

MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ FAKULTA Univerzita Karlova

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Ráchel Sgallová

# Studium struktury LaCuAl<sub>3</sub> pomocí jaderné magnetické a kvadrupólové rezonance

Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Vojtěch Chlan, Ph. D. Studijní program: Fyzika Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2017

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) 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 má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V ...... dne .....

Podpis autora

Název práce: Studium struktury LaCuAl ${\bf 3}$ pomocí jaderné magnetické a kvadrupólové rezonance

Autor: Ráchel Sgallová

Katedra: Katedra fyziky nízkých teplot

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

Abstrakt: V rámci bakalářské práce byla studována struktura LaCuAl<sub>3</sub> na sérii práškových kovových vzorků LaCu<sub>x</sub>Al<sub>4-x</sub>, x = 0,75; 0,9; 1 a 1,1 zejména s ohledem na lokální symetrii atomů La. Byla změřena spektra jaderné magnetické rezonance <sup>63</sup>Cu, <sup>65</sup>Cu, <sup>27</sup>Al a <sup>139</sup>La při pokojové teplotě v externím magnetickém poli 9,4 T. Část naměřených spekter byla srovnána se spektry simulovanými pro odhadnutí počtu neekvivalentních atomů ve struktuře. Dále byl pozorován a diskutován vliv stechiometrie Al/Cu na spektra jaderné magnetické rezonance.

Klíčová slova: jaderná magnetická rezonance, jaderná kvadrupólová rezonance, LaCuAl\_3

Title: Study of LaCuAl $_3$  structure by means of nuclear magnetic and quadrupole resonance

Author: Ráchel Sgallová

Department: Department of Low Temperature Physics

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

Abstract: In the presented bachelor thesis the structure of LaCuAl<sub>3</sub> was studied on a series of metallic powder samples  $LaCu_xAl_{4-x}$ , x = 0.75; 0.9; 1 and 1.1 especially with respect to the local symetry of La atoms. <sup>63</sup>Cu, <sup>65</sup>Cu, <sup>27</sup>Al and <sup>139</sup>La nuclear magnetic resonance spectra were measured at room temperature in external magnetic field of 9.4 T. Some of the measured spectra were compared with simulated ones in order to access the number of nonequivalent atoms in the structure. Furthermore, the effect of Al/Cu stoichiometry on nuclear magnetic resonance spectra was observed and discussed.

Keywords: nuclear magnetic resonance, nuclear quadrupole resonance,  $LaCuAl_3$ 

Děkuji RNDr. Vojtěchu Chlanovi, Ph. D. za odborné vedení mé bakalářské práce, poskytování rad a podkladů k práci. Také děkuji RNDr. Petru Doležalovi za přípravu vzorků.

# Obsah

Ú	vod		<b>2</b>			
1	Met 1.1 1.2 1.3 1.4 1.5 1.6 1.7	Jaderné momenty	<b>3</b> 3 4 5 7 8 8 10 10			
<b>2</b>	Stri	Iktura LaCuAla	11			
34	Exp NM 4.1 4.2 4.3	werimentální uspořádání       1         R v LaCuAl3       1         Parametry měření       1         Zpracování spekter       1         NMR Spektra LaCu $_x$ Al $_{4-x}$ 1         4.3.1 $^{65}$ Cu       1         4.3.2 $^{63}$ Cu       1         4.3.3 $^{27}$ Al       1         4.3.4 $^{139}$ La       1         Bozbor spekter       1	L <b>5</b> L <b>6</b> 16 16 18 19 19 20 21			
	4.4	4.4.1       Simulace       Si	23 23 27			
Zá	věr	5	30			
Se	znan	n použité literatury 3	31			
Se	znan	n obrázků ä	33			
Se	znan	n tabulek 3	84			
Se	Seznam použitých zkratek 35					

# Úvod

Látky typu CeCuAl<sub>3</sub> jsou velmi zajímavé magnetické systémy (viz Hillier a kol., 2012; Paschen a kol., 1998; Joshi Devang a kol., 2012), pro pochopení jejich základních fyzikálních vlastností je třeba znát detaily jejich struktury. Prvky vzácných zemin mají podobnou elektonovou strukturu, čehož lze využít při studiu jejich sloučenin. Například lze odlišit vliv magnetismu od dalších efektů pomocí srovnání látky s jejím nemagnetickým analogem. Nemagnetickým analogem pro  $CeCuAl_3$  je LaCuAl<sub>3</sub>, kde je magnetický cer nahrazen nemagnetickým lanthanem. Pro magnetický stav atomů Ce je zásadní symetrie krystalového pole, jehož základní charakter se zachovává i v nemagnetickém analogu s La. Zkoumáním lokální struktury v okolí atomů lanthanu lze tedy oklikou získat informace o struktuře s atomy ceru. Jaderná magnetická a kvadrupólová rezonance (NMR a NQR) jsou pro tento účel vhodné metody, protože jsou citlivé k lokální symetrii a dokáží velmi často odlišit i malé odchylky od uspořádání. Můžou tak poskytnout odpověď na otázku, zda je lokální okolí všech atomů La stejné, a přispět tak ke studiu těchto fyzikálně zajímavých systémů. NMR a NQR rovněž mohou pomoci odpovědět na otázku, jak se mění struktura LaCuAl<sub>3</sub>, když je část mědi nahrazena hliníkem a naopak.

Cílem této práce je studovat pomocí pulsních metod jaderné magnetické a kvadrupólové rezonance strukturu LaCuAl<sub>3</sub> a to prostřednictvím změření spekter NMR a NQR práškového vzorku LaCuAl<sub>3</sub> a následné analýzy spekter a srovnání s předpokládanou strukturou. Dalším cílem je studium vlivu změny poměru hliníku a mědi na strukturu prostřednictvím změření spekter jaderné magnetické a kvadrupólové rezonance vzorků LaCu<sub>x</sub>Al<sub>4-x</sub> pro čtyři různé hodnoty x, analyzování těchto spekter a následného srovnání s teoretickými předpoklady.

Úvodní kapitola *Metoda NMR a NQR* pojednává o principech metod NMR a NQR a o pulsních metodách jaderné magnetické rezonance. Kapitola *Struktura LaCuAl*<sub>3</sub> se zabývá navrhovanou strukturou LaCuAl<sub>3</sub>, jejím projevem ve spektrech NMR a vlivem změny stechiometrie hliníku a mědi na spektra NMR. Následující kapitola *Experimentální uspořádání* se zabývá uspořádáním provedených experimentů. V kapitole *NMR v LaCuAl*<sub>3</sub> je popsán postup měření a zpracování spekter a jsou uvedena a interpretována spektra NMR a NQR.

# 1. Metoda NMR a NQR

Jaderná magnetická rezonance (NMR) a jaderná kvadrupólová rezonance (NQR) jsou metody využívající interakci jaderných momentů s vnějšími i lokálními poli ke studiu struktury a vlastností látek. V následující kapitole jsou popsány jaderné momenty a jejich interakce s externími poli a základní principy spektroskopie NMR a NQR.

### 1.1 Jaderné momenty

Veličinami určujícími chování jádra v elektromagnetickém poli jsou jaderné momenty. Pro NMR jsou nejdůležitější z nich magnetický dipólový moment a elektrický kvadrupólový moment v základním stavu jádra.

#### 1.1.1 Jaderný spin

Vlastní moment hybnosti jádra neboli jaderný spin I je vektorový součet orbitálních a spinových momentů jednotlivých nukleonů. Proton i neutron mají spin  $\frac{1}{2}$ , a tedy kvantové číslo jaderného spinu I nabývá hodnot  $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2} \dots$  a udává velikost jaderného spinu:

$$|\boldsymbol{I}| = \hbar \sqrt{I(I+1)}.$$

Průmět jaderného spinu do osy z je určen magnetickým kvantovým číslem jaderného spinu m = I, I - 1, I - 2, ..., -I, platí

$$I_z = \hbar m.$$

#### 1.1.2 Jaderný magnetický dipólový moment

Magnetický moment jádra souvisí se spinem I:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \gamma \hat{\boldsymbol{I}},$$

kde  $\gamma$  je jaderný gyromagnetický poměr. Průmět magnetického momentu do osy z je opět určen magnetickým kvantovým číslem jaderného spinu:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_z = \gamma \hbar m$$

Pro popis jaderného magnetismu je vhodná mikroskopická jednotka analogická Bohrově magnetonu, nazývá se jaderný magneton:

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5,0505 \cdot 10^{-27} \mathrm{J} \cdot \mathrm{T}^{-1}.$$

#### 1.1.3 Elektrický kvadrupólový moment

Při studiu prostorového rozložení elektrického náboje v jádře je vhodné použít multipólový rozvoj elektrického potenciálu vytvářeného nábojem jádra. Prvním členem multipólového rozvoje je celkový náboj q:

$$q = \int_{V} \rho_N(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}V = eZ,$$

kde  $\rho_N$  je objemová nábojová hustota jádra nenulová v objemu jádra V. Tento člen vyjadřuje potenciál, který by jádro mělo, pokud by rozložení náboje bylo sféricky symetrické.

Druhý člen je elektrický dipólový moment:

$$\boldsymbol{p} = \int\limits_{V} \boldsymbol{r} \rho_N(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}V.$$

Dipólový moment je díky definované paritě vlnové funkce jádra ve stacionárním stavu stejně jako ostatní liché momenty nulový (viz Sedlák a Kuz'min, 1978).

Další člen je elektrický kvadrupólový moment  $Q_{ij}$ :

$$Q_{ij} = \int_{V} (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) \rho_N(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}V.$$
(1.1)

Elektrický kvadrupólový moment je symetrický tenzor druhého řádu charakterizovný nejvýše šesti nezávislými složkami. Zvolíme-li souřadnou soustavu s osami totožnými s hlavními osami tenzoru, vymizí nediagonální členy a zůstanou jen tři nezávislé složky. Díky nulovosti stopy  $Q_{ij}$  se počet nezávislých složek o jednu zredukuje. Jádro ve stacionárním stavu má osově symetrické rozložení náboje, počet nezávislých složek se tedy zredukuje na jedinou  $Q_{zz}$ .

S použitím Wiegnerova-Eckartova teorému lze operátor kvadrupólového momentu vyjádřit pomocí operátorů jaderného spinu (Slichter, 1990). Nejvyšší možná hodnota kvadrupólového momentu jádra ve stavu s daným kvantovým číslem I odpovídá  $m_I = I$ :

$$\hat{Q}_{zz} = \frac{eQ}{I(2I-1)} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2), \qquad (1.2)$$

kde Q se nazývá kvadrupólový moment jádra a má rozměr plochy (udává se v jednotkách 1 barn =  $10^{-28}$  m<sup>2</sup>). S použitím operátorů  $\hat{I}_y^2$  a  $\hat{I}_x^2$  lze obdobně vyjádřit zbylé dva diagonální členy. Kvadrupólový moment jádra se projeví pro jádra se spinem  $I > \frac{1}{2}$  (Sedlák a Kuz'min, 1978). V NMR se zavádí veličina  $C_q$  nazývající se konstanta kvadrupólové interakce mající rozměr Hz, s kvadrupólovým momentem souvisí takto (Abragam, 1986):

$$C_q = \frac{eV_{zz}Q}{\hbar}.$$

Vyšší členy multipólového rozvoje už neuvažujeme, protože jsou vůči kvadrupólovému momentu zanedbatelné.



Obrázek 1.1: Zeemanův multiplet pro jádro se spinem  $I = \frac{7}{2}$ .

### 1.2 Magnetická interakce jader s polem

Interakci při vložení jádra s magnetickým momentem  $\hat{\mu}$  do statického vnějšího magnetického pole  $B_0$  popisuje hamiltonián

$$\hat{H}_Z = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{B}_0. \tag{1.3}$$

Pro magnetické pole orientované ve směru osy z (tj.  $B_0 = (0,0,B_0)$ ) lze výraz 1.3 přepsat:

$$\hat{H}_Z = -\gamma I_z B_0.$$

Vlastní hodnoty energie, dané hodnotami magnetického kvantového čísla m:

$$E_m = -\gamma \hbar B_0 m,$$

odpovídají 2I + 1 ekvidistantním hladinám tvořícím Zeemanův multiplet (viz Obrázek 1.1). Vzdálenost mezi sousedními hladinami je  $\Delta E = \gamma \hbar B_0$ .

### 1.3 Elektrická kvadrupólová interakce jader

Nechť prostorové rozložení jádra popisuje nábojová hustota  $\rho_N(\mathbf{r})$  a nechť potenciál  $\varphi(\mathbf{r})$  popisuje vnější elektrické pole. Energie jejich vzájemné interakce je poté dána takto:

$$H = \int_{V} \rho_N(\boldsymbol{r}) \varphi(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}V.$$
(1.4)

Výraz upravíme rozvinutím potenciálu v Taylorovu řadu v  $\boldsymbol{r} = 0$ :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(0) + \sum_{i=1}^{3} x_i V_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^{3} x_i x_j V_{ij} + \dots, \qquad (1.5)$$

kde

$$V_i = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_i}\right)_0 a \ V_{ij} = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_j}\right)_0.$$

Po dosazení Taylorova rozvoje (1.5) do vzorce (1.4) dostaneme:

$$H=H_0+H_1+H_2+\ldots,$$

kde

$$H_0 = \varphi(0) \int \rho_N(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}V, \qquad (1.6)$$

$$H_{1} = \sum_{i=1}^{3} V_{i} \int x_{i} \rho_{N}(\mathbf{r}) dV,$$
  
$$H_{2} = \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^{3} V_{ij} \int x_{i} x_{j} \rho_{N}(\mathbf{r}) dV.$$
 (1.7)

Ze vztahu 1.6 je zřejmé, že  $H_0 = \varphi(0)Ze$ , což odpovídá energii celkového náboje jádra ve vnějším poli. Tento člen pro nás není zajímavý, protože posune všechny hladiny základního stavu jádra stejně, neovlivní tedy energetické rozdíly mezi hladinami, a proto se ve spektru NMR neprojeví.

Druhý člen je nulový díky nulovosti dipólového momentu jádra ve stacionárním stavu.

Třetí člen lze vyjádřit pomocí tenzoru kvadrupólového momentu (vzorec 1.1) takto:

$$H_2 = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^{3} V_{ii} \int r^2 \rho_N(\boldsymbol{r}) dV + \frac{1}{6} \sum_{ij=1}^{3} V_{ij} Q_{ij}.$$
 (1.8)

Sumu v první části  $H_2$  lze upravit pomocí Poissonovy rovnice:

$$\sum_{i=1}^{3} V_{ii} = \frac{\rho(0)}{\varepsilon_0},$$

 $\rho(\pmb{r})$  představuje nábojovou hustotu pole vytvářeného elektrony na jádře, proto lze psát:

$$\sum_{i=1}^{3} V_{ii} = \frac{e \left| \Psi(0) \right|^2}{\varepsilon_0},$$

kde $\left|\Psi(0)\right|^2$ je hustota pravděpodobnosti výskytu elektronů v místě jádra.

Zavedeme-li střední kvadratický poloměr jádra  $\langle r^2 \rangle = \frac{1}{Ze} \int \rho_N(\mathbf{r}) r^2 dV$ , lze první část  $H_2$  přepsat takto:

$$H_{2a} = \frac{Ze^2}{6\varepsilon_0} \left| \Psi(0) \right|^2 \langle r^2 \rangle.$$

Tento člen závisí pouze na středním kvadratickém poloměru jádra a elektronovém okolí jádra, obojí se v NMR nemění (Sedlák a Kuz'min, 1978), a proto se tento člen neprojeví ve spektrech NMR.

Druhá část  $H_2$  popisuje interakci jaderného kvadrupólového momentu s nehomogenním elektrickým polem. Stopa tenzoru  $Q_{ij}$  je nulová, proto výraz 1.8 nezávisí na hodnotě stopy tenzoru  $V_{ij}$ , zavedeme tedy tenzor s nulovou stopou  $V'_{ij} = V_{ij} - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{3} V_{ii}$  nazývaný tenzor gradientu elektrického pole neboli EFG tenzor (dále budeme používat tenzor  $V'_{ij}$ , v souladu s běžnou konvencí čárku už nepíšeme). Zvolíme takový systém hlavních os tenzoru  $V_{ij}$ , aby platilo

$$|V_{zz}| \ge |V_{yy}| \ge |V_{xx}|$$

Vzhledem k nulovosti stopy tenzoru  $V_{ij}$  postačují k jeho popisu dva parametry: největší složka  $V_{zz}$  a parametr asymetrie  $\eta$ :

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}.$$

 $\eta$  je nulový v případě osově symetrického rozložení elektronové hustoty v místě jádra. Druhou část  $H_2$  vyjádříme v soustavě souřadné s osami totožnými s hlavními osami tenzoru gradientu elektrického pole:

$$\hat{H}_Q = \frac{1}{6} (V_{xx} Q_{xx} + V_{yy} Q_{yy} + V_{zz} Q_{zz}),$$

dosazením ze vzorce 1.2 lze tedy hamiltonián kvadrupólové interakce vyjádřit takto:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} V_{zz} \left[ (3I_z^2 - I^2) + \eta (I_x^2 - I_y^2) \right].$$

### 1.4 Jev NMR

Při vložení jádra do vnějšího magnetického pole ve směru osy z ( $\mathbf{B}_0 = (0,0,B_0)$ ) dojde k rozštěpení hladin vlivem Zeemanovské interakce. Časově proměnné radiofrekvenční magnetické pole  $\mathbf{B}_1$  kolmé na směr statického pole může mezi těmito hladinami indukovat zářivé přechody, dochází tedy k jevu nazývanému jaderná magnetická rezonance (NMR). Hamiltonián interakce jaderného magnetického momentu a harmonického radiofrekvenčního pole ve směru osy x s frekvencí  $\omega$  a amplitudou  $2B_1$  má tento tvar:

$$\hat{H}_1 = -\gamma \hbar \hat{I}_x 2B_1 \cos(\omega t).$$

Radiofrekvenční pole je řádově slabší než statické pole, lze ho tedy uvažovat jako poruchu. V prvím řádu poruchového počtu je pravděpodobnost přechodu mezi stavy  $|m\rangle$  a  $|m'\rangle$  za jednotku času úměrná

$$P_{m \to m'} \approx \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle m' \Big| \hat{H}_1 \Big| m \rangle \right|^2 \delta(\omega_{mm'} \pm \omega),$$

kde  $\omega_{mm'} = \frac{E_m - E_{m'}}{\hbar}.$ 

Operátor  $\hat{I}_x$  lze vyjádřit pomocí operátorů  $\hat{I}^{\pm} = \frac{1}{2}(\hat{I}_x \pm i\hat{I}_y)$ :  $\hat{I}_x = \frac{1}{2}(\hat{I}^+ + \hat{I}^-)$ , které na stav  $|m\rangle$  působí takto:

$$\hat{I}^{\pm}|m\rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m\pm 1)}|m\pm 1\rangle.$$

Maticový element  $\langle m'|\hat{H}_1|m\rangle$  je tedy nenulový jen pro přechody s  $\Delta m = \pm 1$ . Je-li systém hladin rozštěpen pouze Zeemanovskou interakcí, pak, pokud radiofrekvenční pole splňuje rezonanční podmínku  $\omega = |\gamma B_0|$ , tak indukuje přechody mezi sousedními hladinami Zeemanova multipletu (viz Obrázek 1.1). Hladiny jsou ekvidistantní, a proto ve spektru NMR je jeden peak odpovídající všem 2*I* přechodům (viz Obrázek 1.1).

### 1.5 NMR v kovech - Knightův posuv

Na spektra v NMR v kovech má výrazný vliv interakce jader s vodivostními elektrony. Efektivní pole vytvořené elektronovým spinem a orbitálním momentem v místě jádra je dáno výrazem (viz Sedlák a Kuz'min, 1978)

$$\boldsymbol{B}_{e} = \frac{\mu_{0}}{4\pi} 2\mu_{B} \left[ \frac{\boldsymbol{l}}{r^{3}} + \frac{\boldsymbol{s}}{r^{3}} - 3\frac{\boldsymbol{r}(\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r})}{r^{5}} + \frac{8\pi}{3}\boldsymbol{s}\delta(\boldsymbol{r}) \right], \qquad (1.9)$$

kde l je operátor orbitálního momentu hybnosti elektronu a s je operátor spinu elektronu. První část výrazu 1.9 je příspěvek interakce jádra s orbitálním momentem elektronu. Druhý a třetí člen popisují příspěvek dipól-dipólové interakce mezi spinem jádra a elektronu. Poslední část výrazu 1.9 se nazývá Fermiho kontaktní interakce.

Pokud jsou vodivostní elektrony typu s, hlavním zdrojem Knightova posuvu je Fermiho kontaktní interakce. Velikost Knightova posuvu lze vyjádřit pomocí bezrozměrné veličiny

$$K = \frac{\Delta B_0}{B_{0,K}} = \frac{B_0 - B_{0,K}}{B_{0,K}},$$

kde  $B_0$  je pole odpovídající při dané frekvenci rezonanci volných jader a  $B_{0,K}$  odpovídá rezonanci kovu při dané frekvenci. Rezonanční frekvence daného izotopu v kovu je vyšší, než v nekovové látce, což se nazývá Knightův posuv. Knightův posuv je řádově vyšší (řádově desetiny procenta), než chemický posuv (řádově ppm) (viz Knight, 1949; Slichter, 1990).

### 1.6 Jev NQR

V případě jader s nenulovým kvadrupólovým momentem Q dochází vlivem kvadrupólové interakce k částečnému sejmutí degenerace vzhledem k magnetickému kvantovému číslu m (i bez přítomnosti statického magnetického pole). Radiofrekvenční pole může mezi těmito hladinami indukovat přechody, tento jev se nazývá jaderná kvadrupólová rezonance (NQR).

Při současné přítomnosti externího magnetického pole a elektrické kvadrupólové interakce lze zpravidla kvadrupólovou interakci považovat za malou poruchu vzhledem k interakci Zeemanovské a použít poruchový počet. Nechť je externí pole  $B_0$  orientováno ve směru z' a osa EFG tenzoru ve směru z svírající s osou z' úhel  $\vartheta$  a nechť je elektrické pole osově symetrické ( $\eta = 0$ ). Energie hladin jsou v 1. řádu poruchového počtu (viz Sedlák a Kuz'min, 1978)

$$E_m^{(1)} = -\gamma \hbar B_0 m + \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \frac{3\cos^2\vartheta - 1}{2} (3m^2 - I(I+1)), \qquad (1.10)$$

povolené jsou opět pouze přechody mezi sousedními hladinami, ve spektru tedy uvidíme 2*I* energeticky odlišných přechodů. V případě samotné kvadrupólové interkce (vzorec 1.10 s magnetickým statickým polem  $B_0 = 0$ ) jsou energie (a tedy i degenerace hladin) úměrné  $m^2$ , dochází tedy pouze k částečnému sejmutí degenerace. Přechod  $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$  se nazývá centrální. Z možných hodnot magnetického kvantového čísla je zřejmé, že je možný jen u jader s necelým spinem. Ostatní přechody se nazývají necentrální nebo vedlejší.



Obrázek 1.2: Simulovaná spektra pro jádro se spinem  $I = \frac{7}{2}$  a Zeemanovskou interakcí odpovídající  $\gamma B_0 \doteq 57$  MHz pro různé hodnoty  $C_q$  a  $\eta$  a tedy různé vzájemné poměry Zeemanovské a kvadrupólové interakce.

Pro popis obecného případu s  $\eta \neq 0$  by byl třeba ještě další úhel ( $\varphi$ ). Polykrystalický (práškový) vzorek (viz Pake, 1948; Man, 2011b) obsahuje distribuci úhlů  $\vartheta$  a  $\varphi$ , což se ve spektru projeví distribucí frekvencí necentrálních přechodů (viz Obrázek 1.2). Ve spektrech prvků s vysokým Q se projevuje vliv kvadrupólové interakce až do 2. řádu poruchové teorie (viz Obrázek 1.2). Energie hladin ve 2. řádu poruchového počtu jsou (Man, 2011a):

$$E_m^{(2)} = -\frac{1}{\gamma B_0} \left[ \frac{eq}{4I(2I-1)\hbar} \right]^2 \left\{ 2V_{-1}V_1m \left[ 4I(I+1) - 8m^2 - 1 \right] + 2V_{-2}V_2 \left[ 2I(I+1) - 2m^2 - 1 \right] \right\},$$

kde  $V_{\pm 1}$  a  $V_{\pm 2}$  jsou ireducibilní složky tenzoru gradientu elektrického pole V vyjádřeného v reprezentaci sférického tenzoru druhého řádu (více viz Man, 2011a):

$$V_{\pm 1} = \mp V_{xz} - iV_{yz},$$
$$V_{\pm 2} = \frac{1}{2}(V_{xx} - V_{yy}) \pm iV_{xy}$$

 $V_{ij}$  jsou složky EFG tenzoru vyjádřeném v kartézském systému hlavních os. Ve 2. řádu poruchové teorie jsou na rozdíl od 1. řádu ovlivněny i energetické hladiny centrálního přechodu (Man, 2011a) - dochází k jeho posunutí, rozšíření a změně tvaru (viz Obrázek 1.2).

#### 1.7 Pulzní metody

V experimentální oblasti existují dva způsoby měření spekter NMR: kontinuální a pulzní metody. V současnosti se používají převážně pulzní metody, výhodou je větší rychlost metody a velká variabilita - pulzy lze řadit do sérií.

#### 1.7.1 Jaderná magnetizace

Jaderná magnetizace je definována takto:

$$oldsymbol{M} = \sum_i oldsymbol{\mu}_i,$$

kde  $\mu_i$  jsou magnetické momenty jednotlivých jader. Jsou-li jádra vložena do statického magnetického pole  $B_0$  ve směru osy z, pak, je-li celý systém v tepelné rovnováze s okolím, složky jaderné magnetizace ve směru os x a y jsou nulové a složku magnetizece ve směru osy z popisuje Boltzmanovo rozdělení (Abragam, 1986)

$$M_{z} = N\gamma \hbar \frac{\sum_{m=-I}^{I} m e^{-E_{m}/k_{B}T}}{\sum_{m=-I}^{I} e^{-E_{m}/k_{B}T}},$$

kdeN je počet jader,  $k_B$  je Boltzmanova konstanta aT je termodynamická teplota.

Vložíme-li jádro do statického magnetického pole, magnetický moment vykonává tzv. Larmorovu precesi kolem směru statického magnetického pole s úhlovou rychlostí  $\omega_0 = \gamma B_0$ . Po zapnutí radiofrekvenčního pole  $\mathbf{B}_{rf} = (2\mathbf{B}_1 \cos(\omega_0 t))$  v rovině kolmé na statické pole magnetický moment začne konat precesi kolem efektivního magnetického pole  $\mathbf{B}_{ef} = (B_1, 0, B_0 - \frac{\omega}{\gamma})$ . V rezonanci platí  $B_0 = \frac{\omega_0}{\gamma}$ , magnetizace tedy začne precedovat kolem  $\mathbf{B}_1$ . Vektor jaderné magnetizace se tudíž sklopí o úhel

$$\Delta \alpha = \gamma B_1 \tau,$$

kde  $\tau$  je doba působení radiofrekvenčního pole. Pulz odpovídající  $\Delta \alpha = \pi$  se nazývá  $\pi$  pulz,  $\pi/2$  pulz odpovídá  $\Delta \alpha = \pi/2$ .

Návrat vektoru jaderné magnetizace M do rovnovážné polohy po vypnutí radiofrekvenčního pole popisují Blochovy rovnice obsahující relaxační doby  $T_1$  a  $T_2$  (Sedlák a Kuz'min, 1978):

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \frac{dM_\perp}{dt} = -\frac{M_\perp}{T_2},$$
(1.11)

kde  $M_z$  je složka magnetizace ve směru statického pole a  $M_{\perp}$  je příčná složka. Podélná neboli spin-mřížková relaxační doba  $T_1$  je způsobená interakcí mezi spinovým systémem a mřížkou, přičemž spinový systém ztrácí energii. Příčná neboli spin-spinová relaxační doba  $T_2$  je způsobena spin-spinovými interakcemi, což vede k zániku příčné magnetizace beze změny energie spinového systému.

#### 1.7.2 Spinové echo a CPMG

Použijeme-li  $\frac{\pi}{2}$  pulz, vektor jaderné magnetizace se z původního směru z'otočí do směru osy y'. Po skončení pulzu začne příčná složka magnetizace klesat k 0. V dokonale homogenním poli tento pokles popisuje relaxační doba  $T_2$ :  $M_{\perp} \sim e^{-\frac{t}{T_2}}$  (plyne z integrace vzorce 1.11). V reálném případě se vlivem lokálních nehomogenit magnetického pole rychlost precese jaderných spinů v různých částech vzorku mírně liší a v důsledku rozfázování příčná složka magnetizace klesá rychleji:  $M_{\perp} \sim e^{-\frac{t}{T_2^*}}$ , kde  $T_2^*$  je efektivní spin-spinová relaxační doba. Aplikujeme-li nejprve  $\frac{\pi}{2}$  pulz délky  $\tau$  a po uplynutí doby  $t_{12} \pi$  pulz, dojde k

Aplikujeme-li nejprve  $\frac{\pi}{2}$  pulz délky  $\tau$  a po uplynutí doby  $t_{12} \pi$  pulz, dojde k opětné fokusaci spinů a v čase  $2t_{12}$  (resp. v čase  $2t_{12} + \tau$ , ale  $\tau \ll t_{12}$ , proto lze  $\tau$ zanedbat) můžeme měřit tzv. spinové echo (viz Carr a Purcell, 1954) znázorněné na obrázku 1.3. Takto lze získat signál NMR i pokud je  $T_2^*$  příliš krátká a signál po  $\frac{\pi}{2}$  pulzu, tzv. signál volné precese (FID), by nebylo možné změřit. Nutnou podmínkou je dostatečná velikost  $T_2$ , aby byl signál spinového echa měřitelný.

Pro získání vyššího signálu lze využít tzv. Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) sekvenci (viz Meiboom a Gill, 1958) znázorněnou na obrázku 1.4. Po jednom  $\frac{\pi}{2}$ pulzu lze aplikovat více  $\pi$  pulzů a nabrat signál z více ech, jejichž počet je omezen klesající intenzitou každého dalšího echa vlivem spin-spinové relaxační doby  $T_2$ .



Obrázek 1.3: Spinové echo (Chlan, 2004).



Obrázek 1.4: Pulsní sekvence Carr-Purcell-Meiboom-Gill (Chlan, 2004).

### 2. Struktura LaCuAl<sub>3</sub>



Obrázek 2.1: Navrhované strukturní typy  $BaAl_4$  (vlevo),  $ThCr_2Si_2$  (uprostřed) a  $BaNiSn_3$  (vpravo), pro LaCuAl\_3 čevené pozice odpovídají lanthanu, zelené pozice obsazují náhodně měď a hliník, žluté pozice odpovídají hliníku a modré mědi (Klicpera a kol., 2013)

Výchozí strukturou je struktura typu  $BaAl_4$  (viz levá část obrázku 2.1). V této struktuře by La (resp. Ce v CeCuAl<sub>3</sub>) obsazoval pozice Ba a zbytek pozic by Cu a Al obsazovaly náhodně. Pomocí neutronové difrakce bylo prokázáno, že Cu a Al náhodně obsazují jen část pozic a zbylé obsazuje výhradně Al (Moze a Buschow, 1996). Toto uspořádání odpovídá struktuře typu ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (viz prostřední část obrázku 2.1).

Po provedení rentgenové difrakce na monokrystalu CeCuAl<sub>3</sub> vyšlo najevo, že nedochází k náhodnému obsazování pozic, ale Cu i Al obsazují vždy stejné pozice (Klicpera a kol., 2013). Jedná se tedy o strukturu typu BaNiSn<sub>3</sub> (viz pravá část obrázku 2.1), kde Ce (resp. La v LaCuAl<sub>3</sub>) obsazuje pozice Ba, Cu pozice Ni a Al pozice Sn. Nevýhodou difrakce je, že v difraktogramu se nemusí ukázat drobné lokální odchylky od symetrie. Dalším zdrojem informací ke studiu CeCuAl<sub>3</sub> jsou projevy magnetismu Ce. Magnetické vlastnosti Ce jsou ovlivněny symetrií krystalového pole, ve kterém se Ce nachází, a proto je přínosné studovat LaCuAl<sub>3</sub> pomocí NMR. NMR může ukázat, zda je symetrie polohy Ce (resp. La) nějak narušená, nebo podpořit závěry z difrakce.

Ve struktuře BaNiSn<sub>3</sub> obsazují La i Cu každý polohy jen jednoho druhu s bodovou grupou symetrie 4mm, Al oproti tomu obsazuje dvě polohy s bodovými grupami symetrie 2mm a 4mm. Pro NMR je podstatné, že žádná pozice nemá kubickou symetrii a vesměs mají osovou symetrii. Ve spektrech všech izotopů ve všech polohách se tedy projeví kvadrupolová interakce a u všech poloh kromě jedné polohy hliníku (2mm) lze očekávat osovou symetrii tenzoru gradientu elektrického pole (a tedy nulový parametr asymetrie  $\eta$ ). Pokud by tedy ve spektrech LaCuAl<sub>3</sub> byl vidět signál od více než čtyř neekvivalentních poloh (jedna poloha pro La, jedna pro Cu a dvě pro Al), nebo signál se zřetelně nenulovým parametrem asymetrie (s vyjímkou 2mm polohy hliníku), jednalo by se o spor s předpokládanou strukturou. Kromě čistého vzorku LaCuAl<sub>3</sub> máme navíc k dispozici 3 vzorky s odlišnou stechiometrií. Celkem se tedy jedná o čtyři práškové vzorky LaCu<sub>x</sub>Al<sub>4-x</sub>, x = 0,75; 0,9; 1 a 1,1. Atomy Cu a Al mají rozdílné velikosti i elektronové struktury, proto lze očekávat, že změnou jejich poměru ve vzorcích dojde ke změnám základní krystalové buňky. Knightův posuv je silně ovlivňován vodivostí a parametry kvadrupólové interakce jsou velmi citlivé na změny meziatomových vzdáleností. I při takto relativně nízných změnách koncentrace mědi a hliníku lze očekávat pozorovatelné změny ve spektrech. Kromě těchto monotónních změn se navíc projeví i to, že ve vzorku s x > 1 musí měď začít obsazovat pozice původně patřící hliníku, čímž dojde ke snížení symetrie, a lze očekávat, že ve spektrech NMR bude vidět signál od více neekvivalentních poloh. Ve vzorcích s x < 1 začne hliník obsazovat pozice mědi, proto opět lze očekávat vyšší počet komponent ve spektrech NMR.

# 3. Experimentální uspořádání



Obrázek 3.1: Experimentální uspořádání pulsního spektrometru NMR (Štěpánková, 2017).

Pulsní spektrometr se skládá ze dvou částí: excitační a detekční (viz Obrázek 3.1). Statické magnetické pole vytváří kryomagnet se supravodivým solenoidem chlazený kapalným heliem, v magnetu je vložená sonda. Pro zvýšení homogenity statického pole se používají korekční cívky. Excitační část se skládá z programátoru pulsů, syntetizéru a výkonového zesilovače. Pulzy jsou ze zesilovače posílány do cívky, která je součástí rezonančního obvodu v sondě. Rezonanční obvod lze naladit na požadovanou frekvenci. Pro detekci signálu se využívá stejná cívka jako pro excitaci. Signál z cívky putuje do detekční části. Nejprve je zesílen širokopásmovým předzesilovačem. Poté je ve směšovači smíšen s mezifrekvencí a zesílen v úzkopásmovém zesilovači pracujícím v okolí mezifrekvence. Následuje kvadraturní detekce a digitalizace signálu. Ke zpracování digitalizovaného signálu v počítači se používá Fourierova transformace.

# 4. NMR v LaCuAl<sub>3</sub>

Experimenty NMR v pevných látkách vzhledem ke své časové náročnosti vyžadují důslednou optimalizaci parametrů měření. Následující text popisuje použité procedury pro nastavení experimentů a také pro zpracování spekter. Dále pak jsou uvedeny dosažené experimentální výsledky - spektra NMR ve vzorcích  $LaCu_xAl_{4-x}$ . Měřená spektra jsou nejprve popsána a v pozdější části vybrané výsledky detailněji analyzovány a interpretovány.

### 4.1 Parametry měření

Všechna měření probíhala za pokojové teploty v magnetickém poli 9,4 T, což odpovídá rezonanční frekvenci 400 MHz pro vodík. Použili jsme mírně modifikovanou pulzní sekvenci CPMG. První modifikací je použití pulzů 1:1, což je při měření kvadrupólových jader s poločíselným spinem vhodnější, než původní pulzy 1:2. Druhým rozdílem je to, že jsme nabírali signál ze všech ech pro navýšení signálu, nikoli pro studium  $T_2$ . Jednotlivé parametry bylo třeba při měření spekter jednotlivých izotopů v různých vzorcích měnit (viz Tabulka 4.1). Délka pulzů  $\tau$  a útlum pulzů U byly zvoleny tak, aby celkový signál byl maximální. Odstup pulzů  $2t_{12}$  byl zvolen tak, aby nedošlo k "uříznutí" části signálu echa a také vzhledem k relaxační době  $T_2$  tak, aby byl pokles signálu následujícího echa co nejmenší (aby šlo nabrat co nejvíce ech). Počet ech  $N_e$  bylo třeba zvolit dostatečně vysoký, abychom nabrali co nejvíce signálu, ale ne příliš vysoký, abychom nenabírali šum. Odstup mezi skeny  $t_s$  musel být dostatečný vzhledem ke spin-mřížkové relaxační době  $T_1$ , aby spinový systém stačil zrelaxovat do rovnováhy před začátkem následující pulsní sekvence. Počet skenů  $N_s$  je kompromisem dvou kritérií. Prvním je poměr signál/šum, který díky koherentní sumaci roste s počtem skenů. Druhým kritériem je časová náročnost.

Pokud se ve spektru výrazně projevuje kvadrupólová interakce, může jednotlivým přechodům odpovídat mírně odlišný optimální budící pulz (Fenzke a kol., 1984). Běžnou praxí je proto použít pulz velmi krátký, který žádný přechod nedobudí optimálně (tj. pro žádný přechod se ani neblíží  $\frac{\pi}{2}$  pulzu), ale všechny vybudí "stejně špatně". Nevýhodou tohoto přístupu je, že nelze využít navýšení signálu v jednom skenu pomocí CPMG série, která potřebuje delší pulzy (obvykle  $\pi$  pulzy). Pokud bychom tedy chtěli dosáhnout rozumného poměru signál/šum, museli bychom použít výrazně vyšší počet skenů. Naměření spektra jednoho izotopu od jednoho vzorku by poté trvalo i měsíc, což není únosné. Proto je vhodnější zvolit takové parametry pulzů, aby v oblasti centrálního přechodu vybudily signál s co nejvyšší intenzitou. Nevýhodou tohoto postupu je to, že zejména vedlejší přechody zcela jistě nejsou správně vybuzené, a proto nelze čekat, že budou poměry intenzit jednotlivých přechodů odpovídat teoretickým hodnotám.

Izotop	x	au	U	$N_e$	$2t_{12}$	$N_s$	$t_s$
		$(\mu \mathrm{s})$	(dB)		$(\mu { m s})$		(s)
	0,75	6	10,5	30	70	1024	$0,\!15$
65 Cu	$^{0,9}$	6	8	50	74,5	1024	$0,\!07$
Ou	1	6	7	50	70	1024	$^{0,1}$
	$^{1,1}$	6	10, 5	50	70	1024	$0,\!05$
	0,75	5	11	20	64	1024	$0,\!2$
63 C 11	$^{0,9}$	6	$^{8,5}$	50	64	1024	0,08
Uu	1	5	7	50	64	1024	$0,\!06$
	$^{1,1}$	5	10, 5	50	64	1024	$0,\!06$
	0,75	6	18,5	30	74,5	512	$0,\!4$
$27 \Delta 1$	$^{0,9}$	6	14,5	30	74,5	512	$^{0,2}$
Л	1	3	7	15	134,5	512	$^{0,3}$
	1,1	6	17,5	30	74,5	512	$0,\!18$
	0,75	3	6,5	27	34	2048	$0,\!075$
139 <sub>L 2</sub>	$^{0,9}$	5	6	50	34	2048	$0,\!07$
La	$1^a$	3	$^{4,7}$	25	34	2048	$0,\!15$
	$1^b$	4	4	25	34	2048	$0,\!07$
	$^{1,1}$	5	11	50	34	2048	$0,\!05$

Pozn: <sup>a</sup> Měděná cívka, <sup>b</sup> Stříbrná cívka

Tabulka 4.1: Parametry měření spekter NMR vzorků LaCu<sub>x</sub>Al<sub>4-x</sub>, kde  $\tau$  je délka pulzů, U je útlum pulzů,  $N_e$  je počet ech nabraných v jednom skenu (tedy počet pulzů),  $2t_{12}$  je vzdálenost pulzů,  $N_s$  je počet skenů na jeden krok ve spektru a  $t_s$  je odstup mezi skeny.

### 4.2 Zpracování spekter

Vzhledem k velké šířce spekter (jednotky MHz) nešlo změřit celé spektrum pomocí excitace na jediné frekvenci. Bylo nutné měnit excitační frekvenci s vhodným krokem (10–250 kHz) a pro každý krok bylo třeba sondu naladit a přizpůsobit. Rovněž nebylo reálné změřit celé spektrum se stejným krokem. Pokud bychom měřili celé spektrum s krokem dostatečně malým pro podrobné změření centrálního přechodu (10–30 kHz), měření by opět trvalo příliš dlouho. Proto jsme vždy nejprve změřili základní spektrum s krokem 100 kHz, s větším krokem jsme doměřili okraje spektra a s menším krokem jsme změřili zajímavější části spektra. Nejvíce dílčích spekter bylo třeba při měření na lanthanu kvůli velké šířce spektra a vysokému počtu přechodů - prostřední část spektra s pěti přechody jsme změřili s krokem 100 kHz o 50 kHz posunutě vůči základnímu spektru a podrobněji jsme navíc změřili centrální přechod a dva vedlejší přechody.

Každé dílčí spektrum se skládá z jednotek až několika desítek kroků měřených na různých excitačních frekvencích. Každému kroku odpovídá jedno naměřené "minispektrum" (spektrum s frekvenční šířkou cca 30 kHz). Toto minispektrum se nabírá v časové škále a do frekvenční škály je převedeno pomocí Fourierovy transformace. Dílčí spektra centrálních přechodů byla měřena s dostatečně malým krokem, aby bylo možné do výsledného spektra použít obalovou křivku Fourierových transformací jednotlivých frekvenčních kroků. Ostatní dílčí spektra byla měřena s vyšším krokem, proto jsme z každého minispektra použili jeden bod amplitudu Fourierovy transformace na budící frekvenci.

Některá dílčí spektra bylo třeba znormovat, aby navazovala na ostatní dílčí spektra daného izotopu v daném vzorku. Normalizace byla nutná ze dvou důvodů. Prvním z nich bylo to, že některé části spekter byly doměřovány později a při opakovaném měnění vzorků v sondě došlo nejspíše k drobné deformaci cívky. Druhým důvodem bylo to, že část spekter vzorku 1 byla změřena s cívkou z mědi, která ale nebyla pro část měření vhodná, a proto byl zbytek měření proveden s cívkou ze stříbra. Měděnou cívku nebylo možné použít při měření spekter obou izotopů mědi - spektrum ze vzorku by bylo zakryto signálem mědi z cívky.

Nejsložitější byla normalizace základního spektra lanthanu ve vzorku 1. Toto spektrum bylo změřeno s měděnou cívkou a srovnáním s ostatními dílčími spektry lanthanu se ukázalo, že změna intenzity daná změnou cívky byla frekvenčně závislá, proto bylo třeba toto spektrum znormovat po částech.

Aby bylo možné srovnat spektra jednotlivých izotopů z různých vzorků, spektra byla znormována na stejnou integrální intenzitu (vždy pro daný izotop).

	Izotop	Ι	Zastoupení (%)	$\gamma$ (10 <sup>7</sup> rad T <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Q (mbarn)	$\omega_0$ (MHz)	$N_p$
-	$^{65}_{29}{ m Cu}$	$\frac{3}{2}$	30,83	7,60	-204	113,61	3
	$^{63}_{29}\mathrm{Cu}$	$\frac{3}{2}$	$69,\!17$	$7,\!11$	-220	$106,\!06$	3
	$^{27}_{13}{ m Al}$	$\frac{5}{2}$	100,00	$6,\!98$	147	$104,\!23$	5
	$^{139}_{57}{ m La}$	$\frac{7}{2}$	99,91	$3,\!56$	200	52,78	7

### 4.3 NMR Spektra LaCu<sub>x</sub>Al<sub>4-x</sub>

Tabulka 4.2: Parametry izotopů, kde I je spin,  $\gamma$  je jaderný gyromagnetický poměr, Q je kvadrupólový moment jádra,  $\omega_0$  je rezonanční frekvence v poli 9,4 T a  $N_p$  počet přechodů ve spektru očekávaných pro jednu pozici daného izotopu.

Vzhledem k tomu, že všechny zkoumané izotopy mají vysoký kvadrupólový moment (viz Tabulka 4.2), očekáváme, že ve spektru uvidíme 2*I* přechodů pro každou pozici daného izotopu. Ze stejného důvodu lze očekávat, že všechna spektra budou výrazně rozšířena kvadrupólovou interakcí, přičemž nejširší spektrum by mělo být spektrum <sup>139</sup>La, protože má ze všech zkoumaných izotopů nejvyšší spin  $(\frac{7}{2})$ .

#### 4.3.1 <sup>65</sup>Cu

V naměřených spektrech vidíme zřetelný centrální přechod a nepříliš výrazné vedlejší přechody  $\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$  a  $-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$  (viz Obrázek 4.1). Vzhledem k tomu, že ve spektrech není vidět zřetelný práškový profil, je pravděpodobné, že všechna spektra obsahují nějakou distribuci parametrů  $V_{zz}$  a  $\eta$ .

Srovnáním spekter jednotlivých vzorků vidíme, že s rostoucí koncentrací mědi se spektra rozšiřují, a tedy že se zvyšuje střední hodnota kvadrupólového štěpení.



Obrázek 4.1: Spektra NMR izotopu <sup>65</sup>Cu ve vzorcích  $LaCu_xAl_{4-x}$ , ve spodní části je detail centrálního přechodu.

Z tohoto trendu mírně vybočuje spektrum vzorku 0,75, které je o něco širší, než spektrum vzorku 0,90. Důvodem může být zastoupení dvou různých okolí mědi ve vzorku 0,75 se dvěma různými Knightovými posuvy. Dle spektra centrálního přechodu (viz Obrázek 4.1) by tento rozdíl mohl být cca 0,05 MHz.

#### 4.3.2 <sup>63</sup>Cu

Stejně jako u <sup>65</sup>Cu ve spektrech vidíme centrální přechod a nevýrazné vedlejší přechody a rovněž je pravděpodobné, že spektra obsahují distribuci kvadrupólových parametrů. Všechna spektra jsou velmi ovlivněna blízkostí rezonančních frekvencí <sup>63</sup>Cu a <sup>27</sup>Al (viz Tabulka 4.2 a Obrázek 4.2). Šířka spekter je proto zkreslená a nejzajímavější jsou detaily centrálních přechodů (viz Obrázek 4.2). Centrální přechod vzorku 0,75 opět obsahuje dvě složky s rozdílem rezonančních frekvencí cca 0,05 MHz.



Obrázek 4.2: Spektra NMR izotopu <sup>63</sup>Cu ve vzorcích LaCu<sub>x</sub>Al<sub>4-x</sub>, v horní části se spektrum prolíná s rezonancí <sup>27</sup>Al, ve spodní části je detail centrálního přechodu.

### 4.3.3 <sup>27</sup>Al

Část spekter se pro vyšší frekvence kryje se spektrem <sup>63</sup>Cu, spektra jsou ale ovlivněna výrazně méně, než spektra <sup>63</sup>Cu vzhledem k většímu zastoupení hliníku ve struktuře. Ve všech spektrech je dobře rozlišený centrální přechod. U vedlejších přechodů je, na rozdíl od mědi, patrná složitější struktura (viz Obrázek 4.3), pro všechny vzorky je ve spektru nejspíše obsaženo několik komponent s různými kvadrupólovými parametry. Ve spektrech vzorků 0,75 a 0,90 je dobře patrná nesymetrie prvního páru vedlejších přechodů i centrálního přechodu (viz Obrázek 4.3). To by mohlo odpovídat dvěma výrazným dvojicím parametrů  $V_{zz}$  a  $\eta$  s rozdílem Knightových posuvů cca 0,03 MHz pro vzorek 0,90 a cca 0,02 MHz pro vzorek 0,75.

Dle detailu centrálního přechodu spektra <sup>27</sup>Al by spektra všech vzorků mohla obsahovat dvě výrazné složky s odlišným Knightovým posuvem, přičemž s rostoucí koncentrací hliníku (tedy s klesající koncentrací mědi) roste vliv složky s vyšším rezonanční frekvencí.



Obrázek 4.3: Spektra NMR izotopu <sup>27</sup>Al ve vzorcích  $LaCu_xAl_{4-x}$ , v horní části se spektrum prolíná s rezonancí <sup>63</sup>Cu, ve spodní části je detail centrálního přechodu.

#### 4.3.4 <sup>139</sup>La

V naměřených spektrech všech vzorků je, na rozdíl od spekter ostatních izotopů, výrazný práškový profil (viz Obrázek 4.4). Zřetelně je vidět pět přechodů - centrální a dva páry vedlejších, poslední pár vedlejších přechodů ( $\frac{7}{2}$   $\leftrightarrow$   $\frac{5}{2}$  a  $-\frac{7}{2} \leftrightarrow -\frac{5}{2}$ ) není příliš rozlišený. Naměřená spektra všech vzorků jsou veľmi široká - pro všechny vzorky více než 12 MHz. Spektra lanthanu jsou tedy ze všech měřených spekter nejširší. Z detailu centrálního přechodu (viz Obrázek 4.4) vidíme, že je pro všechny vzorky značně nesymetrický. Ve spektrech se tedy projevuje vliv kvadrupólové interakce i ve druhém řádu poruchové teorie. Srovnáme-li spektra lanthanu jednotlivých vzorků, vidíme, že s rostoucí koncentrací mědi se vedlejší přechody vzdalují od centrálního přechodu. S rostoucí koncentrací mědi tedy zesiluje kvadrupólová interakce. To odpovídá tomu, že se změnou koncentrace mědi se mění celá buňka a monotónně se mění parametry kvadrupólové interakce. Srovnáním spekter vzorků 1 a 0,90 vidíme, že mají téměř shodný tvar centrálního přechodu, stejně tak jsou velmi podobné i kraje spekter těchto vzorků. Je tedy pravděpodobné, že hodnoty  $V_{zz}$  a  $\eta$  jsou v těchto vzorcích velmi blízké. Z detailu centrálních přechodů vidíme, že rovněž centrální přechody vzorků 0,75 a 1,1 jsou



Obrázek 4.4: Spektra NMR izotopu <sup>139</sup>La ve vzorcích  $LaCu_xAl_{4-x}$ , ve spodní části je detail centrálního přechodu.



Obrázek 4.5: Závislost velikosti Knightova posuvu centrálního přechodu spektra NMR izotopu $^{65}Cu$ a $^{63}Cu$ ve vzorcích  ${\rm LaCu}_x{\rm Al}_{4-x}$ na koncentraci mědi.

si podobné a výrazně se liší od spekter vzorků 0,90 a 1. Z tvaru spektra lanthanu ve vzorku 1 je zřejmé, že ho lze popsat jen jednou dvojicí parametrů  $V_{zz}$  a  $\eta$ , pravděpodobně také vzorek 0,9 a možná i 1,1. Je ale zřejmé, že spektrum vzorku 0,75 je třeba popsat distribucí více dvojic parametrů  $V_{zz}$  a  $\eta$ , ve vzorku 0,75 je tedy zastoupeno více různých okolí lanthanu.

#### 4.4 Rozbor spekter

Ve spektrech obou izotopů mědi se s rostoucí koncentrací mědi snižuje velikost Knightova posuvu a tedy snižuje frekvence těžiště centrálního přechodu (viz Obrázek 4.5), tato závislost je pro oba izotopy téměř lineární.



Obrázek 4.6: Spektrum NMR izotopů  ${}^{63}$ Cu a  ${}^{27}$ Al ve vzorku LaCu<sub>1</sub>Al<sub>3</sub> měřené s paramtery odpovídajícími izotopu  ${}^{63}$ Cu (nahoře) a s paramtery odpovídajícími izotopu  ${}^{27}$ Al (dole).

Spektra izotopů <sup>27</sup>Al a <sup>63</sup>Cu jsou výrazně ovlivněna blízkostí rezonančních frekvencí (viz Tabulka 4.2). Tento vliv dobře ilustrují spektra obou izotopů najednou při měření s parametry odpovídajícími <sup>63</sup>Cu (viz Obrázek 4.6 nahoře) a

při měření s parametry odpovídajícími <sup>27</sup>Al (viz Obrázek 4.6 dole). Srovnáním těchto spekter vidíme, že spektrum mědi je ovlivněno výrazně více, než spektrum hliníku.

#### 4.4.1 Simulace

Pro získání přesných parametrů kvadrupólové interakce by bylo t5eba naměřená spektra nafitovat pomocí vhodného modelu. Tento postup ale není v případě našich spekter možný. Prvním důvodem je to, že některá spektra zjevně obsahují distribuci kvadrupólových parametrů a Knightových posuvů. Druhým důvodem je zvolený přístup při excitaci - zejména vedlejší přechody nebyly excitovány optimálně, a proto poměry intenzit nemusí odpovídat teoretickým modelům. Proto je třeba při analýze spekter zvolit jiný postup. Spektrum lze nasimulovat a poté srovnat s naměřeným spektrem, na základě srovnání s různými simulacemi lze odhadnout možné hodnoty či rozsahy parametrů.

Izotop	x		$N_k$	$\eta$	$C_q$	$R_L$	$R_G$
					$(\mathrm{kHz})$	$(\mathrm{kHz})$	$(\mathrm{kHz})$
<sup>65</sup> Cu	0,75	$\max Q$	1	0	5500	50	50
		min $Q$	1	0	1100	50	50
		$\operatorname{central}$	1	0	9000	20,4	28
<sup>65</sup> Cu	1	$\max Q$	1	0	7000	20	20
		stř. $Q$	1	0	2000	20	20
		min $Q$	1	0	1000	20	20
		$\operatorname{central}$	1	0	5000	12	12
<sup>27</sup> Al	$0,\!9$		2	0,79	5800	10	0
				0	1500	30	0
<sup>27</sup> Al	1		3	0	5900	20	0
				0	900	30	0
				0	4500	20	0
<sup>139</sup> La	1		1	0	30500	30	0
$^{139}$ La	$1,\!1$		1	0	30900	30	0

Tabulka 4.3: Parametry simulací spekter NMR vzorků LaCu<sub>x</sub>Al<sub>4-x</sub>, kde max Q (min Q) je simulace odpovídající maximální (minimální) možné hodnotě kvadrupólového štěpení, které může být obsažené v naměřeném spektru, central je simulace co nejlépe odpovídající centrálnímu přechodu, stř. Q je simulace odpovídající střední hodnotě kvadrupólového štěpení v daném spektru,  $N_k$  je počet komponent dané simulace,  $\eta$  je parametr asymetrie,  $C_q$  je konstanta kvadupólové interakce,  $R_L$  je Lorentzovské rozšíření spektra a  $R_G$  je Gaussovské rozšíření spektra.

Spektra NMR lze simulovat pomocí programu Sola, jež je součástí programu TopSpin. Je možné měnit tyto parametry simulace: počet komponent (každá odpovídá jedné pozici daného izotopu), kvadrupólový moment Q, asymetrie  $\eta$ , Knightův posuv a rozšíření (Lorentzovské a Gaussovské) (viz Tabulka 4.3). Cílem simulování je nalézt takové modelové spektrum, které vystihuje všechny hlavní rysy spektra (šířka celého spektra, počet a pozice výrazných přechodů atd.) při tolerování mírných odchylek v intenzitách či šířkách spektrálních čar. Zároveň je třeba udržet co nejnižší počet volných parametrů, aby byla simulace věrohodná, a další přidávat, jen pokud je to nezbytně nutné. Parametr asymetrie  $\eta$  proto ponecháváme nulový, pokud není z tvaru naměřeného spektra zřejmá jeho nenulovost. Rovněž nezvyšujeme počet komponent spektra, pokud lze tvar spektra vysvětlit pomocí již existujících volných parametrů, respektive jejich rozumnou kombinací.



Obrázek 4.7: Simulace spektra NMR izotopu  ${}^{65}$ Cu ve vzorku LaCu<sub>0,75</sub>Al<sub>3,25</sub>, ve spodní části je detail centrálního přechodu.

Pro spektrum <sup>65</sup>Cu ve vzorku LaCu<sub>0,75</sub>Al<sub>3,25</sub> jsme provedli tři simulce (viz Obrázek 4.7), všechny tři mají nulovou asymetrii a obsahují pouze jednu komponentu (viz Tabulka 4.3). První a druhá nich jsou maximální a minimální kvadrupólové štěpení, které může být obsažené ve spektru, aby simulace nevybočovala ze spektrálního tvaru naměřeného spektra. Třetí simulace se pokouší vysvětlit asymetrický tvar centrálního přechodu výhradně pomocí kvadrupólové interakce. Ze

srovnání této simulace a krajů spektra je zřejmé, že pokud by asymetrie centrálního přechodu byla způsobena pouze kvadrupólovou interakcí, v naměřeném spektru by musely být vzdálenější necentrální přechody, které ve spektru ale nepozorujeme. Tvar centrálního přechodu tedy nelze vysvětlit pomocí kvadrupólového štěpení, spektrum proto musí obsahovat dvě komponenty s odlišným Knightovým posuvem.

Pro spektrum <sup>65</sup>Cu ve vzorku LaCu<sub>1</sub>Al<sub>3</sub> jsme provedli čtyři simulace s nulovou asymetrií obsahující jednu komponentu (viz Tabulka 4.3). Oproti spektru vzorku LaCu<sub>0,75</sub>Al<sub>3,25</sub> byla navíc provedena simulace odpovídající střední hodnotě kvadrupólového štěpení ve spektru. Srovnáním parametrů vidíme, že rozšíření centrálního přechodu tohoto spektra lze vysvětlit kvadrupólovou interakcí, konstanta kvadrupólové interakce simulace popisující centrální přechod (5000 kHz) leží mezi nejvyšší (7000 kHz) a nejnižší (1000 kHz) hodnotou, která ještě může být ve spektru.

Spektra <sup>27</sup>Al mají nesymetrické centrální přechody. Pokud by tento tvar způsobil kvadrupól, ve spektru by muselo být vidět větší štěpení, a proto (stejně, jako u spektra <sup>65</sup>Cu ve vzorku LaCu<sub>0,75</sub>Al<sub>3,25</sub>) musí spektra <sup>27</sup>Al obsahovat dvě komponenty s různými Knightovými posuvy.



Obrázek 4.8: Simulace spektra NMR izotopu  $^{27}\mathrm{Al}$ ve vzorku LaCu\_{0,9}\mathrm{Al}\_{3,1}, ve spodní části je detail centrálního přechodu.

Simulace spektra <sup>27</sup>Al ve vzorku La $Cu_{0,9}Al_{3,1}$  obsahuje dvě komponenty, přičemž jedna má nenulový parametr asymetrie (viz Tabulka 4.3). Tato simulace rozumně vysvětluje okraje spektra, centrální přechod už ne, chybí další komponenta (viz Obrázek 4.8).



Obrázek 4.9: Simulace spektra NMR izotopu <sup>27</sup>Al ve vzorku LaCu<sub>1</sub>Al<sub>3</sub>, ve spodní části je detail centrálního přechodu.

Simulace spektra <sup>27</sup>Al ve vzorku LaCu<sub>1</sub>Al<sub>3</sub> obsahuje tři komponenty s odlišnou velikostí konstanty kvadrupólové interakce (viz Obrázek 4.9 a Tabulka 4.3). Tato simulace popisuje kraje spektra a i centrální přechod je vysvětlen relativně uspokojivě. Druhou možností simulování tohoto spektra je zohlednění nenulové asymetrie jedné z pozic hliníku v předpokládané struktuře. Použijeme-li simulaci obsahující dvě komponenty, z nichž jedna má nenulový parametr asymetrie, dostaneme podobnou shodu, jako u předchozí simulace obsahující tři složky a nulovou asymetrii. Vzhledem k tomu, že spektrum je složité a na první pohled je zřejmé, že obsahuje distribuci parametrů  $V_{zz}$  a  $\eta$ , nelze na základě tohoto postupu rozhodnout, která z těchto simulací je lepší.

Ze simulace spektra <sup>139</sup>La ve vzorku La $Cu_1Al_3$  obsahující jednu komponentu a nulový parametr asymetrie (viz Obrázek 4.10 a Tabulka 4.3) je vidět, že celé spektrum popisuje přijatelně a že šířku centrálního přechodu lze v tomto případě vysvětlit 2. řádem poruchy způsobené kvadrupólovou interakcí.



Obrázek 4.10: Simulace spektra NMR izotopu  $^{139}$ La ve vzorku LaCu<sub>1</sub>Al<sub>3</sub>, ve spodní části je detail centrálního přechodu.

Simulace spektra <sup>139</sup>La ve vzorku LaCu<sub>1,1</sub>Al<sub>2,9</sub> obsahuje rovněž jednu komponentu a nulový parametr asymetrie (viz Obrázek 4.11 a Tabulka 4.3). Je ale zřejmé, že pro popis tohoto spektra jedna komponenta nestačí - nepopisuje dobře úplné kraje spekter a ani centrální přechod, zejména jeho prostřední část.

#### 4.4.2 Shrnutí

Ve vzorku LaCu<sub>0,75</sub>Al<sub>3,25</sub> je meď nejméně na dvou různých pozicích s rozdílem Knightova posuvu cca 0,05 MHz. Hliník je rovněž alespoň na dvou různých pozicích s rozdílem Knightových posuvů cca 0,02 MHz, složka s vyšším Knightovým posuvem je ze spekter všech vzorků nejvýraznější u tohoto vzorku. Spektrum lanthanu zjevně obsahuje poměrně širokou distribuci parametrů  $V_{zz}$  a  $\eta$ , na základě tohoto experimentu ale nelze určit kolik různých okolí lanthanu se v tomto vzorku vyskytuje. Srovnáním se spektrem vzorku 1 (čistého vzorku), zejména z detailu centrálního přechodu je vidět, že se okolí lanthanu v těchto vzorcích výrazně liší.

Ze spekter mědi ve vzorku LaCu<sub>0,9</sub>Al<sub>3,1</sub> nelze jednoznačně určit, zda se měď nachází na jedné nebo více pozicích, vzhledem k absenci práškového profilu ve spektrech se ale pravděpodobně jedná o více pozic než jednu s (u mědi nejužší) distribucí parametrů  $V_{zz}$  a  $\eta$ . Hliník je v tomto vzorku alespoň na třech různých



Obrázek 4.11: Simulace spektra NMR izotopu <sup>139</sup>La ve vzorku La $Cu_{1,1}Al_{2,9}$ , ve spodní části je detail centrálního přechodu.

pozicích, přičemž alespoň jedna z nich nemá osovou symetrii tenzoru gradientu elektrického pole. Spektrum lanthanu lze vysvětlit pomocí jediné dvojice parametrů  $V_{zz}$  a  $\eta$  velmi blízkých parametrům vzorku 1.

Spektru <sup>65</sup>Cu ve vzorku LaCu<sub>1</sub>Al<sub>3</sub> odpovídá distribuce parametrů  $V_{zz}$  a  $\eta$ , na základě experimentu nelze určit, o kolik dvojic se jedná. Spektrum hliníku odpovídá minimálně dvěma různým pozicím, tři komponenty s velkým rozptylem velikosti kvadrupólové interakce vysvětlují spektrum přijatelně, stejně tak, jako dvě komponenty, ze kterých má jedna nenulový parametr asymetrie. Lanthan je v tomto vzorku velmi pravděpodobně na jedné pozici.

Spektru <sup>65</sup>Cu ve vzorku LaCu<sub>1,1</sub>Al<sub>2,9</sub> odpovídá poměrně široká distribuce parametrů  $V_{zz}$  a  $\eta$  (u mědi nejširší ze všech zkoumaných vzorků), měď se v tomto vzorku tedy nachází alespoň na dvou pozicích, nejspíše ale na více. Hliník je alespoň na dvou pozicích, přesný počet nelze určit. Spektrum lanthanu obsahuje alespoň dvě komponenty, vzhledem ke tvaru spektra je tento počet pravděpodobně vyšší.

# Závěr

Tato práce se zabývá studiem struktury LaCuAl<sub>3</sub>. Cílem bylo změření spekter NMR čtyř vzorků lišících se poměrem mědi a hliníku, srovnání těchto spekter s teoretickou strukturou LaCuAl<sub>3</sub> a studium vlivu změny poměru koncentrce mědi a hliníku na strukturu.

Konkrétní výsledky jsou shrnuty v následujících bodech:

- Byla změřena spektra jaderné magnetické a kvadrupólové rezonance izotopů <sup>63</sup>Cu, <sup>65</sup>Cu, <sup>27</sup>Al a <sup>139</sup>La v práškových vzorcích LaCu<sub>0,75</sub>Al<sub>3,25</sub>, LaCu<sub>0,9</sub>Al<sub>3,1</sub>, LaCu<sub>1</sub>Al<sub>3</sub> a LaCu<sub>1,1</sub>Al<sub>2,9</sub> při pokojové teplotě v externím statickém magnetickém poli 9,4 T. Pomocí programu Sola (součást programu TopSpin) byla část těchto spekter simulována a výsledky těchto simulací byly srovnány s předpoklady o strutuře LaCuAl<sub>3</sub>.
- Analýzou spekter vzorku LaCuAl<sub>3</sub> bylo zjištěno, že spektra mědi a hliníku vykazují poměrně širokou distribuci parametrů  $V_{zz}$  a  $\eta$ , což lze interpretovat tak, že měď a hliník neobsazují vždy stejné pozice. Ze spektra lanthanu je zřejmé, že pokud je taková neuspořádanost mědi a hliníku ve vzorku přítomná, na symetrii okolí lanthanu má vliv minimální.
- Při srovnání výsledků pro vzorek LaCuAl<sub>3</sub> s předpokládanou strukturou typu BaNiSn<sub>3</sub> nemůžeme potvrdit ani vyloučit, zda měď a hliník obsazují vždy stejné pozice. Naproti tomu předpoklad, že lanthan obsazuje jedinou polohu a že této poloze odpovídá osově symetrický tenzor gradientu elektrického pole, se poměrně dobře shoduje s výsledky experimentu.
- Srovnáním spekter vzorků s různým poměrem mědi a hliníku byly zjištěny monotónní změny ve spektrech všech izotopů, což odpovídá předpokladu o monotónní změně mřížových parametrů. Změny s rostoucí koncentrací mědi jsou konkrétně:
  - ve spektrech obou izotopů mědi se monotónně snižuje Knightův posuv,
  - ve spektrech hliníku klesá vliv složky spektra s vyšším Knightovým posuvem,
  - $-\,$ ve spektrech lanthanu se vzdalují vedlejší přechody od centrálního přechodu.

### Seznam použité literatury

- ABRAGAM, A. (1986). *Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford Science Publications, Clarendon Press.
- CARR, H. Y. a PURCELL, E. M. (1954). Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. *Phys. Rev.*, **94**, 630–638.
- CHLAN, V. (2004). Studium hyperjemných interakcí v magnetických granátech yttria a lutecia metodou NMR a NQR. Diplomová práce, Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta.
- FENZKE, D., FREUNDE, D., FRÖHLICH, T. a HAASE, J. (1984). NMR intensity measurements of half-integer quadrupole nuclei. *Chem. Phys. Lett.*, **111**, 171– 175.
- HILLIER, A. D., ADJORA, D. T., MANUEL, P., ANAND, V., TAYLOR, J. W. a MCEWEN, K. A. (2012). Muon spin relaxation and neutron scattering investigations of the noncentrosymmetric heavy-fermion antiferromagnet CeRhGe<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 85, 134405.
- JOSHI DEVANG, A., BURGER, P., ADELMANN, P., ERNST, D., WOLF, T., SPARTA, K., ROTH, G., GRUBE, K., MEINGAST, C. a LÖHNEYSEN, H. v. (2012). Magnetic properties of single-crystalline CeCuGa<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 86, 035144.
- KLICPERA, M., JAVORSKÝ, P., ČERMÁK, P., RUDAJEVOVÁ, A., DANIŠ, S., BRUNÁTOVÁ, T. a CÍSAŘOVÁ, I. (2013). Crystal structure and its stability in CeCuAl<sub>3</sub> single crystal. *Intermetallics*, 46, 126–130.
- KNIGHT, W. D. (1949). Nuclear magnetic resonance shift in metals. *Phys. Rev.*, **76**, 1259–1260.
- MAN, P. P. (2011a). Quadrupolar interactions. In *Encyklopedia of Magnetic* Resonance.
- MAN, P. P. (2011b). NMR of quadrupolar nuclei in solid materials. In *Encyklopedia of Magnetic Resonance*.
- MEIBOOM, S. a GILL, D. (1958). Modified spinal echo method for measuring nuclear relaxation times. *Rev. Sci. Instrum.*, **29**, 688–691.
- MOZE, O. a BUSCHOW, K. H. J. (1996). Crystal structure of CeCuAl<sub>3</sub> and its influence on magnetic properties. J. of Alloys and Compounds, 245, 123–115.
- PAKE, G. E. (1948). Nuclear resonance absorption in hydrated crystals: Fine structure of teho proton line. J. Chem. Phys., 16, 327–336.
- PASCHEN, S., FELDER, E. a OTT, H. R. (1998). Transport and thermodynamic properties of CeAuAl<sub>3</sub>. *Eur. Phys. J B*, **2**, 169–176.
- SEDLÁK, B. a KUZ'MIN, R. N. (1978). Jaderné resonanční metody ve fyzice pevných látek. Státní pedagogické nakladatelství, Praha.

- SLICHTER, C. P. (1990). Principles of Magnetic Resonance. rev. vyd. Springer Verlag, Berlin.
- Šтěр<br/>А́лкоvá, H. (2017). Metody magnetické rezonance v biofyzice. Materiály k přednášce.

# Seznam obrázků

$1.1 \\ 1.2$	Zeemanův multiplet pro jádro se spinem $I = \frac{7}{2}$	5
	$C_q$ a $\eta$	9
1.3	Spinové echo	12
1.4	Pulsní sekvence Carr-Purcell-Meiboom-Gill	12
2.1	Struktura BaAl <sub>4</sub> , ThCr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> a Struktura BaNiSn <sub>3</sub>	13
3.1	Experimentální uspořádání pulsního spektrometru NMR $~$	15
4.1	Spektra NMR izotopu <sup>65</sup> Cu ve vzorcích $LaCu_xAl_{4-x}$	19
4.2	Spektra NMR izotopu <sup>63</sup> Cu ve vzorcích $LaCu_xAl_{4-x}$	20
4.3	Spektra NMR izotopu <sup>27</sup> Al ve vzorcích $LaCu_xAl_{4-x}$	21
4.4	Spektra NMR izotopu <sup>139</sup> La ve vzorcích $LaCu_xAl_{4-x}$	22
4.5	Závislost velikosti Knightova posuvu centrálního přechodu spektra	
	NMR izotopu ${}^{65}$ Cu a ${}^{63}$ Cu ve vzorcích LaCu <sub>x</sub> Al <sub>4-x</sub> na koncentraci	
	mědi $\ldots$	22
4.6	Spektrum NMR izotopů $^{63}$ Cu a $^{27}$ Al ve vzorku LaCu <sub>1</sub> Al <sub>3</sub>	23
4.7	Simulace spektra NMR izotopu $^{65}\mathrm{Cu}$ ve vzorku La Cu_{0,75}\mathrm{Al}_{3,25}	25
4.8	Simulace spektra NMR izotopu $^{27}$ Al ve vzorku LaCu <sub>0,9</sub> Al <sub>3,1</sub>	26
4.9	Simulace spektra NMR izotopu $^{27}$ Al ve vzorku LaCu <sub>1</sub> Al <sub>3</sub>	27
4.10	Simulace spektra NMR izotopu $^{139}$ La ve vzorku LaCu <sub>1</sub> Al <sub>3</sub>	28
4.11	Simulace spektra NMR izotopu $^{139}$ La ve vzorku LaCu <sub>1,1</sub> Al <sub>2,9</sub>	29

# Seznam tabulek

4.1	Parametry měření spekter NMR vzorků $LaCu_xAl_{4-x}$	17
4.2	Parametry izotopů	18
4.3	Parametry simulací spekter NMR vzorků La $Cu_xAl_{4-x}$	24

# Seznam použitých zkratek

CPMG - pulsní sekvence Carr-Purcell-Meiboom-Gill FID - signál volné precese NMR - jaderná magnetická rezonance NQR - jaderná kvadrupólová rezonance