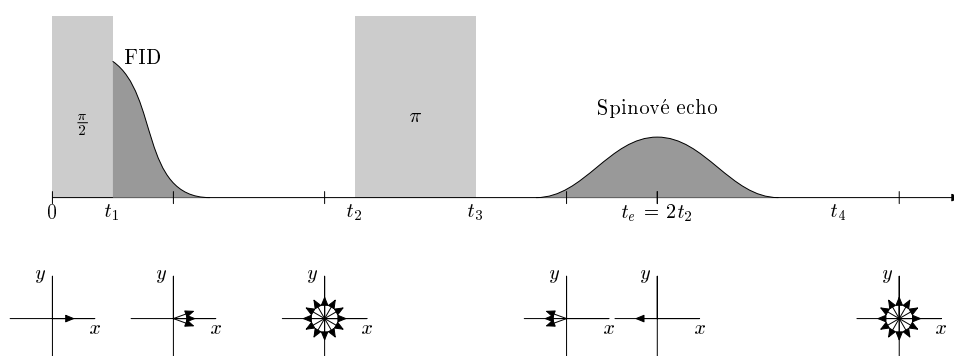
$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ixt} g(x) dx. \quad (2.60)$$

Funkce $G(t)$ je Fourierovou transformací rozdělovací funkce $g(\omega_0)$. Spektrometrem NMR detekujeme signál, který je úměrný funkci $G(t)$. Po ukončení excitačního $\frac{\pi}{2}$ pulzu dojde vlivem nehomogenity magnetického pole k rozfázování spinů a na detektoru se objeví signál, který je označován jako signál volné precese (Free Induction Decay, FID).

3. Ve třetí oblasti je opět zapnuto pole \vec{B}_1 po krátkou dobu $\tau_3 \ll T_1, T_2$. Řešení Blochových rovnic má podobný tvar jako řešení pro první oblast, pouze počáteční podmínky jsou jiné. Jestliže $\tau_3\omega_1 = \pi$, říkáme takovému pulzu π pulz. Během tohoto pulzu dojde k přetočení všech jaderných spinů o 180° kolem osy x , více v [3]. Tzv. π -pulz je nedílnou součástí pulzní série spinového echa.
4. Ve čtvrté oblasti je opět vysokofrekvenční magnetické pole nulové a řešení je obdobné jako ve druhé oblasti. Pro chování příčné složky jaderné magnetizace M_{\perp} platí vztah

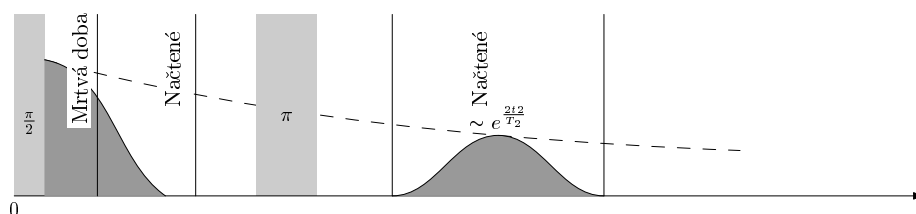
$$M_{\perp}(t) = -iM_0 e^{-\left(\frac{t}{T_2} + i(\omega - \omega_0)\right)t} \int_{-\infty}^{\infty} \exp^{-ix(t-2t_2)} g(x) dx. \quad (2.61)$$

Jaderné spiny se v čase $t_e = 2t_2$ dostanou do koherence, viz. obr.(2.6), a na detektoru se objeví signál spinového echa. Díky sérii spinového echa



Obrázek 2.6: Vznik spinového echa.

získáváme možnost detekovat signál, který ztrácíme kvůli mrtvé době přijímače po aplikaci prvního (obr. (2.7)). Nevýhodou měření signálu spinového echa je to, že detekujeme signál s menší amplitudou, což je způsobeno příčnou relaxací. $Ampl. \sim e^{-\frac{2t_2}{T_2}}$.

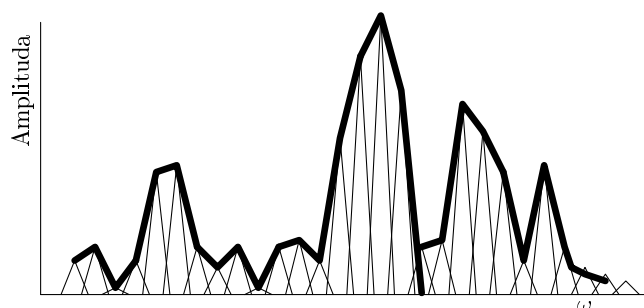


Obrázek 2.7: Mrtvá doba přijímače.

Existují pulzní série pro měření různých fyzikálních veličin s různým počtem a délkou vysokofrekvenčních pulzů, které je možno nalézt v [1], [3].

V kapalinách nebo diamagnetických pevných látkách jsou jedním excitačním pulzem excitována všechna jádra, protože šířka čar je malá a lze snadno dosáhnout toho, že platí $\Delta\omega_0 \ll \gamma B_1$. V tomto případě je rezonanční podmínka pro všechna jádra prakticky stejná.

Jiná situace je u magnetických pevných látek, které mají zpravidla spektrální čáry široké a jedním excitačním pulzem se nevybudí všechna jádra. Pro měření širokých spekter je nutno použít "scanování" přes celou oblast měřeného spektra. Měření se pak provádí tím způsobem, že se s vhodně zvoleným krokem mění excitační frekvence. Spektrum je excitováno bod po bodu a pro každý bod je provedena Fourierova transformace. Výsledné spektrum se složí jako obálka transformací v každém bodě.



Obrázek 2.8: Scanování širokého spektra bod po bodu.

2.6 Specifika NMR v magneticky uspořádaných látkách

V magneticky uspořádaných materiálech jsou oblasti s různě orientovanými magnetickými momenty, tzv. magnetické domény. Oblasti změny této orientace označujeme jako doménové stěny.

NMR spektroskopie v magneticky uspořádaných látkách, jako je například studovaný GdIG, má určitá specifika. Na jádra v látce působí tzv. efektivní magnetické pole \vec{B}_{ef} , které je složeno z několika různých příspěvků. Zpravidla nejvýznamnějším příspěvkem je hyperjemné pole \vec{B}_{hf} . Jedná se o příspěvek spinových a orbitálních momentů elektronů vlastního elektronového obalu. Další součástí efektivního magnetického pole je pole dipolární \vec{B}_{dip} , jenž vyjadřuje působení magnetických momentů okolních iontů. K celkovému efektivnímu poli \vec{B}_{ef} může také přispívat externí magnetické pole \vec{B}_0 . Efektivní magnetické pole \vec{B}_{ef} můžeme potom zapsat jako

$$\vec{B}_{ef} = \vec{B}_{hf} + \vec{B}_{dip} + \vec{B}_0. \quad (2.62)$$

Díky spontánnímu magnetickému uspořádání je v magneticky uspořádaných látkách efektivní pole \vec{B}_{ef} nenulové, i v případě, že je externí pole nulové, což umožňuje měřit NMR spektra i bez externího magnetického pole. Ze spekter pak získáváme informace o magnetickém poli na zkoumaných jádrech.

Dalším specifíkem je tzv. jev zesílení vysokofrekvenčního pole. Vlivem časově proměnných procesů magnetování vzniká v látce vysokofrekvenční složka efektivního pole. Amplituda celkového vysokofrekvenčního pole je mnohem větší než amplituda excitačního pole \vec{B}_1 . Tento jev se popisuje faktorem zesílení η

$$\eta = \frac{B_2}{B_1}, \quad (2.63)$$

kde B_2 je amplituda celkového vysokofrekvenčního pole působící na jádro a B_1 je amplituda vnějšího excitačního pole, více v [1]. Pro excitační $\frac{\pi}{2}$ -pulz platí podmínka

$$\frac{\pi}{2} = \gamma B_2 = \gamma B_1 \eta. \quad (2.64)$$

Zesilovací faktor pro domény je podle [1] dán vztahem

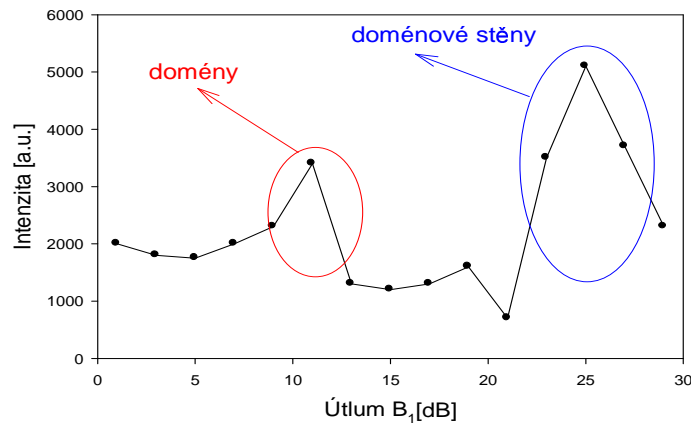
$$\eta = \frac{B_{ef}}{B_0 + B_A}, \quad (2.65)$$

kde B_A je efektivní anizotropní pole magnetizace a B_0 je vnější statické magnetické pole. Pro jádra doménových stěn je faktor zesílení dán vztahem

$$\eta = \pi c \frac{M_\alpha B_{ef}}{\delta} \cdot \frac{1}{\nu[(\Omega^2 - \omega^2) + (\frac{\beta}{\nu}\omega)^2]^{\frac{1}{2}}}, \quad (2.66)$$

kde ν a β jsou parametry doménové stěny, Ω vlastní frekvence stěny, M_α je magnetizace v sousední podmříži, δ tloušťka stěny a c konstanta určující typ stěny. Ze vztahu (2.66) je patrné, že zesilovací faktor doménových stěn je silně frekvenčně závislý.

Efekt zesílení je zpravidla různý pro jádra v doménách a v doménových stěnách, což umožňuje rozlišit signál jader v doménách nebo doménových stěnách. Podle vztahu (2.64) je pak možné volit amplitudu vysokofrekvenčního pole \vec{B}_1 tak, že jsou excitována jádra pouze v doménách nebo doménových stěnách. Zesílení bývá zpravidla větší pro jádra v doménových stěnách, viz. obr (2.9).



Obrázek 2.9: Budící podmínky jader gadolinia pro frekvenci 51.47 MHz, v grafu jsou vyznačeny oblast signálu domén a doménových stěn.

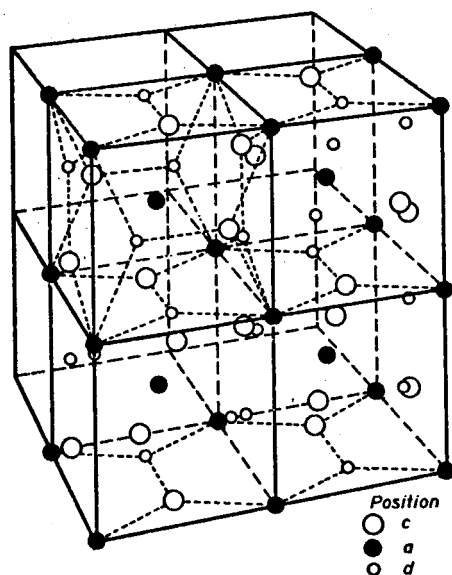
Dalším specifickým magneticky uspořádaných látek jsou krátké relaxační doby, což je způsobeno silnými interakcemi v látce.

Kapitola 3

GdIG

3.1 Krystalová struktura

Granát gadolinia GdIG se sumárním vzorcem $(Gd_3)_c[Fe_2]_a(Fe_3)_dO_{12}$ krystalizuje v kubické plošně centrované soustavě a patří do prostorové grupy $O_h^{10}(Ia\bar{3}d)$. Kationty mohou obsazovat tři různé druhy poloh. Polohy jsou vyznačeny ve vzorci závorkami $()$, $\{\}$, $[\]$. Jsou to oktaedrické a polohy, tetraedrické d polohy a dodekaedrické c polohy. Mřížková konstanta a_0 při teplotě $T = 296$ K je $a_0 = 12.4737 \pm 0.0004$ Å. V tabulce (3.1) a (3.2) jsou vypsány všechny polohy iontů v základní buňce.



Obrázek 3.1: Krystalová struktura GdIG. Převzato z [2].

c	souřadnice	souřadnice	souřadnice
1	0.473, -0.443, -0.35	-0.4, 0.193, 0.223	0.4, 0.307, 0.223
2	-0.35, 0.473, -0.443	-0.223, -0.4, -0.307	-0.1, 0.193, -0.223
3	0.15, 0.027, 0.443	0.307, 0.277, -0.1	-0.277, 0.1, -0.307
4	0.057, -0.15, -0.473	-0.1, 0.307, 0.277	-0.223, -0.1, 0.193
5	0.443, 0.15, 0.027	-0.027, -0.057, 0.35	0.193, -0.223, -0.1
6	0.027, 0.443, 0.15	-0.35, 0.027, 0.057	0.193, 0.277, 0.1
7	-0.443, -0.35, 0.473	0.35, -0.027, -0.057	0.1, 0.193, 0.277
8	-0.473, 0.057, -0.15	0.057, -0.35, 0.027	-0.4, 0.307, -0.277
9	-0.15, -0.473, 0.057	-0.057, 0.35, -0.027	-0.223, 0.4, -0.193
10	-0.473, 0.443, 0.35	0.307, -0.223, 0.1	-0.277, -0.4, 0.307
11	0.35, -0.473, 0.443	0.027, 0.057, -0.35	0.307, -0.277, -0.4
12	-0.15, -0.027, -0.443	0.1, 0.307, -0.223	-0.057, -0.15, 0.027
13	-0.057, 0.15, 0.473	-0.223, 0.1, 0.307	-0.027, 0.443, -0.35
14	-0.443, -0.15, -0.027	0.193, -0.277, 0.4	-0.35, -0.027, 0.443
15	-0.027, -0.443, -0.15	0.4, 0.193, -0.277	0.223, 0.4, 0.307
16	-0.193, -0.277, -0.1	-0.277, 0.4, 0.193	-0.307, -0.277, 0.1
17	-0.1, -0.193, -0.277	-0.027, 0.057, 0.15	0.1, -0.307, -0.277
18	0.4, -0.307, 0.277	0.15, -0.027, 0.057	0.277, 0.1, 0.193
19	0.223, -0.4, 0.193	-0.35, -0.473, -0.057	-0.193, -0.223, 0.4
20	0.277, 0.4, -0.307	-0.443, 0.35, 0.027	0.4, -0.193, -0.223
21	-0.307, 0.277, 0.4	-0.057, -0.35, -0.473	0.473, 0.443, -0.15
22	-0.307, -0.223, -0.4	-0.473, -0.057, -0.35	0.15, -0.473, -0.443
23	-0.4, -0.307, -0.223	0.057, 0.15, -0.027	-0.15, 0.473, 0.443
24	0.1, -0.193, 0.223	0.027, -0.443, 0.35	-0.443, 0.15, -0.473
25	0.277, -0.1, 0.307	0.35, 0.027, -0.443	0.443, -0.15, 0.473
26	0.223, 0.1, -0.193	0.027, -0.057, -0.15	-0.193, 0.277, -0.4
27	-0.193, 0.223, 0.1	-0.15, 0.027, -0.057	-0.473, -0.443, 0.15
28	0.443, 0.35, -0.473	0.35, 0.473, 0.057	-0.4, -0.193, 0.277
29	0.473, -0.057, 0.15	0.443, -0.35, -0.027	0.277, -0.4, -0.193
30	0.15, 0.473, -0.057	0.057, 0.35, 0.473	-0.307, 0.223, -0.1
31	-0.277, -0.1, -0.193	0.473, 0.057, 0.35	-0.1, -0.307, 0.223
32	0.193, 0.223, -0.4	0.307, 0.223, 0.4	0.223, -0.1, -0.307

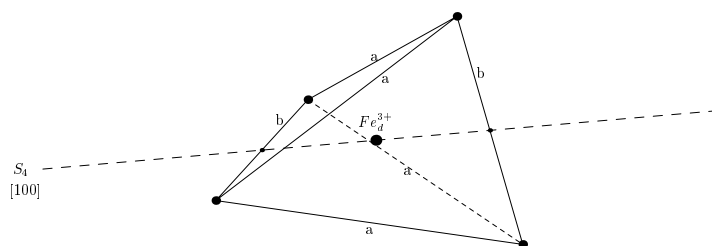
Tabulka 3.1: Polohy aniontů O^{2-} v základní buňce. Souřadnice jsou udávány jako zlomky mřížkové konstanty $a_0 = 12.4737 \pm 0.0004 \text{ \AA}$, $T = 296 \text{ K}$.

iont	Fe^{3+}	Fe^{3+}	Gd^{3+}
počet	16	24	24
	souřadnice	souřadnice	souřadnice
1	-0.5, -0.5, -0.5	-0.125, -0.5, -0.25	-0.375, -0.5, -0.25
2	-0.25, -0.25, -0.25	-0.25, -0.125, -0.5	-0.25, -0.375, -0.5
3	0, 0, 0	-0.5, -0.25, -0.125	-0.5, -0.25, -0.375
4	0.25, 0.25, 0.25	-0.375, -0.5, 0.25	0.375, -0.5, 0.25
5	-0.5, 0, 0	0.25, -0.375, -0.5	0.25, 0.375, -0.5
6	0, -0.5, 0	-0.5, 0.25, -0.375	-0.5, 0.25, 0.375
7	0, 0, -0.5	0.375, -0.5, -0.25	0.125, 0, 0.25
8	-0.25, 0.25, 0.25	-0.25, 0.375, -0.5	0.25, 0.125, 0
9	0.25, -0.25, 0.25	-0.5, -0.25, 0.375	0, 0.25, 0.125
10	0.25, 0.25, -0.25	0.125, -0.5, 0.25	-0.125, 0, -0.25
11	0, -0.5, -0.5	0.25, 0.125, -0.5	-0.25, -0.125, 0
12	-0.5, 0, -0.5	-0.5, 0.25, 0.125	0, -0.25, -0.125
13	-0.5, -0.5, 0	0.375, 0, 0.25	-0.125, -0.5, 0.25
14	0.25, -0.25, -0.25	0.25, 0.375, 0	0.25, -0.125, -0.5
15	-0.25, 0.25, -0.25	0, 0.25, 0.375	-0.5, 0.25, -0.125
16	-0.25, -0.25, 0.25	0.125, 0, -0.25	0.125, -0.5, -0.25
17		-0.25, 0.125, 0	-0.25, 0.125, -0.5
18		0, -0.25, 0.125	-0.5, -0.25, 0.125
19		-0.125, 0, 0.25	0.375, 0, -0.25
20		0.25, -0.125, 0	-0.25, 0.375, 0
21		0, 0.25, -0.125	0, -0.25, 0.375
22		-0.375, 0, -0.25	-0.375, 0, 0.25
23		-0.25, -0.375, 0	0.25, -0.375, 0
24		0, -0.25, -0.375	0, 0.25, -0.375

Tabulka 3.2: Polohy kationtů v základní buňce. Souřadnice jsou udávány jako zlomky mřížkové konstanty $a_0 = 12.4737 \pm 0.0004 \text{ \AA}$ při teplotě $T = 296 \text{ K}$.

- **Tetraedrické polohy**

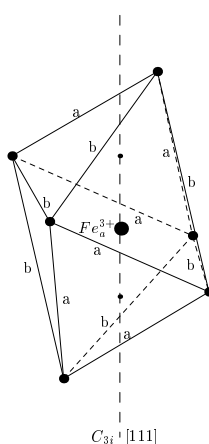
Kationt Fe^{3+} se nachází mezi čtyřmi kyslíkovými ionty, které tvoří tetraedr se čtyřčetnou lokální osou symetrie S_4 rovnoběžnou se směrem typu $[100]$, viz. obr. (3.2). V krystalu GdIG, vzhledem k obecnému směru magnetizace, existují tři magneticky neekvivalentní d polohy. Tetraedr však nemá podle [13] plnou symetrii, což znamená, že všechny hrany tetraedru nejsou stejně dlouhé. Hrany tetraedru mají dvě rozdílné délky a a b , které jsou vyznačeny v obr. (3.2).



Obrázek 3.2: Tetraedrická d -poloha kationtu Fe^{3+} , $a = 0.316$ nm, $b = 0.287$ nm

- **Oktaedrické polohy**

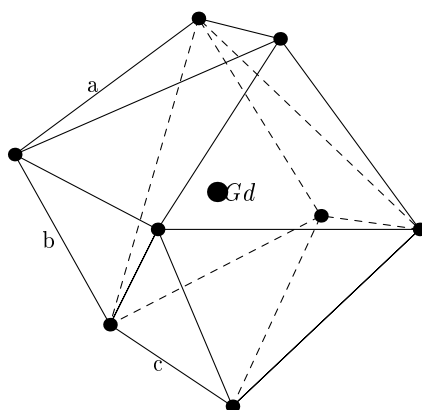
Kationt se nachází mezi šesti kyslíkovými ionty, které tvoří oktaedr, viz. obr. (3.3). Oktaedrické polohy mají trojčetnou lokální osu symetrie C_{3i} . Tato osa symetrie je rovnoběžná se směrem typu $[111]$. V krystalu vzhledem k obecnému směru magnetizace v látce existují čtyři magneticky neekvivalentní a polohy. Také oktaedr nemá podle [13] plnou symetrii. Oktaedr má hrany dvou různých délek a a b , jak je znázorněno na obr. (3.3).



Obrázek 3.3: Oktaedrická a -poloh kationtu Fe^{3+} , $a = 0.268$ nm, $b = 0.299$ nm

- **Dodekaedrické polohy**

Kationt se nachází mezi osmi kyslíkovými ionty, které tvoří dodekaedr, viz. obr. (3.4). Dodekaedrické polohy mají ortorombickou lokální symetrii. Jedna ortogonální osa je ve směru typu $[100]$ a další dvě ve směru typu $[110]$, například $[100][110] [-110]$. C -polohy se vůči obecnému směru, magnetizace dělí na šest magneticky neekvivalentních poloh. Ovšem v případě, kdy magnetizace leží v některém významném směru v krystalu je počet magneticky neekvivalentních poloh nižší. Například pro směr $[111]$ jsou v krystalu magneticky neekvivalentní polohy pouze dvě. Jak oktaedr a tetraedr, tak i dodekaedr nemá plnou symetrii a hrany mají tři různé délky a , b a c , viz. obr. (3.4).



Obrázek 3.4: Dodekaedrická c -poloh kationtu Gd^{3+} , $a = 0.268$ nm, $b = 0.287$ nm, $c = 0.296$ nm

V tabulce (3.3) jsou uvedeny počty nejbližších sousedů ve všech polohách kationtů.

Dodekaedrická p.		Oktaedrická p.		Tetraedrická p.	
Okolní ionty	Počet	Okolní ionty	Počet	Okolní ionty	Počet
O^{2-}	8	O^{2-}	6	O^{2-}	12
$Fe^{3+}(a)$	4	$Fe^{3+}(d)$	6	$Fe^{3+}(a)$	4
$Fe^{3+}(d)$	6	$Gd^{3+}(c)$	6	$Fe^{3+}(d)$	4
$Gd^{3+}(c)$	4			$Gd^{3+}(c)$	6

Tabulka 3.3: Počet nejbližších sousedů kationtů Gd^{3+} v c -poloze a kationtů Fe^{3+} v a a d -poloze.

3.2 Magnetická struktura GdIG

GdIG je magneticky uspořádaná látka a magnetické momenty v něm jsou uspořádány prostřednictvím výměnné interakce. Rovnice

$$V_s^{ij} = -2J_{ij}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (3.1)$$

popisuje výměnnou interakci spinu \vec{S}_i se spinem \vec{S}_j . V rovnici (3.1) značí \vec{S}_i , \vec{S}_j spiny interagujících iontů a J_{ij} je výměnný integrál, který se zpravidla určuje z experimentu a v případě magnetických oxidů je dán převážně supervýměnnou interakcí. Jedná se o interakci dvou magnetických iontů prostřednictvím iontu nemagnetického. V případě GdIG je tímto nemagnetickým iontem kyslík. Použijeme-li aproximaci molekulárního pole [22], můžeme vzájemné působení iontů popsat působením efektivního kvazimagnetického pole. Chování iontů tvořících magneticky uspořádanou látku pak můžeme vyšetřovat jako volné paramagnetické ionty v magnetickém poli \vec{H} , které je součtem vnějšího a výměnného pole.

$$\vec{H} = \vec{H}_{ex} + \vec{H}_s \quad (3.2)$$

Molekulární pole \vec{H}_s je úměrné magnetizaci mřížky, ve které jsou dané magnetické ionty uspořádány. Pole \vec{H} má tvar

$$\vec{H} = \vec{H}_{ex} + \lambda\vec{M}, \quad (3.3)$$

kde λ je výměnný koeficient udávající úměrnost molekulárního pole na magnetizaci mřížky.

Magnetické ionty mohou být v některých látkách uspořádány do několika podmřížek. Jsou to tzv. feromagnetika, mezi něž patří i zkoumaný *GdIG*. Na ionty v každé magnetické podmřížce působí jiné pole, a proto je situace složitější. Pro případ *GdIG* jsou magnetické podmřížky tři a rovnice popisující pole působící na magnetický iont mají podle [2] tvar

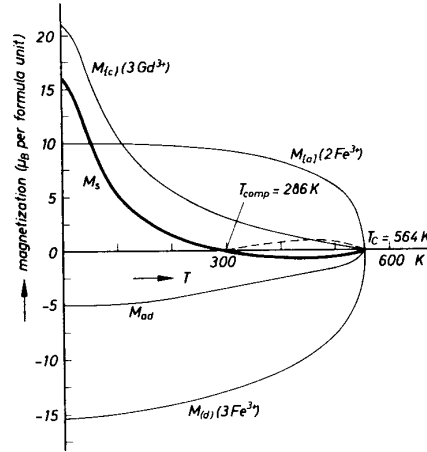
$$\begin{aligned} H_a &= H_{ex} + \lambda_{aa}M_a + \lambda_{ad}M_d + \lambda_{ac}M_c, \\ H_d &= H_{ex} + \lambda_{dd}M_d + \lambda_{da}M_a + \lambda_{dc}M_c, \\ H_c &= H_{ex} + \lambda_{cc}M_c + \lambda_{ca}M_a + \lambda_{cd}M_d, \end{aligned} \quad (3.4)$$

kde λ_{ij} ($i, j = a, d, c$) jsou výměnné koeficienty, pro které platí $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$, a M_a , M_d a M_c jsou magnetizace podmřížek. Koeficienty λ_{ij} mohou být kladné i záporné, podle toho zda je interakce feromagnetická nebo antiferomagnetická. V tab. (3.4) jsou výměnné koeficienty pro GdIG.

Podmřížky a a d jsou obsazeny kationty Fe^{3+} , které mají magnetický moment $\mu = 5\mu_B$ ($\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24} JT^{-1}$ je Bohrov magneton) a podmřížka c

T_{comp} [K]	T_C [K]	λ_{ad} [mol·cm ⁻³]	λ_{aa} [mol·cm ⁻³]	λ_{dd} [mol·cm ⁻³]	λ_{ac} [mol·cm ⁻³]	λ_{cc} [mol·cm ⁻³]	λ_{cd} [mol·cm ⁻³]
285.5	566	97.0	-65.0	-30.4	-3.44	6.00	0

Tabulka 3.4: Kompenzační bod T_{comp} , Curieova teplota T_C , výměnné koeficienty λ_{ij} ($i, j = a, d, c$).



Obrázek 3.5: Teplotní závislost magnetizace magnetických podmřížek v GdIG. Převzato z [2]

je obsazena kationty Gd^{3+} s magnetickým momentem $\mu = 7\mu_B$. Průběh teplotní závislosti magnetizace je znázorněn na obr. (3.5). Teplotní závislost magnetizace každé podmřížky je různá. Z toho plyne existence tzv. kompenzačního bodu. V tomto bodě je součet magnetizací jednotlivých podmřížek roven nule a látka v nulovém magnetickém poli má nulovou spontánní magnetizaci M_s . V GdIG tedy dochází k tomu, že spontánní magnetizace M_s celého vzorku pod teplotou kompenzačního bodu má jiný směr než v oblasti nad kompenzačním bodem.

Magnetická energie v krystalu závisí na orientaci magnetizace v krystalu a je obecně anizotropní. Hustota energie magnetokystalové anizotropie je funkcí směrových kosinů magnetizace. Rozvineme-li ji podle mocnin těchto kosinů, pro případ kdy splývají osy souřadného systému se směry [100], [010] a [001] v krystalu, jak uvádí [2], získáme rovnici

$$F_{k0} = K_1 \cdot s + K_2 \cdot p + K_3 \cdot s^2 + K_4 \cdot s \cdot p + K_5 p^2 + \dots, \quad (3.5)$$

kde s a p jsou dány předpisem

$$s = \alpha_1^2 \cdot \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \cdot \alpha_3^2 + \alpha_1^2 \cdot \alpha_3^2, \quad (3.6)$$

$$p = \alpha^2 \cdot \alpha^2 \cdot \alpha^2. \quad (3.7)$$

Veličiny α_i jsou směrové kosiny magnetizace a K_j jsou konstanty magnetokrystalové anizotropie. Pro některé látky jsou konstanty magnetokrystalové anizotropie uvedeny v tabulce (3.5). Spontánní magnetizace v GdIG je ve směru [111], ve kterém má podle (3.5) minimum magnetické energie.

Látka	teplota [K]	$K_1 \cdot 10^{-10} [\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}]$	$K_2 \cdot 10^{-10} [\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}]$
$Y_3Fe_5O_{12}$	295	-6.3	-2.3
	273	-7.8	-0.26
	77	-22.1	-2.1
	4.2	-24.8	-2.3
$Gd_3Fe_5O_{12}$	320	-4.1	-1.0
	80	-44.0	-3.5
	4.2	-241.0	-3.7
$Eu_3Fe_5O_{12}$	293	-38.0	-
	4.2	-400	-156
$Tb_3Fe_5O_{12}$	300	-8.2	-
	80	-760	-7600
	78	480	-4900

Tabulka 3.5: Konstanty magnetokrystalové anizotropie pro granáty. Hodnoty jsou převzaty z [2].

3.3 Hyperjemná pole na jádrech Fe a Gd

Největší příspěvek k efektivnímu magnetickému poli na jádrech iontů s nevykompenzovaným elektronovým spinem je dán hyperjemným magnetickým polem. K tomuto poli nejvíce přispívá Fermiho kontaktní interakce a dále pak orbitální a spinové momenty elektronů.

Volný iont Fe^{3+} se nachází ve stavu s elektronovou konfigurací $3d^5$. Základní stav má nulový orbitální moment a spinový moment $5/2$. Hyperjemné pole je tvořeno Fermiho kontaktní interakcí s $1s$, $2s$, a $3s$ elektronů polarizovaných výměnnou interakcí s nespárovanými $3d$ elektrony. Příspěvek orbitálních a spinových momentů elektronů je vzhledem k symetrii elektronového obalu nulový. Dalším faktorem ovlivňujícím hyperjemné pole na jádrech železa v GdIG je interakce s okolními ionty O^{-2} , které ovlivňují velikost hyperjemného pole na jádrech Fe především kvůli určitému podílu kovalence ve vazbách $Fe^{3+} - O^{-2}$. U této vazby dochází k transferu elektrického náboje z valenční sféry iontu O^{-2} do $4s$ a $3d$ orbitů iontu Fe^{3+} . Vliv na hyperjemné pole mají také nejbližší magnetické kationty. Mezi dvěma sousedními kationty dochází k transferu spinové hustoty prostřednictvím iontu kyslíku.

Volný iont gadolinia Gd^{3+} má elektronovou konfiguraci $4f^7 5s^2 5p^6$. Spinový moment kationtu Gd^{3+} je $7/2$ a orbitální moment je nulový. Na hyperjemné pole má největší vliv Fermiho kontaktní interakce s elektronů polarizovaných $4f$ slupka. Dále je hyperjemné pole ovlivněno, jako v případě iontů Fe^{3+} , orbitálním a spinovým momentem elektronů, kovalencí vazby s kyslíkem a transferem spinové hustoty mezi dvěma kationty. V tabulce (3.6) jsou pro srovnání, jak se může hyperjemné pole lišit v různých sloučeninách, uvedeny hodnoty hyperjemného pole na jádrech Gd v různých látkách.

Systém	$B[T]$
$GdAl_3$	-17.0
$GdRh_3$	-10.3
$GdPt_2$	18.0
$GdFe_2$	45.3
$GdMn_2$	28.5
GdN	37.0

Tabulka 3.6: Hodnoty hyperjemného pole na jádrech Gd v různých sloučeninách v nulovém magnetickém poli při teplotě $T = 4.2$ K, viz. [11].

Počet čar ve spektru GdIG se odvíjí od počtu izotopů jader, které přispívají k signálu NMR. V tabulce (3.7) jsou uvedena jádra v GdIG mající nenulový magnetický moment.

Jádro	Spin	γ [MHz/T]	Q [barn]	Přirozené zast.
^{57}Fe	1/2	1.378	0	2.119
^{155}Gd	3/2	1.313	1.27	14.80
^{157}Gd	3/2	1.723	1.35	15.65
^{17}O	5/2	5.761	0.025	0.038

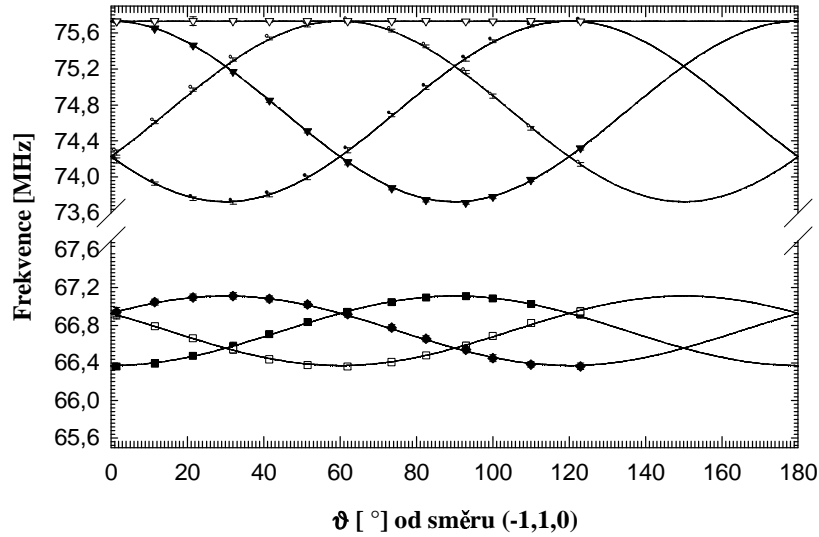
Tabulka 3.7: Vlastnosti jader s nenulovým magnetickým momentem, které jsou obsaženy v GdIG (podle www.webelements.com)

Izotop ^{57}Fe je jediným stabilním izotopem železa s nenulovým magnetickým momentem. Jádro v základním stavu má nulový kvadrupólový moment. V tabulce (3.7) je uvedena hodnota gyromagnetického poměru izotopu železa ^{57}Fe . V NMR spektru ^{57}Fe je přítomna v nulovém magnetickém poli jedna rezonanční čára od d -poloh na frekvenci přibližně 66 MHz ($B_{ef} = 48$ T) a dvě čáry a -poloh na frekvencích přibližně 74 MHz ($B_{ef} = 53$ T) a 76 MHz ($B_{ef} = 55$ T).

V [9] je uvedeno měření rezonančních frekvencí na jádrech ^{57}Fe v GdIG v závislosti na úhlu stočení magnetizace v rovině [111], viz. obr. (3.6). Závislost rezonančních frekvencí jader ^{57}Fe v GdIG na směru stočení magnetizace

v rovině [111] je dobře vysvětlena anizotropním efektivním polem. Hodnoty efektivního pole zavedeného podle vztahu (2.33) jsou

$$\begin{aligned}
 A_0^d &= 47.943 \text{ T}, \\
 A_{ij}^d &= \begin{pmatrix} -0.270 & 0 & 0 \\ 0 & -0.270 & 0 \\ 0 & 0 & 0.541 \end{pmatrix} \text{ T}, \\
 A_0^a &= 54.647 \text{ T}, \\
 A_{ij}^a &= \begin{pmatrix} 0 & -0.546 & -0.546 \\ -0.546 & 0 & -0.546 \\ -0.546 & -0.546 & 0 \end{pmatrix} \text{ T},
 \end{aligned} \tag{3.8}$$



Obrázek 3.6: Závislost rezonančních frekvencí jader ^{57}Fe v GdIG na směru stočení magnetizace v rovině [111] při teplotě $T = 4.2 \text{ K}$. Převzato z [9].

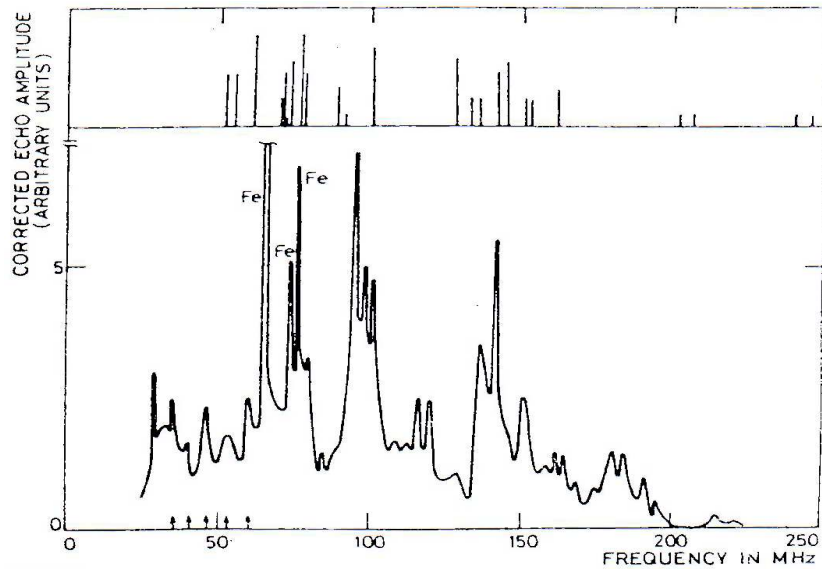
Jádro kyslíku má tři stabilní izotopy, avšak pouze izotop ^{17}O má magnetický a kvadrupólový moment, viz. tab. (3.7), ale má jen nepatrné zastoupení v přirozené izotopové směsi, a proto se při experimentech NMR, pokud není vzorek izotopově obohacen, neprojeví.

Stabilní izotopy gadolinia s nenulovým magnetickým momentem jsou uvedeny v tabulce (3.7) i s jejich jadernými gyromagnetickými poměry a kvadrupólovými momenty.

V [12] je uveřejněno pravděpodobně první měření signálu NMR na jádrech ^{155}Gd a ^{157}Gd v GdIG. Autoři měřili vzorek GdIG pulzním spektrometrem NMR při teplotě kapalného hélia. Spektrum měřili v rozsahu 35–60 MHz

a identifikovali šest širokých čar. Dále pak určili relaxační doby $T_1 = 20$ ms a $T_2 = 0.3$ ms pro jádra ^{155}Gd a ^{157}Gd . Pro jádra ^{57}Fe pak $T_1 = 20$ ms a $T_2 = 6$ ms.

D.Mahlab a N. Kaplan uveřejnili v [14] měření NMR spekter GdIG s přirozeným izotopovým zastoupením, viz. obr. (3.7). Při měření nebyl rozlišen signál ze stěn a z domén. Přiřadili některé čáry těm, o kterých je zmínka v [12]. Fitovali kvadrupólovou interakci. Stejnou shodu s experimentem dosáhli pro více různých kombinací parametrů, ale vždy v rozsahu $(6.37 \cdot 10^{21} \leq |V_{zz}| \leq 7.97 \cdot 10^{21}) \text{Vm}^{-2}$.

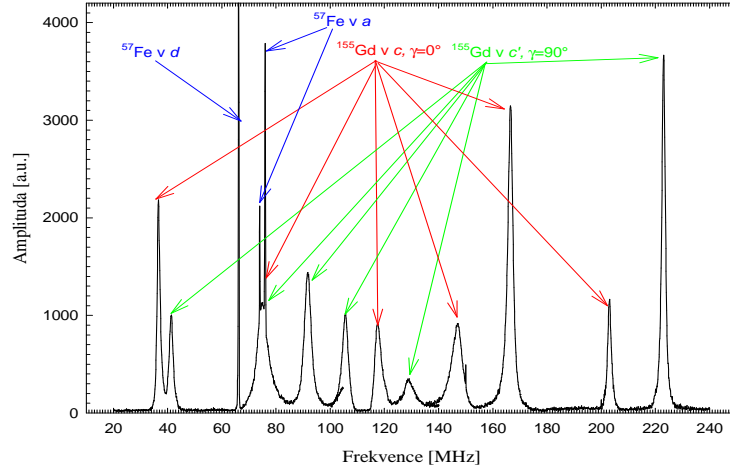


Obrázek 3.7: Spektrum ^{155}Gd a ^{157}Gd z [14] V horní části obrázku jsou vypočtené polohy čar.

V [6] je popsáno měření na polykrystalickém vzorku GdIG obohaceném izotopem ^{155}Gd na 91.6%, viz. obr. (3.8).

V celém spektru se nachází 12 čar, šest od každé magneticky neekvivalentní podmřížky. V tomto článku jsou uvedeny parametry hyperjemného magnetického pole a gradientu elektrického pole, určené z poloh rezonančních čar. Hodnoty naitovaných parametrů jsou

$$\begin{aligned}
 A_0 &= (34.47 \pm 0.04) \text{ T}, \\
 A_{xx} &= (-0.91 \pm 0.04) \text{ T}, \\
 A_{yy} &= (0.88 \pm 0.03) \text{ T}, \\
 V_{xx} &= (-0.28 \pm 0.01) \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}, \\
 V_{yy} &= (6.96 \pm 0.01) \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}.
 \end{aligned} \tag{3.9}$$



Obrázek 3.8: Spektrum NMR vzorku GdIG obohaceného izotopem ^{155}Gd měřeného při teplotě $T = 4.2\text{ K}$, v grafu jsou označeny rezonanční čáry příslušející jádrům ^{57}Fe . Čáry jader gadolonia jsou označeny a rozděleny podle toho, které magneticky neekvivalentní poloze náleží. Převzato z [6].

Ab initio výpočty [6], ve kterých není zahrnuta spin-orbitální interakce, dávají složky EFG tenzoru v soustavě souřadné spojené s hlavními osami EFG tenzoru hodnoty

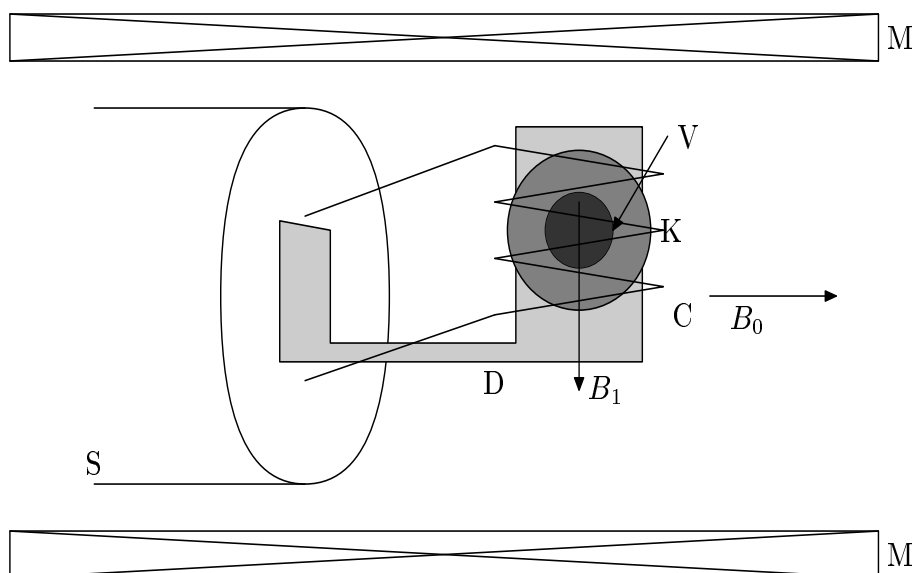
$$\begin{aligned}
 V_{xx} &= -2.26 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}, \\
 V_{yy} &= 7.77 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}, \\
 V_{zz} &= -5.51 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}.
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

Kapitola 4

Experiment

4.1 Experimentální uspořádání

Spektra NMR ^{155}Gd , ^{157}Gd a ^{57}Fe byla měřena pulzním spektrometrem NMR, upraveným pro měření magneticky uspořádaných pevných látek. Konstrukce sondy umožňovala měření pro různé orientace krystalu v externím magnetickém poli. Schéma sondy je na obr. (4.1). Supravodivý magnet byl zabudován v Dewarově transportní nádobě s kapalným héliem a umožňoval měření v magnetickém poli do $B_0 = 2\text{ T}$.



Obrázek 4.1: Schéma sondy pro měření při různých orientacích vzorku v magnetickém poli. S – hlava sondy, C – excitační a přijímací cívka, K – otočný kruh pro nastavení orientace vzorku, V – vzorek, D – držák vzorku, M – supravodivý magnet.

4.2 Kalibrace magnetu

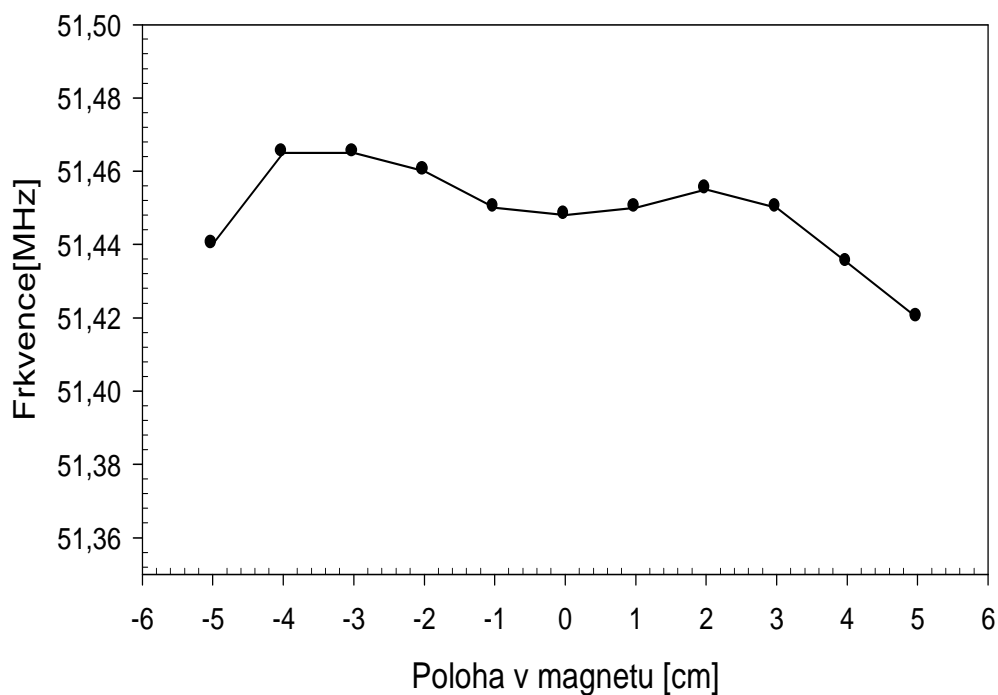
Kalibrace supravodivého magnetu byla provedena pomocí signálu jader vodíku ve vzorku pryže. Pole magnetu je přímo úměrné proudu procházejícímu magnetem podle vztahu

$$B_0 = K \cdot I, \quad (4.1)$$

kde I je proud procházející magnetem, K je hledaná konstanta.

Pole na ose magnetu není homogenní v celé délce magnetu a je tedy nutné najít oblast nejlepší homogenity pole. Byla změřena závislost rezonanční frekvence jader vodíku na poloze vzorku v magnetu. Z obr. (4.2) je patrné, že v oblasti středu magnetu je homogenita pole nejlepší.

Z měření rezonanční frekvence vodíku v pryži v závislosti na proudu byla určena konstanta K ze vztahu (4.1) $K = 0.045981 \text{ T/A}$ (gyromagnetický poměr jader vodíku je $\gamma_H = 42.577 \text{ MHz/T}$).



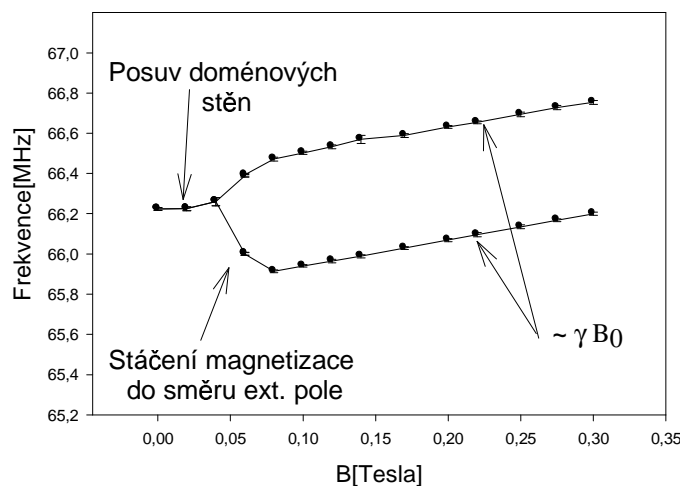
Obrázek 4.2: Závislost rezonanční frekvence jader vodíku na poloze vzorku pryže v magnetu. Magnet je v celé oblasti měření, tedy od -6 cm do 6 cm . Poloha 0 cm je ve středu magnetu.

4.3 Studované vzorky

Studován byl monokrystalický a polykrystalický vzorek GdIG s přirozeným izotopovým zastoupením. Monokrystalický vzorek měl tvar disku blízcího se elipsoidu, aby magnetizace ve vzorku byla homogenní. Průměr vzorku byl přibližně 10 mm, a tloušťka 0.5 mm. Vzorek byl připraven z flaxu $PbO/PbF_2/B_2O_3$. Složení nežádoucích příměsí z flaxu udané technologem je $Pb = 0.024\%$, $F = 0.03\%$, $Ca = 0.001\%$, $Pb = 0.002\%$. Polykrystalický vzorek připravený standartní keramickou metodou byl ve tvaru kvádrů s rozměry přibližně 20 mm, 5 mm a 3 mm.

4.4 Vliv externího magnetického pole

Působením externího magnetického pole můžeme měnit směr magnetizace ve vzorku vzhledem ke krystalografickým osám. Na obr. (4.3) je znázorněna závislost rezonanční frekvence d -poloh jader ^{57}Fe na velikosti magnetického pole aplikovaného ve směru [110], který leží v rovině vzorku. Tato závislost byla měřena při teplotě $T = 4.2$ K.



Obrázek 4.3: Závislost rezonanční frekvence d -poloh jader ^{57}Fe na velikosti magnetického pole aplikovaného ve směru [110] při teplotě $T = 4.2$ K.

V oblasti do $B_0 = 0.05$ T, kde rezonanční linie d poloh jader ^{57}Fe ještě není rozštěpena na dvě, linie dochází k posuvu doménových stěn. V oblasti $0.05 - 0.15$ T již v krystalu doménové stěny nejsou a dochází ke stáčení magnetizace ze směru [111] (směr spontánní magnetizace v nulovém externím

poli) do směru externího magnetického pole, tedy do směru [110]. V oblasti nad 0.15 T je již magnetizace stočena do směru magnetického pole. Skutečnost, že je možné stočit magnetizaci ve vzorku do zvoleného směru poměrně malým magnetickým polem, je dána malou magnetokystalovou anizotropií GdIG.

Růst rezonančních frekvencí jader ^{57}Fe v d polohách se vzrůstajícím magnetickým polem je zapříčiněno tím, že hyperjemné magnetické pole na jádrech v d polohách má stejný směr jako magnetizace ve vzorku.

Pro směr magnetizace [111] jsou všechny d -polohy jader ekvivalentní a proto ve spektru pozorujeme pouze jednu spektrální linii d -poloh. Je-li magnetizace stočena do směru [110], nacházíme v krystalu dvě magneticky neekvivalentní d -polohy. Stočením magnetizace ze směru [111] do směru [110] tedy dochází k rozštěpení původně jedné čáry na dvě, což můžeme pozorovat na obr. (4.3).

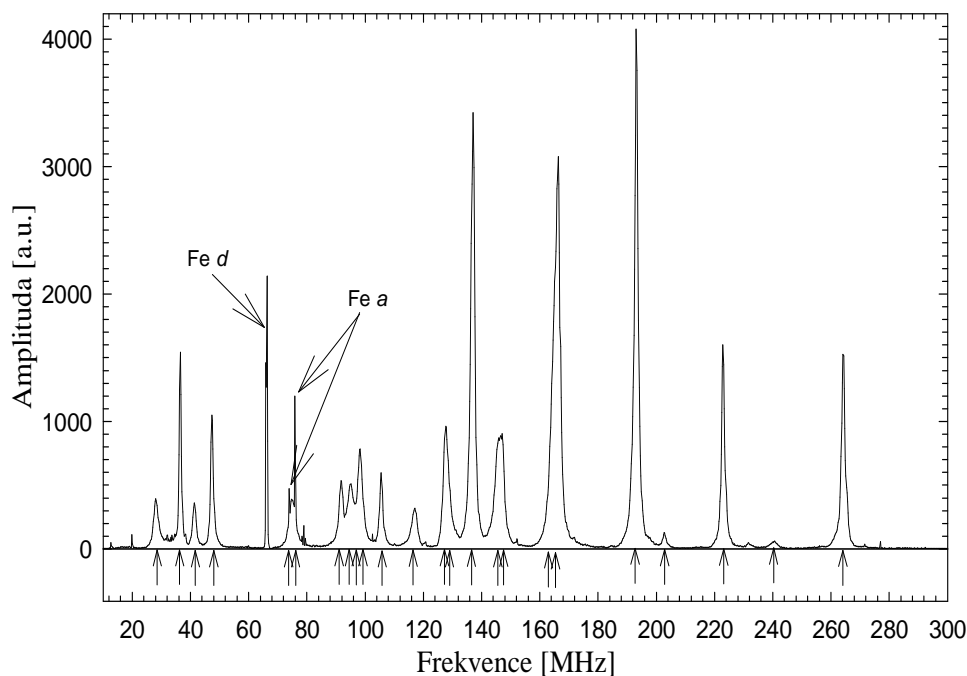
Z anizotropie poloh rezonančních čar ^{57}Fe ve spektrech NMR lze určit odchylku orientace magnetizace od směru [110], viz. obr. (3.6). V našem případě je odchylka od směru [110] asi 1.5° .

4.5 Interpretace spekter NMR

Spektrum NMR na jádrech ^{155}Gd a ^{157}Gd ve vzorku GdIG bylo měřeno v nulovém magnetickém poli při teplotě kapalného hélia $T = 4.2\text{K}$. Spontánní magnetizace je, jak již bylo uvedeno, ve směru typu (111) a jádra gadolinia se nacházejí ve dvou magneticky neekvivalentních c -polohách. V přirozené izotopické směsi gadolinia se vyskytují dva stabilní izotopy ($^{155}\text{Gd}, ^{157}\text{Gd}$) s různými jadernými gyromagnetickými poměry, viz tabulka (3.7).

Vzhledem ke srovnatelné velikosti magnetické a elektrické interakce dochází v případě jádra se spinem $I = \frac{3}{2}$ k šesti přechodům mezi energetickými hladinami, viz obr. (2.3). NMR spektrum jader Gd se tedy skládá z 24 čar (2 izotopy \times 2 mag. neekvivalentní c -polohy \times 6 přechodů). Některé čáry spektra se překrývají, viz rozklad spekter. Ve spektru pozorujeme také rezonanční frekvence jader ^{57}Fe .

Dále byl monokrystalický vzorek měřen v externím magnetickém poli při teplotě $T = 4.2\text{K}$. Pro kontrolu interpretace spekter bylo spektrum měřeno pro různá pole B_0 (0.15 T, 0.20 T a 0.40 T). Pole bylo aplikováno ve směru [110]. Pro směr magnetizace [110] nacházíme v krystalu tři magneticky neekvivalentní c -polohy, z čehož plyne, že v celém spektru je 36 čar jader ^{155}Gd a ^{157}Gd (2 izotopy \times 3 mag. neekvivalentní c -polohy \times 6 přechodů). Spektrum bylo měřeno ve frekvenčním rozsahu 45–105 MHz. Jednotlivé spektrální čáry jsou poměrně široké a některé jsou přeloženy přes sebe. Protože jednot-

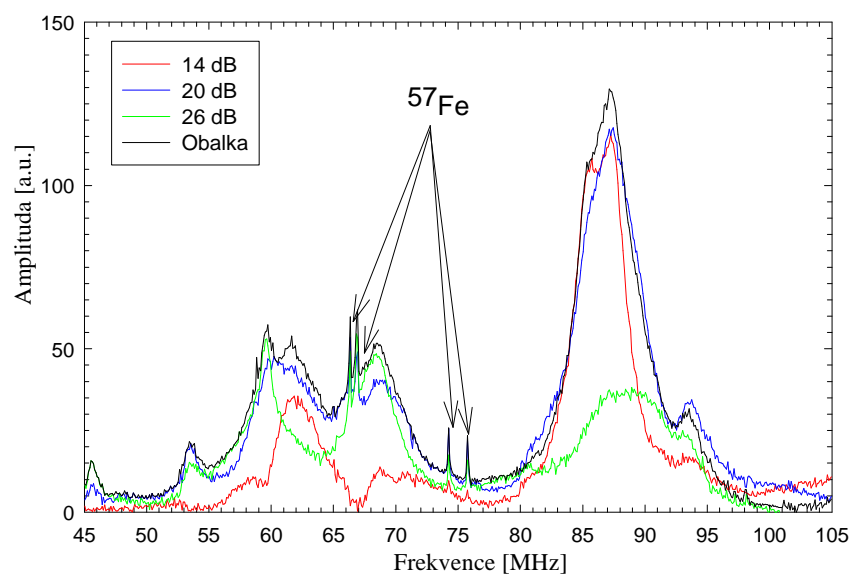


Obrázek 4.4: NMR spektrum polykrystalického neobohaceného vzorku GdIG v nulovém externím poli při teplotě $T = 4.2$ K. Šipky pod spektrem značí orientačně polohy rezonančních frekvencí.

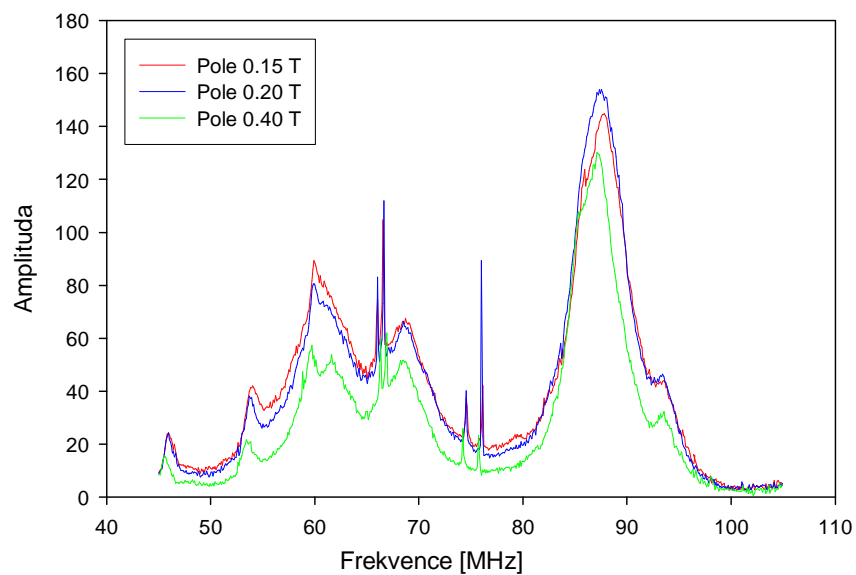
livé čáry ve spektru gadolinia mají různé optimální budící podmínky, což je způsobeno frekvenční závislostí zesilovacího faktoru, bylo nutné spektrum měřit při různých budících podmínkách, abychom dosáhli maximálního signálu v celém spektru. Výsledné spektrum je obálka ze spekter měřených při různých budících podmínkách (maximální hodnota v každém frekvenčním bodě). Na obr. (4.5) jsou vykreslena spektra (pro přehlednost jen některá) při různých budících podmínkách pro magnetické pole $B_0 = 0.4$ T.

Na obr. (4.5) nepozorujeme pouze rezonanční čáry gadolinia, ale i čáry příslušející jádrům železa, které jsou ve spektru označeny. Na obr. 4.6 jsou spektra pro externí magnetické pole 0.15 T, 0.20 T a 0.40 T.

Amplitudy čar všech spekter nejsou směrodatné, protože nebyly korigovány na citlivost použité širokopásmové sondy. Citlivost širokopásmové sondy je frekvenčně závislá.



Obrázek 4.5: NMR spektrum polykrystalického neobohaceného vzorku GdIG v magnetickém poli 0.4 T aplikovaném ve směru [110]. Ve spektru jsou označeny spektrální linie jader ^{57}Fe , $T = 4.2$ K.



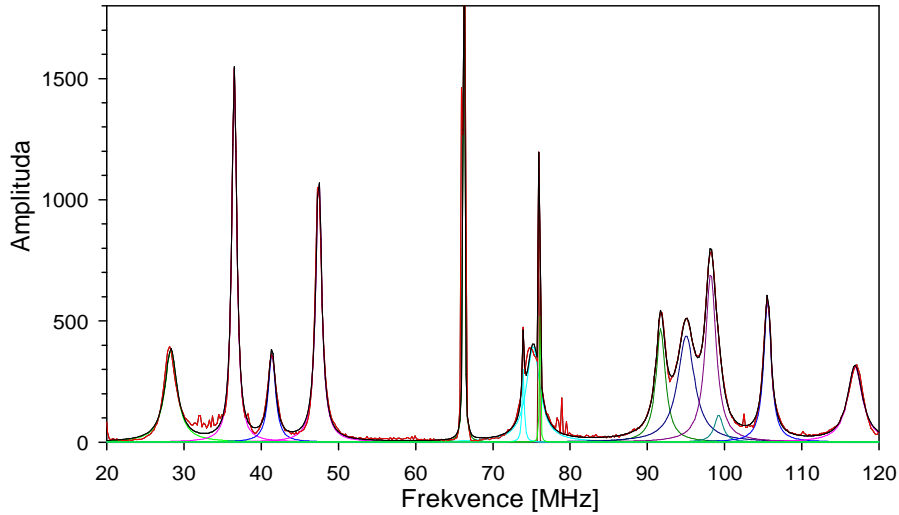
Obrázek 4.6: Spektra monokrystalického vzorku GdIG s přirozeným izotopovým zastoupením měřená v externím magnetickém poli 0.15 T, 0.20 T a 0.40 T, $T = 4.2$ K.

4.6 Rozklad spekter

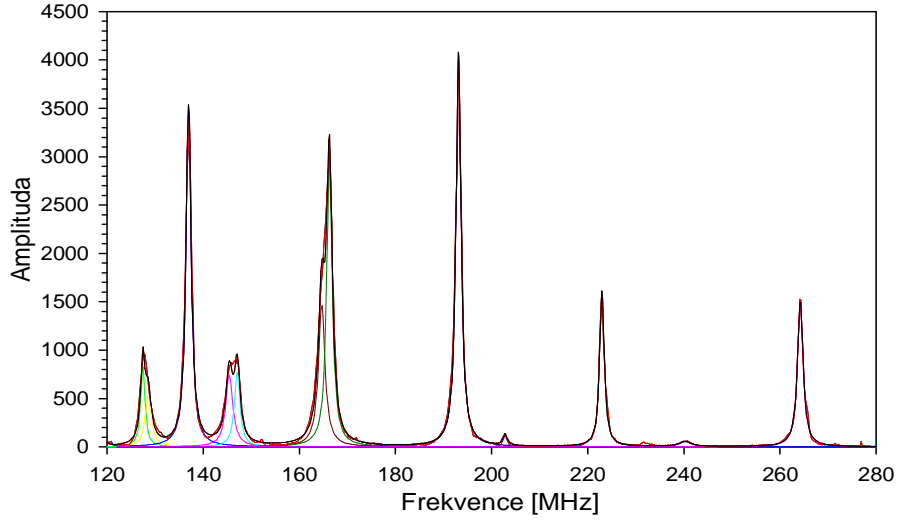
K určení polohy a pološířky rezonančních čar bylo spektrum nafitováno Lorenzovými křivkami

$$g(\omega) = \frac{A}{1 + \frac{1}{\Delta\omega^2}(\omega - \omega_0)^2}. \quad (4.2)$$

Spektrální čary byly rozděleny podle toho, kterému izotopu a magneticky neekvivalentní poloze signál náleží. Čarám spektra byly přiřazeny jednotlivé přechody mezi hladinami hamiltoniánu (2.32). Pro signál jader ^{155}Gd bylo použito přiřazení z [6] a pro jádra ^{157}Gd bylo přiřazení přepočítáno přes gyromagnetický poměr γ a kvadrupólový moment Q izotopu ^{157}Gd . Toto přiřazení je zaznamenáno v tabulkách (4.1) a (4.2), kde jsou uvedeny také polohy a pološířky spektrálních čar. Rozložené spektrum měřené v nulovém externím poli je vykresleno na obr. (4.7) a (4.8). Pro přehlednost bylo spektrum rozděleno na dvě části. Rozklad spektra měřeného v magnetickém poli je na obr. (4.9). Pro srovnání je v tabulce (4.3) je podle [6] uvedeno přiřazení čar jednotlivým magneticky neekvivalentním polohám spektra obohaceného vzorku, které bylo měřeno v nulovém externím poli za teploty kapalného hélia.



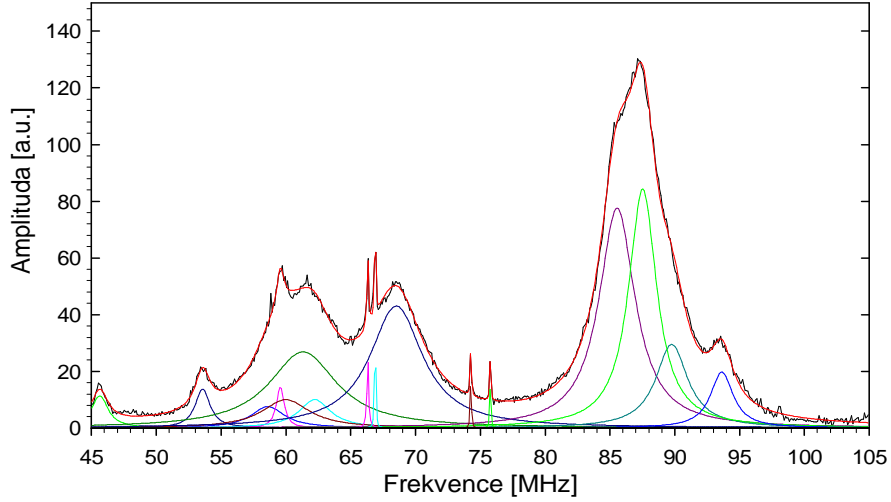
Obrázek 4.7: Rozklad NMR spektra jader ^{57}Fe , ^{155}Gd , ^{157}Gd v neobohaceném vzorku GdIG ve frekvenčním rozsahu 20 – 120 MHz. Měřeno při teplotě 4.2 K v nulovém magnetickém poli \vec{B}_0 .



Obrázek 4.8: Rozklad NMR spektra jader ^{57}Fe , ^{155}Gd , ^{157}Gd v neobohaceném vzorku GdIG ve frekvenčním rozsahu 120 – 280 MHz. Měřeno při teplotě 4.2 K v nulovém magnetickém poli \vec{B}_0 .

ω_0 [MHz]	Δ_ω [MHz]	Izotop	Poloha	Přechod	ω_0 [MHz]	Δ_ω [MHz]	Izotop	Poloha	Přechod
28,33	0,96	^{157}Gd	<i>d'</i>	3 ↔ 4	136,98	0,64	^{157}Gd	<i>d'</i>	1 ↔ 4
36,51	0,38	^{155}Gd	<i>c</i>	2 ↔ 3	145,45	0,89	^{157}Gd	<i>c</i>	2 ↔ 3
41,38	0,55	^{155}Gd	<i>d'</i>	3 ↔ 4	147,09	0,69	^{155}Gd	<i>d'</i>	2 ↔ 4
47,45	0,48	^{157}Gd	<i>c</i>	2 ↔ 3	164,67	0,83	^{157}Gd	<i>d'</i>	1 ↔ 3
75,21	1,05	^{155}Gd	<i>c</i>	2 ↔ 3	166,28	0,68	^{155}Gd	<i>c</i>	1 ↔ 3
75,92	0,02	^{155}Gd	<i>d'</i>	2 ↔ 3	193,14	0,63	^{157}Gd	<i>c</i>	1 ↔ 3
91,73	0,74	^{155}Gd	<i>c</i>	3 ↔ 4	202,82	0,48	^{155}Gd	<i>c</i>	1 ↔ 2
95,02	1,32	^{157}Gd	<i>c</i>	1 ↔ 4	222,97	0,56	^{155}Gd	<i>d'</i>	2 ↔ 3
98,21	0,82	^{157}Gd	<i>c</i>	3 ↔ 4	240,25	1,5	^{157}Gd	<i>c</i>	1 ↔ 2
99,22	0,66	^{157}Gd	<i>d'</i>	2 ↔ 3	264,22	0,69	^{157}Gd	<i>d'</i>	1 ↔ 2
105,54	0,59	^{155}Gd	<i>d'</i>	1 ↔ 4	66,24	0,06	^{57}Fe	<i>d</i>	
116,89	1,15	^{155}Gd	<i>d'</i>	2 ↔ 4	73,93	0,15	^{57}Fe	<i>a</i>	
127,47	0,54	^{157}Gd	<i>d'</i>	2 ↔ 4	76,06	0,02	^{57}Fe	<i>a</i>	
128,59	0,79	^{155}Gd	<i>c</i>	2 ↔ 4					

Tabulka 4.1: Frekvence ω_0 a pološířky Δ_ω čar spektra, měřeného v nulovém magnetickém poli na neobohaceném polykrystalickém vzorku v nulovém externím magnetickém poli při teplotě 4.2 K.



Obrázek 4.9: Rozklad NMR spektra jader ^{57}Fe , ^{155}Gd , ^{157}Gd . Měřeno při teplotě 4.2 K v magnetickém poli $B_0 = 0.4\text{ T}$.

ω_0 [MHz]	Δ_ω [MHz]	Izotop	Poloha	Přechod	ω_0 [MHz]	Δ_ω [MHz]	Izotop	Poloha	Přechod
45.64	0.78	^{155}Gd	c	$1 \leftrightarrow 4$	85.55	1.69	^{155}Gd	c	$1 \leftrightarrow 4$
53.58	0.70	^{157}Gd	c''	$2 \leftrightarrow 3$	89.77	1.50	^{155}Gd	c'	$2 \leftrightarrow 4$
58.61	1.58	^{157}Gd	c'	$3 \leftrightarrow 4$	87.53	1.31	^{157}Gd	c	$2 \leftrightarrow 3$
59.57	0.37	^{155}Gd	c'	$3 \leftrightarrow 4$	93.64	1.06	^{157}Gd	c'	$2 \leftrightarrow 4$
62.23	1.48	^{155}Gd	c	$3 \leftrightarrow 4$	66.32	0.08	^{57}Fe	d	
60.00	2.24	^{157}Gd	c''	$1 \leftrightarrow 4$	66.89	0.03	^{57}Fe	d	
61.33	3.16	^{157}Gd	c'	$3 \leftrightarrow 4$	74.27	0.03	^{57}Fe	a	
68.52	2.47	^{155}Gd	c	$2 \leftrightarrow 3$	75.78	0.03	^{57}Fe	a	

Tabulka 4.2: Frekvence ω_0 a pološířky Δ_ω čar spektra, měřeného v nulovém magnetickém poli na neobohaceném polykrystalickém vzorku v externím magnetickém poli 0.4 T při teplotě 4.2 K.

ω_0 [MHz]	Poloha	ω_0 [MHz]	Poloha
36.72	c	117.89	c'
41.30	c'	129.09	c
74.28	c	146.64	c'
76.80	c'	166.43	c
91.73	c	203.05	c
105.42	c'	223.00	c'

Tabulka 4.3: Přiřazení čar spektra magneticky neekvivalentním polohám jader ^{155}Gd podle [6]. Měřeno v nulovém magnetickém poli na obohaceném polykrystalickém vzorku v nulovém externím poli při teplotě 4.2 K.

Kapitola 5

Výsledky výpočtů

5.1 Popis minimalizační procedury

Pro fitování parametrů hyperjemného pole byl použit minimalizační program v programovacím jazyce Fortran, ve kterém byla pro minimalizaci rozdílů čtverců experimentálních a vypočtených hodnot použita procedura MINUIT.

Jednotlivé magneticky neekvivalentní krystalografické polohy jader mají hlavní osy EFG tenzoru a tenzoru hyperjemného pole totožny s lokálními osami symetrie dodekaedrických poloh v nichž se ionty gadolinia nacházejí. Proto je nutno nejdříve tento tenzor transformovat do soustavy souřadné s osou z ve směru magnetizace vzorku. Potom můžeme k výpočtu rezonančních frekvencí použít hamiltonián (2.32).

Shoda modelu s experimentem je vyjádřena sumou čtverců odchylek teoretických a experimentálních dat χ^2 .

$$\chi^2 = \frac{\sum_i^{N_{point}} \frac{(F_i - C_i)^2}{\Delta_{F_i}^2}}{N_v}, \quad (5.1)$$

kde F_i jsou experimentální polohy rezonančních čar a Δ_{F_i} jejich pološířky. C_i jsou vypočtené polohy rezonančních frekvencí z vlastních energií hamiltoniánu (2.32). Počet stupňů volnosti N_v ze vztahu (5.1) je dán rovnicí

$$N_v = N_{point} - N_{param}, \quad (5.2)$$

kde N_{point} je počet experimentálních bodů a N_{param} je počet parametrů fitu.

5.2 Test modelů a parametry hyperjemného pole na jádrech Gd

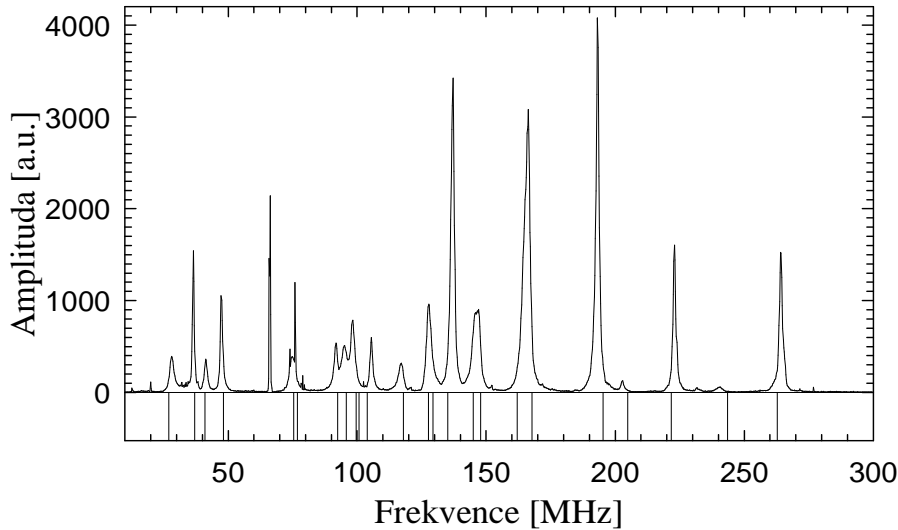
V prvním přiblížení budeme předpokládat hyperjemné magnetické pole izotropní, čili parametry A_{ij} jsou nulové a hyperjemné magnetické pole se zjednoduší na

$$B_{ef,i} = A_0 n_i. \quad (5.3)$$

Pro tento model (model 1), se třemi fitačními parametry, pro fit spektra neobohaceného polykrystalického vzorku, je $\chi^2 = 68.95$. Parametry určené tímto fitem jsou

$$\begin{aligned} A_0 &= 34.92 \text{ T}, \\ A_{xx} &= 0 \text{ T}, \\ A_{yy} &= 0 \text{ T}, \\ v_{xx} &= -0.368 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}, \\ V_{yy} &= -0.697 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Srovnání vypočtených hodnot rezonančních frekvencí s experimentálními je patrné z obr (5.1).



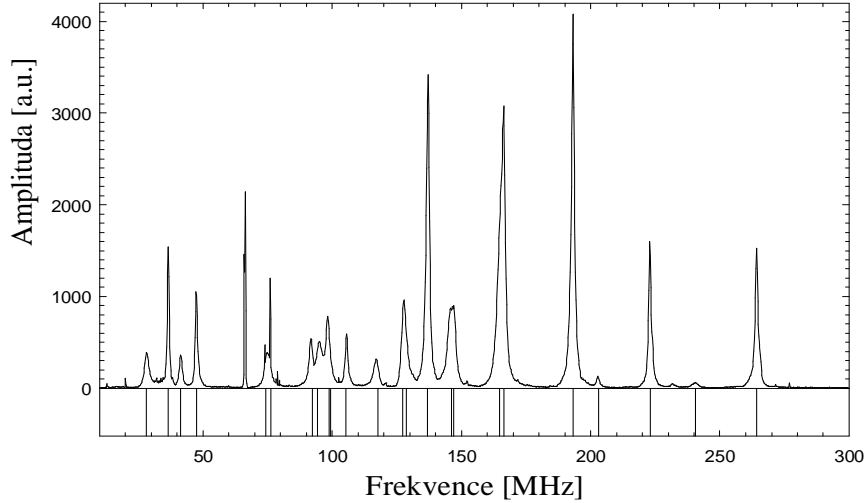
Obrázek 5.1: Spektrum polykrystalického vzorku měřené v nulovém externím poli při teplotě $T = 4.2 \text{ K}$. Pod spektrem jsou zaznačeny teoretické polohy rezonančních frekvencí jader ^{155}Gd a ^{157}Gd vypočtené modelem 1 (parametry hyperjemného pole 5.4).

V dalším modelu (modelu 2), určíme pro každou magneticky neekvivalentní polohu jedno izotropní hyperjemné pole tedy

$$\begin{aligned} B_{efc,i} &= A_0 c n_i \\ B_{efc',i} &= A_0 c' n_i \end{aligned} \quad (5.5)$$

V tomto případě, i když jsme zavedli o parametr víc, se parametr χ^2 snížil. Ze snížení χ^2 je patrné, že hyperjemné magnetické pole není izotropní, a proto zkusíme fit s uvážením anizotropie hyperjemného magnetického pole (model 3). Fit ukázal, že tento model nejlépe popisuje hyperjemné pole na jádrech *Gd*, neboť parametr χ^2 se ještě snížil, a to na $\chi^2 = 1.87$. Hyperjemné pole je tedy nejlépe popsáno parametry (5.6). Hodnoty jsou uvedeny v soustavě souřadné hlavních os EFG tenzoru.

$$\begin{aligned} A_0 &= 34.46 \text{ T}, \\ A_{xx} &= -0.82 \text{ T}, \\ A_{yy} &= 1.02 \text{ T}, \\ V_{xx} &= -0.305 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}, \\ V_{yy} &= 6.97 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}. \end{aligned} \quad (5.6)$$



Obrázek 5.2: Spektrum polykrystalického vzorku měřené v nulovém externím poli při teplotě $T = 4.2 \text{ K}$. Pod spektrem jsou zaznačeny teoretické polohy rezonančních frekvencí jader ^{155}Gd a ^{157}Gd vypočtené modelem 1 (parametry hyperjemného pole 5.6).

5.3 Ověření parametrů hyperjemného pole

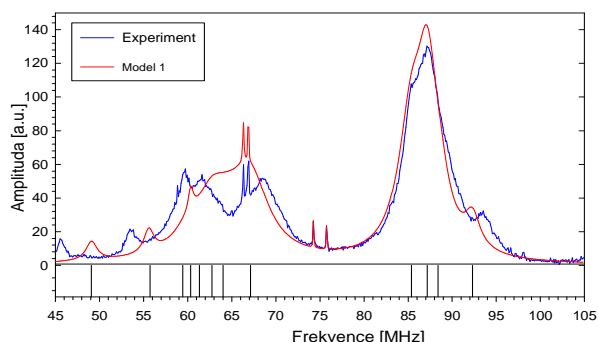
Správnost parametrů hyperjemného pole nyní ověříme na spektrech v externím magnetickém poli s magnetizací stočenou do směru (110). Z hodnot parametrů hyperjemného pole (5.4) a (5.6) vypočítáme frekvence 36 rezonančních čar spektra NMR, viz tab. (5.1). Vypočtené hodnoty porovnáme s experimentem, viz. obr (5.3) a (5.4).

Izotop	ω [MHz]	poloha	Izotop	ω [MHz]	poloha
^{155}Gd	28,83	c'	^{155}Gd	122,10	c'
^{157}Gd	31,39	c'	^{155}Gd	130,63	c
^{155}Gd	41,41	c''	^{157}Gd	147,21	c
^{155}Gd	47,01	c''	^{155}Gd	148,58	c
^{157}Gd	54,59	c''	^{155}Gd	149,33	c''
^{155}Gd	59,95	c'	^{157}Gd	153,71	c'
^{157}Gd	60,23	c	^{155}Gd	154,93	c''
^{157}Gd	61,37	c''	^{157}Gd	169,95	c
^{157}Gd	61,72	c'	^{157}Gd	172,22	c''
^{155}Gd	62,35	c	^{157}Gd	179,00	c''
^{155}Gd	68,28	c	^{155}Gd	182,05	c'
^{155}Gd	86,23	c	^{155}Gd	196,34	c''
^{157}Gd	86,99	c	^{155}Gd	210,89	c'
^{155}Gd	88,78	c'	^{157}Gd	215,43	c'
^{157}Gd	93,11	c'	^{155}Gd	216,85	c''
^{155}Gd	107,92	c''	^{157}Gd	233,59	c''
^{157}Gd	109,72	c	^{157}Gd	246,82	c'
^{157}Gd	117,63	c''	^{157}Gd	256,94	c

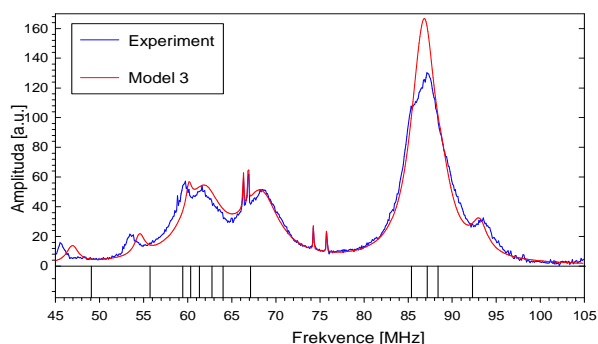
Tabulka 5.1: Teoretické polohy NMR spektra izotopů ^{155}Gd a ^{157}Gd v magnetickém poli 0.4 T aplikovaném ve směru typu [110]. Pro výpočet byly použity parametry hyperjemného pole (5.6). Izotop, poloha – označení izotopu a magneticky neekvivalentní c polohy jader Gd , které daná frekvence náleží.

Z obr. (5.3) a (5.4) je patrné, že model s pěti parametry, který započítává anizotropii hyperjemného magnetického pole, se shoduje lépe se spektrem NMR na jádrech Gd v externím magnetickém poli $B_0 = 0.4$ T než model předpokládající izotropní magnetické pole. Avšak zvláště u první změřené čáry je odchylka od skutečnosti poměrně veliká. Polohy rezonančních čar jsou silně závislé na směru magnetizace ve vzorku a při slabé odchylce od směru [110] se mohou některé čáry výrazně posunout. Hodnoty parametrů hyperjemného pole na jádrech Gd jsou pro jednotlivé modely shrnuty v tabulce (5.2).

Srovnáme-li EFG tenzor určený ab initio výpočty (3.10) s EFG tenzorem určeným z experimentu, vidíme, že k přibližné shodě došlo pouze u složky V_{yy} . Neshoda experimentu a ab initio výpočtů je zřejmě způsobena tím, že do ab initio výpočtů nebyla zahrnuta spin orbitální interakce.



Obrázek 5.3: Změřené spektrum a spektrum vypočítané podle modelu 1. Externí magnetické pole bylo aplikováno ve směru [110], $B_0 = 0.4$ T, $T = 4.2$ K. Polohy spektrálních čar vypočtené za předpokladu izotropního hyperjemného magnetického pole jsou značeny svislými čarami pod spektrem.



Obrázek 5.4: Změřené spektrum a spektrum vypočítané podle modelu 3. Externí magnetické pole bylo aplikováno ve směru [110], $B_0 = 0.4$ T, $T = 4.2$ K. Polohy spektrálních čar vypočtené za předpokladu anizotropního hyperjemného magnetického pole jsou značeny svislými čarami pod spektrem.

	MODEL 1				MODEL 2				MODEL 3			
	obohacený v.		neoboh. v.		obohacený v.		neoboh. v.		obohacený v.		neoboh. v.	
	hodnota	chyba	hodnota	chyba	hodnota	chyba	hodnota	chyba	hodnota	chyba	hodnota	chyba
A_{01} [T]	34.92	0.02	34.77	0.02	34.06	0.03	33.92	0.02	34.513	0.01	34.46	0.03
A_{xx} [T]	0	pevné	0	pevné	0	pevné	0	pevné	-0.798	0.005	-0.82	0.01
A_{yy} [T]	0	pevné	0	pevné	0	pevné	0	pevné	0.996	0.007	1.02	0.004
$V_{xx} \cdot Vm^{-2}$ [Vm ⁻²]	-0.422	0.001	-0.368	0.002	-0.338	0.003	-0.328	0.001	-0.304	0.004	-0.305	0.007
$V_{yy} \cdot Vm^{-2}$ [Vm ⁻²]	6.99	0.01	0.697	0.01	6.967	0.008	6.979	0.001	6.963	0.003	6.97	0.01
A_{02} [T]	-	-	-	-	35.11	0.0133	35.02	0.02	-	-	-	-
χ^2	33.26		68.95		5.27		13.88		0.53		1.87	

Tabulka 5.2: Hodnoty parametrů hyperjemného pole na jádrech Gd určené fitací spekter obohaceného a neobohaceného vzorku měřeného v nulovém magnetickém poli při teplotě 4.2 K. Chyby určené minimalizační procedurou. Označení pevné znamená, že hodnota nebyla během fitu měněna.

Kapitola 6

Měřicí aparatura

6.1 Pulzní metoda

Pulzní metoda měření spekter NMR a NQR je založena na faktu, že excitační střídavé magnetické pole \vec{B}_1 je aplikováno pouze po krátkou dobu a detekce signálu probíhá v době, kdy je excitační pole vypnuto. Podmínky buzení NMR v měřených vzorcích (ferimagnetika) byly řádově jednotky μs pro délky radioimpulzů a stovky wattů vysokofrekvenčního výkonu. Detekujeme-li signál v době, kdy je vysokofrekvenční pole vypnuto, odpadají nám problémy s průnikem excitačního pole do detekovaného signálu. Vzhledem k tomu, že relaxační procesy v látce jsou velice rychlé a amplituda detekovaného signálu je poměrně malá, jsou na použité přístroje kladeny velké nároky co do rychlosti a přesnosti jejich práce.

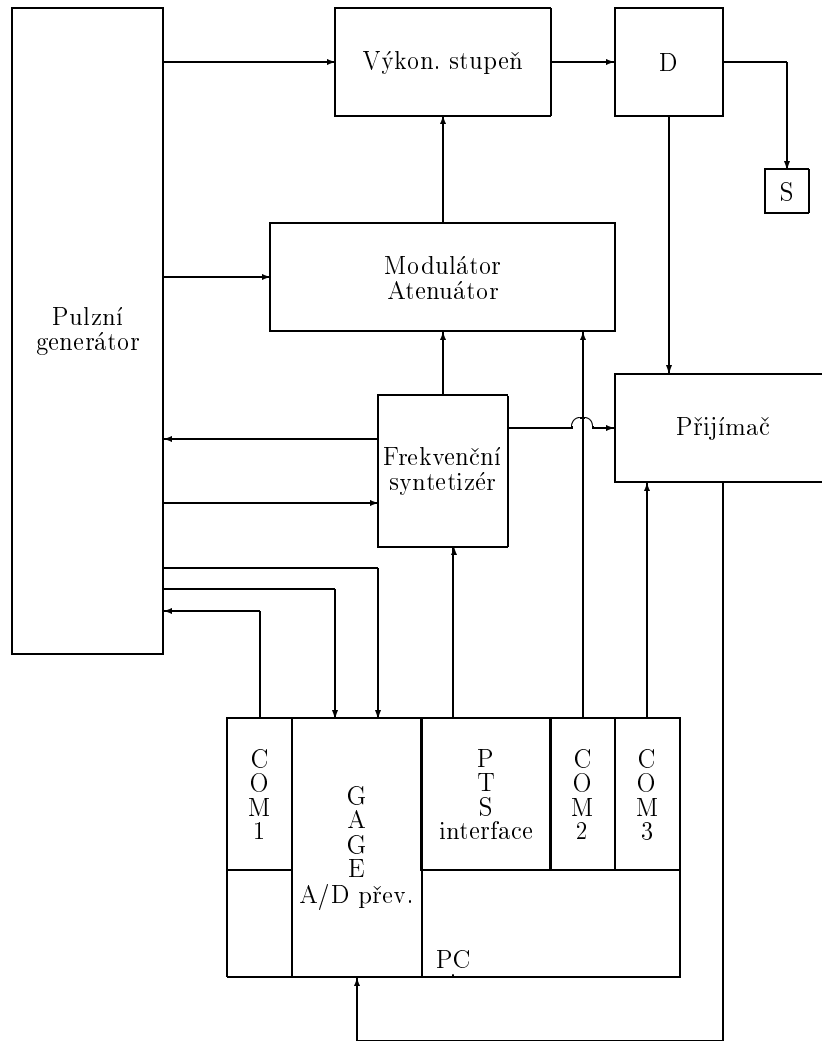
Požadavky na parametry pulzních spektrometrů se liší podle oblasti použití. Pro chemické a biologické analýzy látek je nutná vysoká rozlišovací schopnost v užší frekvenční oblasti a vysoká homogenita externího magnetického pole. Pro měření pevných látek je pak důležitá možnost velmi rychlých měření, neboť relaxační procesy v pevných látkách jsou velice rychlé.

6.2 Princip

Pro excitaci vzorku se používá vysokofrekvenční magnetické pole zapnuté po krátkou dobu. Jedná se řádově o mikrosekundy. Výkon těchto excitačních pulzů se pohybuje ve stovkách wattů a jejich úroveň dosahuje až stovek voltů na impedanci 50Ω . Generace těchto excitačních pulzů je výsledkem součinnosti několika přístrojů.

Celé měření pulzním spektrometrem je díky spojení systému "on line" automatizováno a řízeno osobním počítačem. Celou činnost spektrometru

rozdělíme na dvě hlavní části, na část excitační a detekční. Excitační část zahrnuje generaci vysokofrekvenčního excitačního pulzu a nastavení všech přístrojů před detekcí. Detekční část zahrnuje detekci a zpracování signálu.

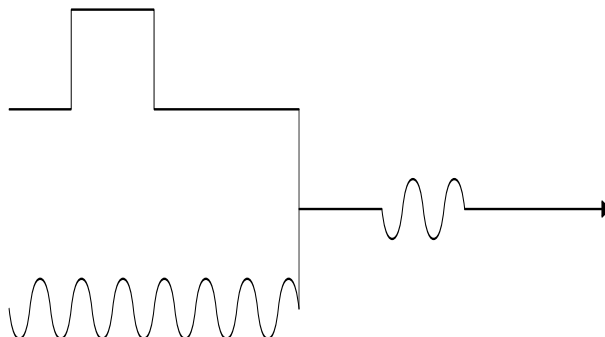


Obrázek 6.1: Blokové schéma pulzního spektrometru. D - ochranný obvod, S - sonda.

6.2.1 Excitace

Vysokofrekvenční pulz je tvořen v modulátoru smíšením kontinuálního vysokofrekvenčního signálu generovaného přesným frekvenčním syntetizérem (v schématu označen jako PTS) a TTL signálu z pulzního generátoru (v schématu označen jako Harry). Úroveň obou směřovaných signálů je několik voltů.

Tento vysokofrekvenční pulz o několika voltech však nemá dostatečný výkon,



Obrázek 6.2: Směšování TTL a kontinuálního vf. signálu.

aby jádra ve vzorku dostatečně vybudil, proto je dále zesilován. Na potřebném zesílení se podílí dva prvky, atenuátor a výkonový stupeň.

Atenuátor je zařízení s proměnným útlumem a výkonový stupeň je širokopásmový frekvenční zesilovač s konstantním zesílením, který je schopen po krátkou dobu dávat výkon až několik set wattů. Signál je tedy atenuátorem utlumen tak, aby po zesílení měl požadovaný výkon. Vysokofrekvenční pulz je přiváděn přes ochranný obvod na excitační cívku sondy, která je zpravidla zapojena jako paralelní rezonanční obvod.

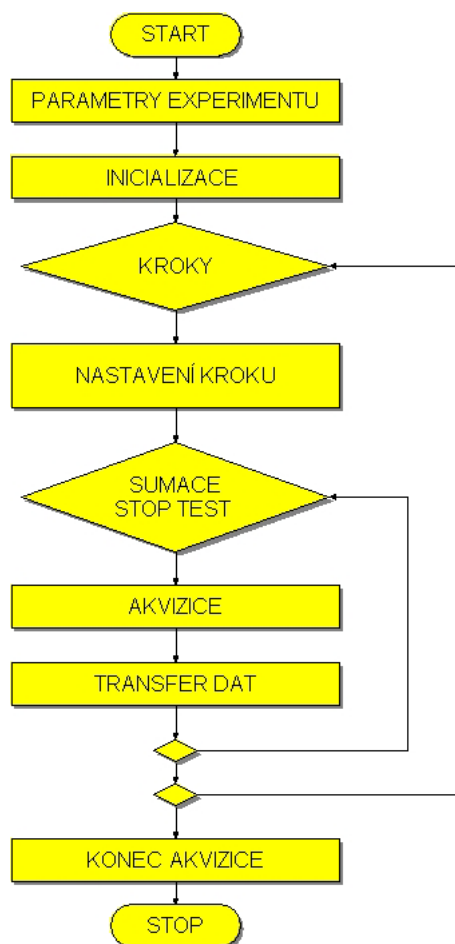
6.2.2 Detekce

Sondy pulzních spektrometrů jsou zpravidla konstruovány tak, aby jedna cívka sloužila k excitaci i detekci signálu. Je nutné zajistit, aby se silné excitační pulzy nedostávaly k citlivým detekčním přístrojům. Toho je docíleno ochranným obvodem, který excitační pulzy propouští pouze do rezonančního obvodu sondy. Po doznění excitačního pulzu vzniká v rezonančním obvodu sondy signál o amplitudě řádově jednotek μV , který je přiváděn pouze do větve vedoucí k detekčním zařízením.

Tento signál je zesílen širokopásmovým nízkošumovým zesilovačem a veden do přijímače. V přijímači je směšován s frekvencí o 2 MHz vyšší a výstupem je signál nesoucí veškerou informaci jako původní vysokofrekvenční signál, avšak na rozdílové frekvenci 2 MHz. Signál na frekvenci 2 MHz je zesílen úzkopásmovým zesilovačem na úroveň několika voltů a detekován rychlým A/D převodníkem.

6.3 Algoritmus měření

Na obr. (6.3) je znázorněn algoritmus jednoho měření. Jedná se o posloupnost úkonů, které se během jednoho měření musí provést.



Obrázek 6.3: Schéma algoritmu měření.

1. Start

Spouštění měření se provádí z formuláře obslužného programu (tlačítko **Run**).

2. Parametry experimentu

Z aktuálně vybraného souboru s příponou `.sri` jsou načteny parametry měření, které se má provádět.

3. Inicializace

Před začátkem každého měření se musí všechny přístroje inicializovat

tak, aby je bylo možné dále podle potřeby nastavovat a řídit. Nejdříve se inicializuje seriový port COM1, přes který se do pulzního generátoru naprogramuje sekvence příkazů aktuálních pro spouštěné měření. Data zasláná na seriový port COM2 nastaví zesílení přijímače, obdobně seriový port COM3 nastaví útlum atenuátoru. Pomocí karty iteface PTS se nastaví excitační a tzv. referenční frekvence, která se od excitační liší o rozdílovou frekvenci (v našem případě je rozdílová frekvence 2 MHz. Inicializuje se A/D převodník a nastavují se jeho parametry jako například použití externích hodin pro synchronizaci, počet bodů načtených po trigrovacím signálu, použitý rozsah atd. Nakonec je alokováno dostatek paměti pro přenos načtených dat z převodníku do paměti počítače a následné zapsání do souboru.

4. Kroky

Cyklus pro provedení požadovaného počtu kroků.

5. Nastavení kroku

V tomto kroku se podle typu měření nastavuje veličina charakteristická pro dané měření. Pro měření budících podmínek měníme útlum atenuátoru, pro měření doby T_1 opakovací dobu, pro měření doby T_2 měníme odstup $\frac{\pi}{2}$ a π , frekvenční krok...

6. Sumace, Stop test

Cyklus řídicí počet středování a kontrolující předčasné ukončení měření.

7. Akvizice

Spustí se čekání A/D převodníku na trigrovací signál, po němž se načte do paměti karty zvolený počet bodů. Dá se pulznímu generátoru povel pro spuštění posloupnosti pulzu pro změření jedné akvizice z celkového počtu středování.

8. Transfer dat

Po načtení dat je A/D převodník přepnut z režimu čekání na trigrovací signál do režimu umožňující přenos dat. Načtená data jsou z mezipaměti A/D převodníku přenesena do paměti počítače a následně zapsána do souboru na pevný disk počítače.

9. Konec akvizice

Uvolní se alokovaná paměť a uzavřou se komunikační porty, aby byla sestava schopna provést další měření.

6.4 Popis přístrojů a propojení

Pro správnou činnost spektrometru NMR je nezbytně nutné jednotlivé přístroje synchronizovat. Časové intervaly a frekvence jsou pro všechny přístroje odvozeny od nejpřesnějších a nejstabilnějších hodin frekvenčního syntetizéru, takže celý spektrometr NMR je tzv. koherentní. Synchronizační frekvence 10 MHz je z frekvenčního syntetizéru přiváděna na vstup externích hodin pulzního generátoru. A/D převodník je synchronizován frekvencí 80 MHz, ta je vedena z frekvenčního syntetizéru na vstup externích hodin. Od této frekvence se odvíjí vzorkovací frekvence. Časový odstup dvou vzorků je dán převrácenou hodnotou synchronizační frekvence A/D převodníku.

Sběr dat probíhá ihned po zaznamenání trigrovacího pulzu generovaného pulzním generátorem. Proces je spínán doběžnou hranou TTL pulzu.

1. PC

V sestavě je použit osobní počítač Pentium 300, 128 MB paměti RAM. Pro řízení jednotlivých částí je využito tří sériových portů RS 232. Na základní desce musí být PCI sběrnice pro počítačovou kartu A/D převodníku a ISA sběrnice pro kartu interface PTS.

2. Pulzní generátor

Generátor TTL pulzů HARRIS RTX-2000 je přístroj s velmi rychlým procesorem, programovatelným v jazyce FORTH. Pracovní frekvence tohoto procesoru je 10 MHz.

3. Frekvenční syntetizér

Rozsah generované frekvence je 1 MHz – 499.999 999 9 MHz s krokem 0.1 Hz. Možné je také měnit fázi od 0° do 360° s krokem 1.8° pro frekvenční rozsah 1–250 MHz a s krokem 3.6° pro frekvenční rozsah 250–250 MHz.

4. Karta interface PTS

ISA karta do počítače je určena pro nastavování hodnot generovaných frekvencí

5. Modulátor, atenuátor

Na vstupu modulátoru je TTL pulz z pulzního generátoru o přibližně 3 V a vysokofrekvenční signál cca 1 V efektivního napětí. Na výstupu z modulátoru je vysokofrekvenční pulz délky vstupních TTL pulzu a frekvenci vstupního vysokofrekvenčního signálu. Výstup z modulátoru má uroveň 1 V. Tento signál je dále utlumován atenuátorem, který umožňuje útlum v rozsahu 0–63 dB s krokem 1 dB s offsetem 1.5 dB s krokem 0.1 dB.

Útlum atenuátoru je nastavován pomocí COM2 ve formě šestibitového a čtyřbitového slova.

6. Přijímač

Přijímač se skládá ze tří součástí - předzesilovače, směšovače a zesilovače. Předzesilovač má zesílení 30 dB, šum 1.0 dB. Směšovač má útlum 7 dB. Úzkopásmový zesilovač pracuje se ziskem až 80 dB. Celkový zisk je až 103 dB.

7. Analogově digitální převodník GAGE

Gage CompuScope12100 je 12 bitový převodník umožňující pracovat jak ve stejnosměrném, tak i střídavém režimu (AC/DC). A/D převodník je umístěn v PCI sběrnici. Další parametry jsou: 1 Ms mezipaměť, maximální vzorkovací rychlost 100 Ms/s, vstup 100 mV, 200 mV, 500 mV, 1V, 2V, 5V, externí hodiny 10–100 MHz

8. Výkonový stupeň

Výkonový stupeň zesiluje se ziskem 80 dB. Je použit typ AMT 3305, pracující v pásmu 3–300 MHz s vysokofrekvenčním výkonem 300 W. Alternativně lze použít zesilovač pracující v pásmu do 500 MHz.

6.5 Popis Softwaru

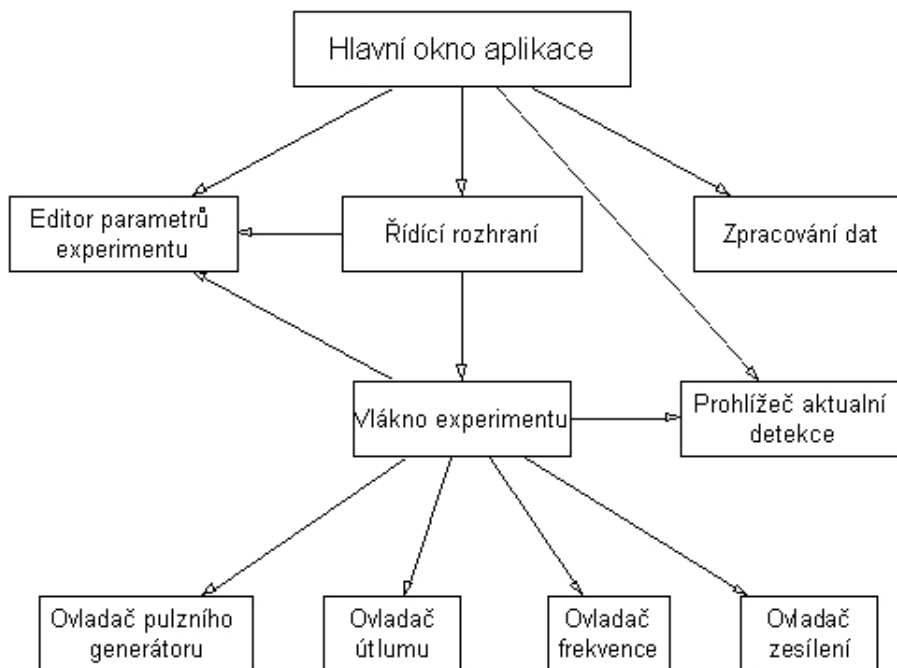
Celý řídicí program je napsán v programovacím jazyce C++. Pro programování uživatelského rozhraní byly použity knihovny Microsoft Foundation Classes (MFC). Aplikace je adaptovaná pro práci pod operačním systémem Windows 95, Windows 98, Windows 2000 a je vytvořena s využitím vícevláknového programování (multiple threads).

Celá aplikace je rozčleněna do několika modulů, které zajišťují komunikaci s uživatelem, zobrazení změřených dat a ovládání jednotlivých přístrojů. Schéma aplikace je znázorněno na obr. (6.4).

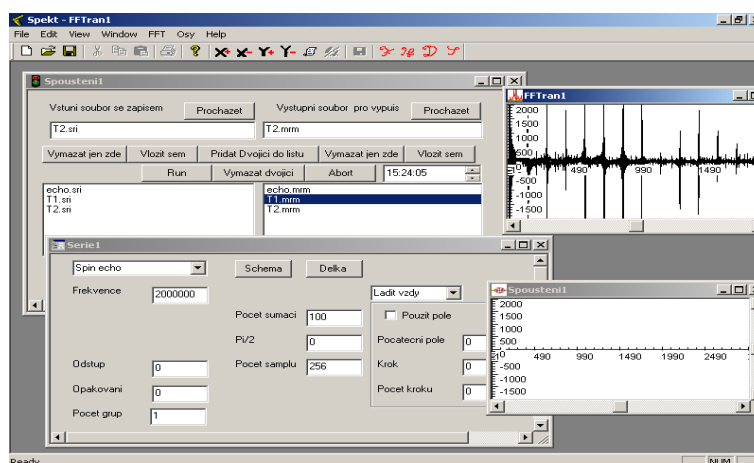
Hlavní okno aplikace pouze spravuje ostatní dceřiná pracovní okna, která jsou využívána pro správu experimentu jeho řízení a zobrazení výsledků.

Modul zpracování dat je část programu pro zpracování naměřených dat, pro vyhodnocení spekter, případně pro určení relaxačních dob atp.. Jedná se o grafické okno pro vykreslení grafů a jejich úpravu (obr. (6.6)). Tento modul obsahuje funkce pro konverzi naměřených dat z binárních souborů do textových.

Editor parametrů experimentu je modul sloužící k výběru typu experimentu a editování konkrétních parametrů experimentu (opakovací doba,



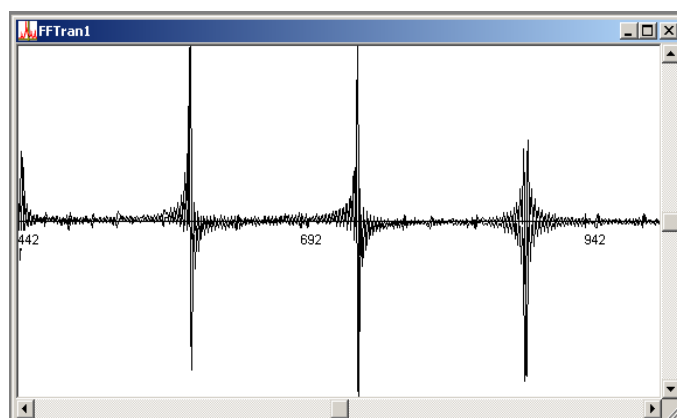
Obrázek 6.4: Schéma programu



Obrázek 6.5: Vzhled uživatelského rozhraní řídicího programu spektrometru.

počet středování, délka excitačních pulzů, ...). Funkcí tohoto okna je využíváno také při načítání dat spouštěného měření. Toto okno je na obr. (6.7).

Řídicí rozhraní je formulář pro výběr, spouštění a přerušení experimentu. Formulář je znázorněn na obr. (6.8). Do levého listu se vkládají jména souborů s příponou .sri, ze kterého jsou načteny informace o měření. Do pra-



Obrázek 6.6: Okno sloužící pro zpracování experimentálních dat.

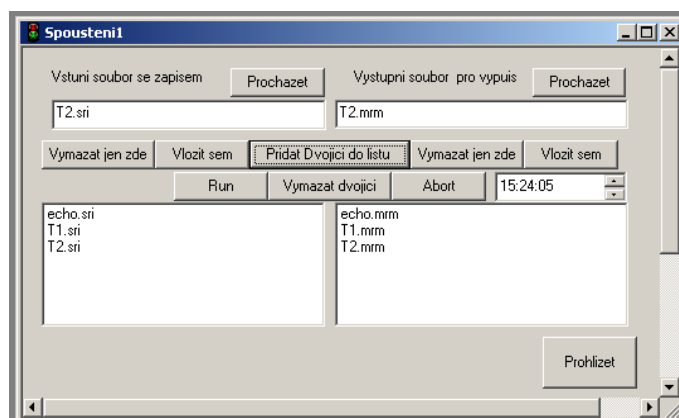
Parameter	Value
Relax time T2	[Dropdown menu]
Odstup	0
Krok	0
Pocet kroku	1
Frekvence	2000000
Opakovaci	0
Pocet grup	1
Utlum	1
Pocet sumaci	100
Pi/2	0
Pocet samplu	256
Zesileni	1
Control	<input type="radio"/> Ladit jednou <input type="radio"/> Neladit
Button	Delka

Obrázek 6.7: Formulář pro editaci parametrů měření.

vého listu jsou vloženy jména souborů, do kterých se změřená data zapíší. Datové soubory mají příponu `.mrm`. Vyplněný formulář je možno ukládat na disk do souborů s příponou `.spo`. Tlačítkem **Run** se spustí vlákno měření a postupně jsou provedena všechna měření uvedená v levém listu. Zmáčknutím tlačítka **Abort** se měření přerušuje.

Vlákno experimentu je hlavní část řídicího programu. Jedná se o vlákno (Thread) s nejvyšší prioritou, ve kterém je pro všechny vybrané experimenty prováděn výše popsáný algoritmus měření. V tomto modulu jsou data průběžně ukládána do binárního souboru s příponou `.mrm`. Z tohoto vlákna jsou volány procedury modulů zajišťujících komunikaci s hardwarem.

Prohlížeč aktuální detekce je modul obdobný modulu zpracování dat s tou výjimkou, že je otevírán z modulu pro ovládání experimentu a slouží pouze pro zobrazování aktuálně načítaných spinových ech. Umožňuje prů-



Obrázek 6.8: Formulář pro spouštění pulzních serií.

běžné sledování průběhu experimentu.

Modul ovladač pulzního generátoru obsahuje funkce pro ovládání sériového portu COM1 a funkce pro skládání příkazů jazyka FORTH. Port je inicializován a nastaven na hodnoty Baud = 38400, Bit = 8, Parita = NO, StopBits = 2. Příkazy jsou na pulzní generátor posílány ve formě ASCII znaků.

Moduly ovladač útlumu a zesílení jsou prakticky totožné a slouží pro nastavení útlumu a zesílení atenuátoru a zesilovače v přijímači. Hodnota je na obě zařízení posílána přes porty COM2 a COM3.

Ovladač frekvence je modul zapisující hodnoty první a druhé frekvence do paměti karty interface PTS. Adresa má decimální hodnotu 769 (hexadecimálně 301).

Za běhu programu je možné jak ovládat běžící experiment a kontrolovat jeho průběh, editovat parametry dalších experimentů, a vyhodnocovat již změřená data. Aby program fungoval je nezbytné aby v počítači byly instalovány ovladače A/D převodníku GAGE, které jsou dodávány s A/D převodníkem. Dále jsou v programu použity dynamicky linkované knihovny (dll knihovny) s funkcemi pro ovládání A/D převodníku.

Kapitola 7

Závěr

V rámci diplomové práce byla změřena spektra NMR vzorků *GdIG*. Jádra gadolinia ve studovaném vzorku obsazují dodekaedrické *c*-polohy a jádra železa oktaedrické *a* a tetraedrických *d*-polohy. Ve spektru měřeném v nulovém externím poli při teplotě kapalného hélia (4.2 K) bylo interpretováno 24 spektrálních čar jader gadolinia a tři čáry jader železa.

Spektrální čáry jader gadolinia byly přiřazeny magnetickým neekvivalentním polohám *Gd* a jednotlivým izotopům gadolinia. Z poloh spektrálních čar gadolinia byly určeny parametry hyperjemného magnetického pole a tenzoru gradientu elektrického pole: $A_0 = 34.46T$, $A_{xx} = -0.82T$, $A_{yy} = 1.02T$, $V_{xx} = -0.305 \cdot Vm^{-2}$, $V_{yy} = 6.97 \cdot Vm^{-2}$.

Hodnoty těchto parametrů byly ověřeny na spektru monokrystalického vzorku, které bylo měřeno v externím magnetickém poli při teplotě $T = 4.2$ K. Externí magnetické pole stočilo magnetizaci do směru typu [110] a proto se počet magneticky neekvivalentních *c*-poloh zvýšil na tři, což znamená, že v celém spektru jader gadolinia je 36 čar. Těchto 36 spektrálních čar se nachází ve frekvenční oblasti 25–260 MHz. Toto spektrum bylo změřeno v rozsahu 45–105 MHz, ve kterém se nachází 12 čar jader gadolinia. Spektrum vypočítané z určených hodnot hyperjemného magnetického pole a EFG tenzoru se poměrně dobře s měřeným spektrem shoduje a tedy můžeme říci, že hodnoty (5.6) dobře popisují hyperjemné pole na jádrech gadolinia v *c*-polohách *GdIG*.

Literatura

- [1] Sedlák B., Kuz'min N. R. (1977): Jaderné rezonanční metody ve fyzice pevných látek. SPN, Paha.
- [2] Winkler G. (1981): Magnetic Garnets. Friedr.Vieweg & Sohn, Branunschweig/Wiesbaden.
- [3] Slichter C.P.(1990): Principles of magnetic resonance. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York.
- [4] Guimraës A. P.(1998): Magnetism and Magnetic Resonance in Solids. John Wiley & Sons Inc, New York.
- [5] Schatz G., Wiedinger A. (1992): Nuclear Condensed Matter Physics. John Wiley & Sons Inc, New York.
- [6] Kohout J., English J., Štěpánlová H., Kuriplach J., Nižňanský D. (2002): Hyperfine interaction of ^{155}Gd in gadolinium iron garnet. Journ. of Mag. and Mag. Mat. 242-245, 763-765.
- [7] Blaha P., Schwarz K., Herzig P. (1985): First-Principles Calculation of the Electric Field Gradient of LI_3N . Phys. Rev. Letters 54(11), 1192-1195.
- [8] Štěpánková H., Kohout J., English J., Novák P. (2000): Anisotropy of the Hyperfine Field on ^{57}Fe in Pure and Substitued Yttrium Iron Garnet. Hyperfine interactions 131, 3-19.
- [9] Štěpánková H., Kohout J., English J., Snezhko A. (2000): Hyperfine Interactions in $Y_{3-x}Gd_xFe_eO_{12}$. Int. Con. of Ferrites(ICF 8), Kyoto and Tokyo, Japan.
- [10] Jing W. G., Sakata H., Wakausugi M., Horiguchi T., Yoshizawa Y. (1990): J dependences of the isotope shift and hyperfine structure in Gd I $4f^75d6s^2$ 9D , $4f^75d6s6p$ 9D , and 9F terms. Phys. Rev. A 42, 1416-1422.

-
- [11] Gegenwarth R. E., Budnick J. I., Skalski S., Wernick J. H. (1967): Gadolinium Hyperfine Fields. *Phys. Rev. Letters* 18, 9-10.
- [12] Khoi Le Dang (1969): Nuclear Magnetic Resonance of ^{155}Gd and ^{157}Gd Nuclei in Gadolinium Iron Garnet. *Phys. Letters* 28A, 671-672.
- [13] Geller S., Gilleo M. A. (1957): Crystal structure and ferrimagnetism of Yttrium iron garnet, $\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$. *J. Phys. Chem. Solids* 3, 30.
- [14] Mahlab D., Kaplan N., I. Nowik (1971): NMR Study of ^{155}Gd and ^{157}Gd in Gadolinium Iron Garnet. *Phys. Letters* 36A, 71-72.
- [15] Šternberk J. (1978): Úvod do magnetismu pevných látek I. SPN Praha.
- [16] Kohout J. (1996): Hyperjemné pole na jádrech ^{57}Fe v YIG s nemagnetickými defekty. Disertační práce, Praha.
- [17] Herout P. (2000): Učebnice jazyka C I. díl. KOPP, České Budějovice.
- [18] Herout P. (2000): Učebnice jazyka C II. díl. KOPP, České Budějovice.
- [19] Racek S., Kvoch M. (1999): Třídy a objekty v C++. KOPP, České Budějovice.
- [20] Kruginski D. J., Shepherd G., Wingo S. (2000): Programujeme v Microsoft Visual C++. Computer Press, Praha.
- [21] Virius M. (1997): Visual C++ 5.0 snadno a dobře. Grada Publishing, Praha.
- [22] Krupička S. (1969): Fyzika feritů a příbuzných magnetických feritů. Academia, Praha.
- [23] Abram A. (1961): The principles of nuclear magnetism. Oxford Clarendon Press, Oxford.