

Nuklearna magnetska rezonancija u kalijevu tantalatu

Jakov Budić

Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Bijenička 32, Zagreb

(Dana: 21. siječnja 2024.)

Kalijev je tantalat kristalinična keramika čija su svojstva još neistražena. U ovom radu bavimo se nuklearnom magnetskom rezonancijom jezgre tantala, spina $7/2$, gdje je primarni cilj odrediti apsolutni volumni udio zidova dislokacija u uzorku deformiranom smicanjem do 2,9%. U radu su izneseni osnovni koncepti nuklearne magnetske i kvadrupolne rezonancije te vezanje naprezanja na magnetizam. Objasnen je postupak numeričkog računa teorijskih NMR intenziteta te je predložena metoda prilagodbe takve krivulje na eksperimentalne podatke. Izmjerena su dva spektra, prije i poslije deformacije uzorka u polju od 12 T te je napravljena njihova usporedba koja je pokazala pojavljivanje (i stapanje) satelitskih linije u prisustvu dislokacijskih zidova. Na kraju je uočena i asimetrija u spektru deformiranog uzorka te je komentirano njeno podrijetlo.

I. UVOD

A. Nuklearna magnetska i kvadrupolna rezonancija

1. Pulsni NMR eksperiment

Nuklearna magnetska rezonancija temelji se na činjenici da jezgre atoma imaju spin koji međudjeluje s magnetskim poljima. Postavimo li jezgru u statično magnetsko polje, njen će se spin htjeti poravnati sa smjerom polja budući da je to energetski povoljnije stanje. U slučaju da jezgra ima angularni moment $\hbar I$, spin će precesirati oko osi magnetskoga polja frekvencijom

$$\nu_L = \frac{1}{2\pi} \gamma H_0 \quad (1)$$

gdje je γ giromagnetski faktor takav da je magnetski moment $\mu = \gamma \hbar I$, dok je H_0 statično magnetsko polje. Uzmemo li u obzir makroskopski broj čestica u magnetskom polju, doći će do pojave vektora magnetizacije M koji će, poput spina, precesirati oko osi vanjskog polja Larmorovom frekvencijom. Kvantnomehanički promatrano, nuklearni spin, pa time i magnetski moment, može imati samo diskretne orijentacije u odnosu na magnetsko polje. Kako je makroskopska magnetizacija suma velikog broja nuklearnih magnetskih momenta, njena orijentacija može biti proizvoljna. Postavimo li magnetsko polje H_1 koje rotira Larmorovom frekvencijom u ravninu okomitu na statično polje može doći do zakretanja makroskopske magnetizacije. Pravom kombinacijom duljine i intenziteta polja H_1 moguće je postići zakretanje magnetizacije M za kut $\pi/2$ i π što se naziva $\pi/2$ odnosno π pulsevima. Nakon zakretanja i isključivanja polja H_1 , magnetizacija precesira oko smjera H_1 te u zavojnici može inducirati struju Larmorove frekvencije u potpunoj analogiji s električnim generatorom. Valja napomenuti da nakon isključivanja polja H_1 dolazi do relaksacije spinova, odnosno njihovo vraćanje u smjer polja H_0 . Karakteristično vrijeme za ovaj proces konvencionalno označava se s T_1 .

U praksi se često za detekciju koristi *spinska jeka*. To je pojava koja se postiže djelovanjem $\pi/2$ pulsom, te zatim

π pulsom što rezultira magnetizacijom okomitom na laboratorijsko polje H_0 , ali zarotiranom za dodatnih 180° . Razlog tome je tehničke prirode i detaljno je objašnjen u literaturi [1], gdje su razrađeni i ostali ovdje spomenuti pojmovi.

2. Struktura NMR spektra i rezonantne frekvencije

Jezgre spina $I > \frac{1}{2}$ nose i električni kvadrupolni moment Q koji se veže na statične i fluktuirajuće gradijente električnih polja (EFG) nastalih raspodjelom naboja u okolini jezgre. Slijedi pregled ključnih koncepata za ovaj rad, napisan na temelju [2]. Osnovni hamiltonijan nuklearnog spina za NMR spektre sastoji se od Zeemanovog člana (2) koji opisuje efekt vanjskog polja H te kvadrupolnog člana koji opisuje interakciju nuklearnog kvadrupolnog momenta s tenzorom gradijenta električnog polja $V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial i \partial j}$ u točki promatranja (3).

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar I \cdot (\hat{\mathbf{1}} + \hat{\mathbf{K}}) \cdot \mathbf{H} \quad (2)$$

$$+ \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (3)$$

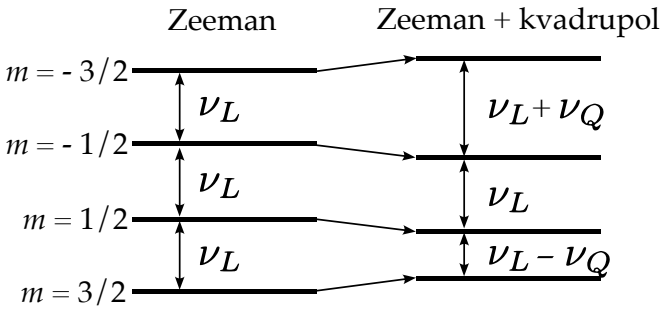
U gornjoj jednakosti $\hat{\mathbf{K}}$ predstavlja tenzor NMR pomaka, a $\hat{\mathbf{1}}$ jedinični tenzor. Prema konvencionalnoj notaciji, $q = \left| \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right| = V_{zz}$ jest principalna komponenta EFG tenzora, dok je $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ parametar EFG asimetrije. Principalne osi tenzora (x, y, z) definirane su tako da je $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$.

Na temelju gornjeg hamiltonijana moguće je izvući nekoliko glavnih zaključaka o izgledu NMR spektra koji se mogu koristiti u opisu eksperimentalnih podataka. U limesu visokih polja $\gamma H \gg \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)}$, kvadrupolni se član može tretirati kao perturbacija. Dodamo li na taj limes i pretpostavku da se radi o aksijalno simetričnom sustavu, gdje je $\eta = 0$, račun energije znatno se pojednostavljuje. Neka je θ kut između polja H i principalne osi EFG tenzora z . Za pojednostavljeni slučaj, kada je $\theta = 0$,

svojstvene energije poprimaju egzaktnu formu

$$E_m = -\hbar\gamma H(1 + K)m + h\nu_Q \frac{m^2}{2}, \quad \nu_Q = \frac{3e^2qQ}{2hI(2I-1)}, \quad (4)$$

gdje pretpostavljamo skalarni NMR pomak K , dok je m kvantni broj (I_z). Odavde slijedi da, u prvom redu računa smetnje, energetski prijelaz ($-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$) ne ovisi o ν_Q dok su prijelazi ($\pm m \leftrightarrow \pm(m+1)$) pomaknuti za $\pm\nu_Q, \pm 2\nu_Q, \dots$, za $m = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$, što je shematski prikazano na slici 1.



Slika 1. Shematski prikaz energetskih prijelaza između susjednih stanja bez kvadrupolnih doprinosa (lijevo) i s kvadrupolnim doprinosom u prvom redu računa smetnje (desno).

Računajući razlike energetskih stanje pomoću jednadžbe (4), rezonantne frekvencije (ν_{NMR}) u općenitijem slučaju za $\theta \neq 0$, u prvom redu računa smetnje možemo zapisati kao:

$$\nu_{\text{NMR}} = \nu_L \pm n\nu_Q(3 \cos^2 \theta - 1)/2, \quad (5)$$

gdje je ν_L po definiciju Larmorova frekvencija (1), a $n = 1, 2, \dots$ označava energetske prijelaze počevši od ($\pm\frac{1}{2} \leftrightarrow \pm\frac{3}{2}$), pa prema višim spinskim kvantnim brojevima. Rezonanciju na frekvenciji kada je $n = 0$ nazivamo *centralnom linijom* dok su linije pomaknute za $\pm n\nu_Q$ poznate kao *sateliti prvog reda*.

Rezonantna frekvencija centralne linije (ν_{central}) ne ovisi o kvadrupolnom momentu u prvom redu računa smetnje, stoga je njena širina definirana drugim redom računa smetnje.

$$\nu_{\text{central}} = \nu_L - \frac{\nu_Q^2}{16\nu_L} \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \sin^2 \theta (9 \cos^2 \theta - 1) \quad (6)$$

3. Relativni intenziteti spektralnih linija

Intenziteti centralne linije i satelita mogu se izračunati egzaktno te je njihov omjer jednoznačno definiran. Za slučaj spina $I = \frac{7}{2}$, intenziteti pojedinih prijelaza slijede,

počevši od centralne linije, preko unutarnje, zatim srednje i vanjske linije:

$$\begin{aligned} F_{\text{central}} &= \frac{2}{21} I_0 & F_{\text{medium}} &= \frac{\sqrt{12}}{42} I_0 \\ F_{\text{inner}} &= \frac{\sqrt{15}}{42} I_0 & F_{\text{outer}} &= \frac{\sqrt{7}}{42} I_0, \end{aligned} \quad (7)$$

gdje I_0 označava arbitrarni intenzitet linije. Dakle, omjer centralne linije i satelita je $16 : 15 : 12 : 7$ što i jest ključna informacija, budući da I_0 nije fizikalno relevantan. Detaljan je račun objavljen u članku [3].

B. Vezanje naprezanja na magnetizam

Poznato je da prisustvo dislokacija može modificirati lokalna magnetska svojstva materijala. Naprezanje, odnosno primjena stresa može dodatno utjecati na magnetska stanja u kristalnim strukturama, što ukazuje na potencijalno vezanje polja napetosti na magnetizam. Stres je značajno veći u području blizu dislokacijskih zidova u odnosu na prostor između njih, a korelacija između magnetizma i stresa je često uočena kod brojnih materijala. Dakle, očekujemo da će NMR spektar ovisiti o polju naprezanja.

EFG tenzor V_{ij} , u limesu malih deformacija, može se zapisati preko tenzora elastičnog naprezanja ε_{kl} na način da je

$$V_{ij} = \sum_{k,l} S_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad i, j, k, l = x, y, z, \quad (8)$$

gdje je S_{ijkl} "gradijent-elastični" tenzor četvrtog ranga. Detaljnom analizom ovog tenzora broj neovisnih, neiščezavajućih komponenti smanjuje se s 81 na S_{xxxx} , S_{xxyy} i S_{yyzz} . Daljnjim se računom može pokazati da su dijagonalne komponente EFG tenzora sljedeće

$$\begin{aligned} V_{xx} &= S_{xxxx} [\varepsilon_{xx} - (\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})/2] \\ V_{yy} &= S_{xxxx} [\varepsilon_{yy} - (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zz})/2] \\ V_{zz} &= S_{xxxx} [\varepsilon_{zz} - (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})/2]. \end{aligned} \quad (9)$$

Budući da je u NMR-u opservabilan samo "traceless" dio EFG tenzora V_{ij} , ostale komponente nisu relevantne za ovaj rad.

Precizniji iskaz kvadrupolnog doprinosa hamiltonijanu (3) u koordinatama principalnih osi EFG tenzora je

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{2I(I+1)} \sum_i V_{ii} I_i^2, \quad (10)$$

u kojeg možemo uvrstiti komponente EFG tenzora iz jednadžbe (9). Postupkom opisanim u odjeljku IA 2 možemo doći do izraza za svojstvene energije i potom kvadrupolne frekvencije u prvom redu računa smetnje

$$\nu_Q = \frac{eQ}{2h} S_{xxxx} [\varepsilon_{zz} - (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})/2], \quad (11)$$

u kojem je sada jasno da kvadrupolni pomaci u energijama direktno ovise o polju naprezanja. Rigorozan matematički formalizam objašnjen je u [4].

Promotrimo li dvodimenzionalni slučaj, jednadžba (11) svodi se na oblik

$$\nu_Q = A \cdot \left(\varepsilon_a - \frac{1}{2} \varepsilon_b \right), \quad (12)$$

gdje $A = \frac{eQ}{2h} S_{xxxx}$ predstavlja konstantu vezanja naprezanja na magnetizam, dok su ε_a i ε_b komponente ε_{xx} i ε_{yy} takve da je $\varepsilon_a > \varepsilon_b$ na svakom lokalitetu, odnosno promatranoj jezgri u jediničnoj ćeliji. Fizikalna intuicija rezultata (12) leži u geometrijskoj interpretaciji ovakve kombinacije komponenata naprezanja. U trodimenzionalnom slučaju, radi se o mjeri odstupanja ćelije od kocke, dok se to svodi na pravokutnik u dvije dimenzije. Faktor 1/2 u (12) pojavljuje se zbog trodimenzionalnih efekata preslikanih u dvije dimenzije i nije ga moguće izostaviti.

C. Deformacije u kristalnim strukturama

Jednodimenzionalni ili linearni defekt oko kojeg su neki atomi neporavnati s ostatkom kristalne rešetke naziva se *dislokacijom* koja se označava simbolom \perp . Posmačno ("shear") deformiranje kristalne strukture rezultira pojavom dislociranih ćelija, to jest dislokacija. One često postoje i u nedeformiranim kristalima, no primjenom stresa može doći do pojave dislokacijskih zidova, odnosno grupacije dislokacija takve da tvori dvodimenzionalnu ravninu u strukturi.

Deformacije mogu biti elastične, kada stres i naprezanje ovise linearno jedan o drugome, te plastične, prilikom čega dolazi do narušenja linearnosti i pojave trajne deformacije. Mehanizam nastajanja plastičnih deformacija u kristaliničnim keramikama (poput kalijva tantalata) jest pomicanje dislokacija i njihovo uređenje. [5]

Kako bi opisali naprezanje koje potječe od dislokacijskih zidova potrebno je napraviti određene pretpo-

stavke koje odgovaraju eksperimentalno promatranom sustavu. Dislokacijski su zidovi ekvidistantni s razmakom h između dislokacija u smjeru y -osi, dok z -os fiksiramo u smjeru dislokacijskih linija (slika 2). Za potrebe ovog modela, uzimamo da je $h = 14a_0$, gdje je $a_0 \approx 0,4$ nm konstanta kristalne rešetke.



Slika 2. Shematski prikaz dvodimenzionalnog presjeka kristala s dislokacijskim zidovima koji se protežu u beskonačnost u yz ravnini.

Za opis deformacije koristi se takozvani Burgerov vektor koji opisuje smjer i iznos distorzije kristalne rešetke zbog dislokacije. U spomenutom slučaju, skiciranom na slici 2, zbog simetrije možemo pretpostaviti da se Burgerovi vektori (b_n) nalaze u xy ravnini te prate uzorak

$$b_n = b_0 [\hat{x} + (-1)^n \hat{y}], \quad (13)$$

gdje je njihova pozicija na y -osi određena s $y_n = \frac{h}{2} + nh$, a n cijeli broj koji opisuje o kojoj se dislokaciji radi. Koristeći definicijske relacije za tenzor naprezanja i vektor pomaka moguće je doći do egzaktnih izraza za polje naprezanja u prostoru što je detaljno obrađeno u [6]. Konačni rezultat za dijagonalne komponente tenzora naprezanja daje

$$\varepsilon_{xx} \approx \frac{b_0}{4(1-\sigma)h} \left[2 \sin\left(\frac{2\pi y}{h}\right) \left(1 - 2\sigma + 4\pi \frac{|x|}{h}\right) e^{-2\pi \frac{|x|}{h}} + 4\pi\sigma \sin\left(\frac{\pi y}{h}\right) \frac{x}{h} e^{-\pi \frac{|x|}{h}} \right] \quad (14)$$

$$\varepsilon_{yy} \approx \frac{b_0}{4(1-\sigma)h} \left[2 \sin\left(\frac{2\pi y}{h}\right) \left(1 + 2\sigma - 4\pi \frac{|x|}{h}\right) e^{-2\pi \frac{|x|}{h}} + 4\pi \sin\left(\frac{\pi y}{h}\right) \frac{x}{h} e^{-\pi \frac{|x|}{h}} \right], \quad (15)$$

gdje je σ Poissonov omjer, a b_0 veličina Burgerova vektora. Budući da tenzor naprezanja ulazi linearno u izraz kvadrupolnu frekvenciju (12) možemo pretpostaviti da je omjer $b_0/h = 1$ što reducira broj nepoznanica, odnosno svi su nepoznati parametri grupirani u jedan.

II. MATERIJALI I METODA

A. Mjerni uređaj i mjerenja

Eksperimentalni postav za nuklearnu magnetsku rezonanciju u ovom eksperimentu izveden je na standardni

način, kako je opisano u nastavku.

Centralni uređaj postava u našim je mjeranjima spektrometar marke *Redstone - Tecmag*. Njegova je uloga je generacija pobude te analiza povratnog signala koji je rezultat mjerenja. Pobuda se šalje na pojačalo nakon čega preko "transcouplera" ulazi u rezonantni strujni krug u čijoj se zavojnici nalazi uzorak. Kako bismo rezonanciju mogli modulirati za različite frekvencije na kojima vršimo mjerenja, koristili smo dva promjenjiva keramička kondenzatora. Nakon pobude putem $\pi/2$ i π pulseva, opisanih u odjeljku IA 1, izlazni signal, ponovno putem "transcouplera" ulazi u spektrometar.

Korišteni je spektrometar fazno osjetljiv, stoga smo, za potrebe naših mjerenja, fazu podesili tako da sav signal bude u x kanalu.

Probu s uzorcima umetali smo u kriostat sa supravodljivim magnetom. Homogeno magnetsko polje korišteno u svim mjeranjima bilo je iznosa 12 T. Kako bismo imali kontrolu nad temperaturom uzorka, koristili smo ^4He kriostat s umetkom za variranje temperature (VTI) u kombinaciji s računalno kontroliranim grijanjem. Temperaturu smo mjerili dvama *Cernox* sensorima, jednim na probi, a jednim u samom VTI-u.

B. Uzorci

Predmet ovog istraživanja jest nuklearna magnetska rezonancija kalijeva tantalata (KTaO_3) te utjecaj naprezanja na njegova magnetska svojstva. Kalijev je tantalat materijal koji pripada skupini kristaliničnih keramika te ima perovskitnu kristalnu strukturu. Moguće ga je i dopirati što mijenja neka njegova svojstva, no to nije tema ovog rada. Valja napomenuti da je kalijev tantalat lako moguće dobiti u vrlo čistoj formi, što je pogodno za eksperimente nuklearne magnetske rezonancije.

Mjerenja smo vršili na jednom uzorku nedopiranog kalijeva tantalata, čistoće oko 98% i dimenzija približno $0,5\text{ cm} \times 0,5\text{ cm} \times 0,1\text{ cm}$. Nuklearnom smo magnetskom rezonancijom htjeli detektirati tantal, budući da se njegova rezonantna frekvencija nalazi u zahvalnom području te je njegov spin $7/2$ što znači da bi magnetski odziv trebao biti jak.

Nakon što smo izmjerili spektar nedeformiranog uzorka, uzorak smo, pomoću hidrauličke preše, posmačno, plastično deformirali za 2,9%. Spektar smo tada ponovno izmjerili nebi li uočili promjene u magnetskim svojstvima.

C. Analiza podataka i numerički račun intenziteta

Sirovi podaci prikupljeni spektrometrom inicijalno su obrađeni u programu *Macro LabView*. Daljnja je obrada i analiza obavljena u programskom jeziku *Python*.

1. Apsolutni volumni udio dislokacijskih zidova

Osnovni podatak koji je moguće dobiti iz rezultata NMR eksperimenta deformiranog uzorka jest apsolutni volumni udio (W) jediničnih ćelija pod utjecajem polja naprezanja. Ovaj je podatak direktno vidljiv iz težinskog omjera intenziteta centralne linije i satelita, gdje su težine relativni intenziteti linija dani izrazima (7).

$$W = \frac{I_{\text{satellite}}}{I_{\text{central}}} \frac{F_{\text{central}}}{F_{\text{inner}} + F_{\text{medium}} + F_{\text{outer}}} \quad (16)$$

$$\approx 4,99 \frac{I_{\text{satellite}}}{I_{\text{central}}} \quad (17)$$

Oznake $I_{\text{satellite}}$ i I_{central} redom označavaju eksperimentalno izmjerene intenzitete satelita, odnosno centralne linije.

2. Numerički račun intenziteta

Kako bi se eksperimentalni podaci usporedili s teorijom, očekivani intenziteti mogu se izračunati numerički na sljedeći način. Pretpostavimo sustav takav da se na koordinati $x = 0$ nalazi dislokacijski zid koji se proteže u yz ravnini. Zbog periodičnosti u z smjeru, dovoljno je promatrati samo xy ravninu. Za arbitrarni broj parova (x, y) koordinata u rasponima od $-N_x/2$ do $N_x/2$, odnosno $-N_y/2$ do $N_y/2$ možemo izračunati komponente polja naprezanja zadane izrazima (14) i (15). Uvrštavajući ove rezultate u izraze (12) i zatim (5) i (6) kao rezultat dobivamo očekivane rezonantne frekvencije centralne linije i satelita u ovisnosti o poziciji u odnosu na dislokacijski zid. Kako bismo dobili odgovarajući intenzitet koristili smo takozvanu "binning" metodu u kojoj se intenzitet na nekoj frekvenciji ν_{test} računa kao suma gausijana po svim gore izračunatim frekvencijama, pazeći o kojem se satelitu ili centralnoj liniji radi, pa množeći svaki gausijan odgovarajućim predfaktorom. Matematički to možemo zapisati kao

$$\sum_{\nu_{\text{NMR}}} \sum_{n=-3}^3 N_n \exp \left[\frac{(\nu_{\text{test}} - \nu_{\text{NMR}}(n, x, y))^2}{2\delta^2} \right], \quad (18)$$

gdje je δ širina gausijana, a $\nu_{\text{NMR}}(n, x, y)$ frekvencije po kojima se sumira, a izračunate su gore opisanom postupkom. Predfaktor N_n označava relativni intenzitet pojedinog satelita i da je izrazima (7), odnosno jednak je 4 za centralnu liniju ($n = 0$) te $\sqrt{15}$, $\sqrt{12}$ i $\sqrt{7}$ za satelite, to jest $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ redom.

Primijetimo da se opisani postupak može shvatiti kao numeričko izvrjednjavanje integrala po dvodimenzionalnoj rešetci u kojem je, stoga, intenzitet na nekoj frekvenciji $I(\nu_{\text{test}})$ dan kao

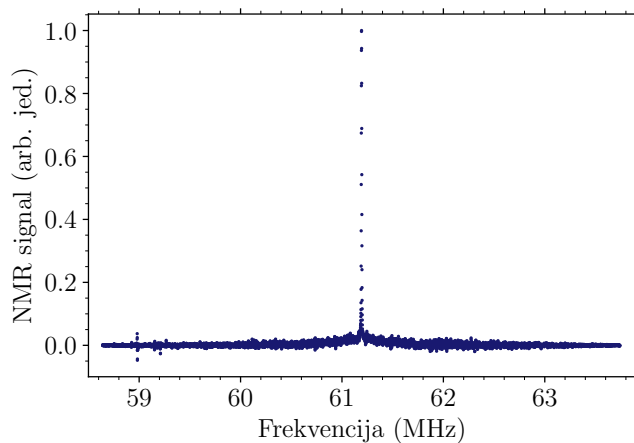
$$I(\nu_{\text{test}}) = \int_{-N_y/2}^{N_y/2} \int_{-N_x/2}^{N_x/2} \sum_{n=-3}^3 N_n e^{\frac{(\nu_{\text{test}} - \nu_{\text{NMR}}(n, x, y))^2}{2\delta^2}} dx dy. \quad (19)$$

U drugim se eksperimentima pokazalo da su dislokacije međusobno okomite, stoga ovaj postupak treba provesti za dva različita kuta θ i $\theta + \pi/2$, budući da kvadrupolne perturbacije ovise o kutu, te uprosiječiti.

Kako bismo ovaj račun mogli provesti u potpunosti, potrebno je odrediti numeričke vrijednosti svih parametara. Poissonov omjer iznosi $\sigma = 0,27$. Budući da je širina centralne linije određena drugim redom računa smetnje, širinu gausijana možemo fiksirati na neku malu, arbitrarnu vrijednost $\delta = 10^{-3}$. Budući da se dislokacijski zid proteže u y smjeru, N_y možemo fiksirati na neki veliki iznos, u našem slučaju $N_y = 140$, što znači da u račun uključujemo 10 dislokacija. Larmorovu frekvenciju moguće je direktno iščitati iz spektra. Ostali su parametri N_x , A i θ koje možemo dobiti prilagodbom ove krivulje na eksperimentalne podatke. Ovdje najzanimljiviji parametar jest N_x budući da on nosi podatak o prosječnoj udaljenosti između dvaju zidova dislokacija.

III. REZULTATI I RASPRAVA

U prvom dijelu eksperimenta bavili smo se nedeformiranim uzorkom. Glavni je cilj ovdje bio pronaći Larmorovu frekvenciju i odrediti sve parametre potrebne za uspješno mjerenje spektra. Ključni podatak za provođenje mjernih sekvenci jest relaksacijsko vrijeme T_1 te duljine $\pi/2$ i π pulseva. Njihovo se trajanje može odrediti postupnom promjenom do maksimizacije signala. Nakon pobude $\pi/2$ i π pulsevima, nužno je pričekati da se sustav relaksira prije ponovne pobude jer u protivnom neće biti moguće detektirati pouzdani signal. Vrijeme T_1 nismo direktno mjerili budući da je taj proces vrlo dugotrajan, a nije nužan za ovaj eksperiment, već je dovoljna samo procjena na temelju nekoliko probnih mjerenja, što je dalo relativno velik iznos od oko 2 s. Nakon toga, izmjerili smo spektar nedeformiranog uzorka kalijeva tantalata (slika 3) u rasponu od 58,6 MHz do 63,8 MHz, na temperaturi 50 K.

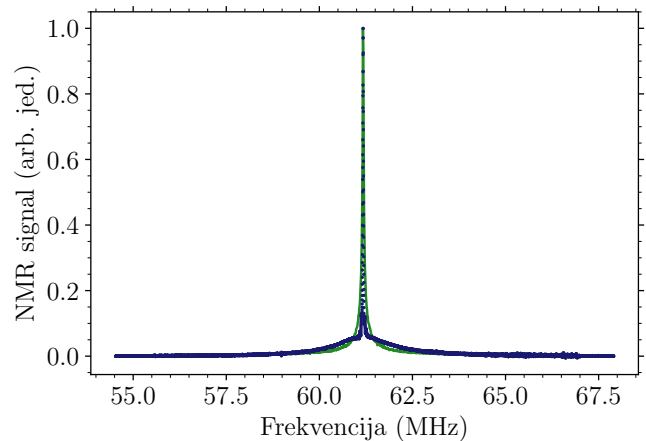


Slika 3. Izmjereni spektar, normiran na maksimum, uzorka nedeformiranog kalijeva tantalata na temperaturi iznosa 50 K.

Larmorovu frekvenciju moguće je iščitati sa grafa (slika 3) te ona iznosi $\nu_L = (61,17 \pm 0,01)$ MHz, gdje pogreška procijenjena na temelju preciznosti aparature.

Na spektru je jasno vidljiva centralna linija (na Larmorovoj frekvenciji), no sateliti su gotovo neprimjetni. Ovo je, naravno, očekivana pojava, budući da u nedeformiranom uzorku nema dislokacijskih zidova koji uzrokuju pojavu značajnih kvadrupolnih momenata i time preturbacija, odnosno cijepanje energetskih nivoa prema izrazu (5). Primjećujemo da ipak postoji povećanje signala u području oko centralne linije što je posljedica postojanja dislokacija u uzorku (odjeljak IC), no one nisu posložene u zidove, pa su kvadrupolni momenti vrlo mali.

Nakon što smo izmjerili spektar, uzorak smo posmačno deformirali (2,9%) kako bismo mogli proučiti efekte naprezanja na magnetizam. Spektar deformiranog uzorka (slika 4) izmjerili smo u rasponu od 55 MHz do 67,5 MHz, na temperaturi 50 K. Usporedbom spektara deformiranog i nedeformiranog uzorka jasno vidimo da u slučaju deformacije dolazi do pojave satelitskih linija. Budući da one ovise kontinuirano o polju naprezanja, a svaka ima i neku širinu, ne očekujemo diskretne linije već neki kontinuum što su rezultati i pokazali. Zapravo dolazi do preklapanja susjednih satelita i njihovo stapanje.



Slika 4. Spektar 2,9% deformiranog uzorka kalijeva tantalata na temperaturi iznosa 50 K. Plave točke prikazuju izmjerene podatke, dok je zelena linija numerički izračunata krivulja očekivanih intenziteta prema postupku opisanom u II C 2. Spektar je normiran tako da maksimum signala iznosi 1.

Najvažniji podatak koji možemo odrediti iz mjerenoga spektra je apsolutni udio dislokacijskih zidova u deformiranom uzorku koji računamo prema izrazu (16) te iznosi

$$W = (1,60 \pm 0,05) \%, \quad (20)$$

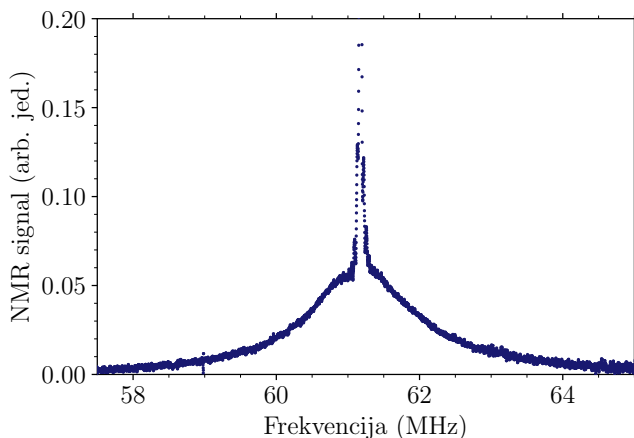
gdje smo pogrešku procijenili. Važnost ovog rezultata leži u tome što ga drugim tehnikama nije moguće lako

dobiti, a govori puno o karakterizaciji samog materijala i mogućnostima za daljnja istraživanja.

Prilagodba teorijske krivulje na podatke pokazala se računalno relativno zahtjevnom. Računa teorijskih intenziteta (opisan u II C 2) podrazumijeva velik broj operacija stoga nije naročito brz. Drugi se problem javlja zbog diskretizacije. Naime numerički rezultati ne mogu biti kontinuirani, stoga rezultatna krivulja neće biti glatka. To pak predstavlja problem kod njene prilagodbe na podatke nekom od standardnih metoda poput metode najmanjih kvadrata. Pokušamo li na taj način odrediti slobodne parametre, njihova pouzdanost neće biti velika upravo zbog nepravilnosti krivulje što može lako rezultirati pojavom različitih lokalnih minimuma koji ne odgovaraju optimalnim parametrima.

Prilagodbu krivulje u slučaju naših mjerenja napravili smo vizualno s glavnom idejom generalne procjene slobodnih parametara. Krivulju smo prikazali na slici 4, gdje je ključan parametar $N_x = (70 \pm 10)$ koji nosi informaciju o prosječnoj udaljenosti dislokacijskih zidova. Dakle, dislokacijski se zidovi nalaze na prosječnoj udaljenosti od oko 70 jediničnih ćelija. S ovim rezultatom možemo biti zadovoljni te je dovoljan za primjenu u drugim tehnikama i istraživanje fenomena poput utjecaja dislokacija na supravodljiva svojstva. Kut θ i konstanta vezanja A , manje su relevantni parametri te je dovoljno reći da je A reda veličine 10, a θ mali kut ne značajno različit od nule. Želimo li ipak precizne rezultate i konkretnu numeričku prilagodbu krivulje na rezultate moguće je koristiti neke druge metode koje su dizajnirane za ovakav tip problema. Predlažemo metodu koja utilizira Monte Carlo simulacije u kombinaciji sa statistikama poput χ^2 testova. Jedan od mogućih takvih modula u programskom jeziku *Python* jest *emcee*. Valja napomenuti da simulacije ovog tipa često mogu biti dugotrajne te ultimativno nisu korištene u ovom istraživanju.

Promotrimo li pobliže dio spektra oko centralne linije (slika 5) uočit ćemo pojavu asimetrije.



Slika 5. Dio spektra deformiranog uzorka kalijeva tantalata u blizini centralne linije. Cijeli je spektar prikazan na slici 4.

Ovdje se ne radi o pogrešci u mjerenju već o stvarnoj fizikalnoj pojavi koja dolazi iz samih polja naprezanja u kombinaciji s kutovima dislokacija, to jest dislokacijskih zidova u odnosu na magnetsko polje. Matematički formalizam u ovom radu predviđa asimetrični spektar za određenu kombinaciju parametara što je, u kombinaciji s dobivenim rezultatima, dobar pokazatelj ispravnosti modela.

IV. ZAKLJUČAK

Glavni predmet istraživanja u ovom radu jest karakterizacija deformiranog kalijeva tantalata metodom nuklearne magnetske rezonancije. Promatrana je jezgra bila tantal, spina $7/2$. Napravljen je kratki pregled temeljnih principa nuklearne magnetske rezonancije te utjecaj kvadrupolnih nuklearnih momenata na spektar u prvom redu računa smetnje za satelite i u drugom za centralnu liniju. Objašnjeno je vezanje naprezanja na magnetizam i utvrđena je relacija koja povezuje kvadrupolne perturbacije s poljem naprezanja te je predložena fizikalna interpretacija tog rezultata. Nadalje, iznesen je formalizam računa komponenata tenzora naprezanja za beskonačni zid dislokacija koji se proteže u dvije dimenzije.

Centralni rezultat rada jest apsolutni volumni udio dislokacijskih zidova u 2,9% posmačno deformiranom uzorku, koji iznosi $W = (1,60 \pm 0,05)\%$. Iznesena je važnost ovog rezultata i prednost NMR-a koji omogućava lako određivanje takvog podatka. Izmjereni su dva spektra na temperaturi 50 K, jedan prije te jedan nakon deformiranja. Usporedbom spektara pokazalo se da satelita gotovo i nema u nedeformiranom uzorku dok se u prisustvu dislokacijskih zidova sateliti stapaju te imaju značajne relativne intenzitete.

Detaljno je opisan postupak numeričkog računa teorijskih intenziteta NMR signala na pojedinim frekvencijama te je napravljena vizualna prilagodba te krivulje na rezultate. Demonstrirano je kako odrediti prosječnu udaljenost između zidova dislokacije te je komentirana problematika numeričke prilagodbe krivulje. Predloženo je rješenje putem određenih Monte Carlo tehnika.

Na kraju, uočena je asimetrija u spektru deformiranog uzorka te je utvrđeno da se radi o fizikalnoj pojavi koja proizlazi iz kutne ovisnosti kvadrupolnih perturbacija na energetske nivoe u kombinaciji s asimetričnim poljem naprezanja koje je posljedica zidova dislokacija.

-
- [1] E. Fukushima and S. B. W. Roeder, in *Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach* (CRC Press, Boca Raton, 2018) Chap. 1–2.
- [2] R. E. Walstedt, in *The NMR Probe of High- T_c Materials and Correlated Electron Systems*, Vol. 276, edited by Y. Chen, A. Fujimori, T. Müller, and W. C. Stwalley (Springer Nature, Berlin, 2018) Chap. 2, pp. 22–26, 2nd ed.
- [3] P. P. Man and P. Tougne, Exact expression for the spin 7/2 line intensities: application to solid state ^{59}Co NMR, *Molecular Physics* **83**, 997 (1994).
- [4] E. A. Chekhovich, I. M. Griffiths, M. S. Skolnick, H. Huang, S. F. C. da Silva, X. Yuan, and A. Rastelli, Cross calibration of deformation potentials and gradient-elastic tensors of GaAs using photoluminescence and nuclear magnetic resonance spectroscopy in GaAs/AlGaAs quantum dot structures, *Phys. Rev. B* **97**, 235311 (2018).
- [5] W. D. Callister Jr. and D. G. Rethwisch, in *Fundamentals of Materials Science and Engineering: an integrated approach* (John Wiley and Sons, Hoboken, 2012) Chap. 5 and 8, pp. 137–150 and 261–286, 4th ed.
- [6] Theory of strain-induced magnetism in bulk STO (2023).