

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond
Eksperimentaalfüüsika ja tehnoloogia instituut

Mihkel Veske

**SPINN-PEIERLSI ÜHENDI TiPO₄ LOKAALSE STRUKTUURI
UURINGUD ³¹P TMR ABIL**

Magistritöö

Juhendajad: dr Ivo Heinmaa

prof Jaak Kikas

Tartu-Tallinn 2013

Sisukord

Sisukord.....	1
Sissejuhatus	2
1 Peierlsi faasiüleminek	3
1.1 Spinn-Peierlsi faasiüleminek.....	4
1.1.1 Mõõtv ja mittemõõtv faas.....	5
1.2 Spinn-Peierlsi ained	6
1.2.1 CuGeO_3	6
1.2.2 TiOCl ja TiOBr	6
1.2.3 TiPO_4	6
2 Tuumamagnetresonantspektroskoopia	8
2.1 TMR-interaktsioonid tahkistes.....	8
2.1.1 Zeemani hamiltoniaan	9
2.1.2 Raadiosageduslik hamiltoniaan	9
2.1.3 Keemilise nihke ehk tuuma varjestuse hamiltoniaan.....	9
2.1.4 Kvadrupolhamiltoniaan	10
2.1.5 Spinn-pöörde hamiltoniaan.....	10
2.1.6 Dipoolhamiltoniaan	10
2.1.7 Kaudse spinn-spinn vastasmõju hamiltoniaan.....	10
2.2 Spinn-võre relaksatsioon	11
3 Keemilise nihke tensor.....	12
3.1 Keemilise nihke tensori esitamise tavad.....	13
3.2 Tensori pööramine	14
3.2.1 Suunakoosinused	15
3.2.2 Euleri nurgad	15
3.2.3 Kvaternioonid.....	17
4 Üheteljelise pööramise meetod	18
4.1 Valemid üheteljelise pööramise meetodi jaoks	19
4.2 Keemilise nihke tensori arvutamine	20
5 Tulemused.....	21
5.1 Relaksatsiooniaja sõltuvus temperatuurist	21
5.2 Monokristalli TMR-spekter.....	22
5.3 Pressitud pulbri TMR-spekter	26
5.4 Pressimata pulbri TMR-spekter.....	27
5.5 TMR-spektri sõltuvus temperatuurist.....	28
6 Kokkuvõte.....	29
6.1 Summary	30
Viited.....	31
Lisad 1	32

Sissejuhatus

Kvaasi-ühemõõtmelised elektrijuhid ja spinn-ahelad on populaarsed teoreetilise ja eksperimentaalse füüsika uurimisobjektid. Seoses omapäraste kvantnähtustega ja keeruliste magnetvälja/temperatuuri faasidiagrammidega on nad viimasel ajal taas tõusnud uurijate huviorbiiti. Üheks selliseks nähtuseks on spinn-Peierlsi (SP) olek madal-dimensionaalsetes magnetühendites.

Spinn-Peierlsi olekus pole magnetilise struktuuri põhiolek mitte korrastunud ferromagnetiline ega antiferromagnetiline, vaid diamagnetiline singletne olek, millega kaasneb lineaarse magnetahela dimeriseerumine. Esmalt leiti SP faasiüleminek orgaanilistes ühendites TTF-CuBDT ja TTF-AuBDT, kus lineaarses antiferromagnetilise vastasmõjuga $S = 1/2$ ahelas avastati üleminek singletsesse olekusse vastavalt temperatuuril $T_{SP_Cu} = 12K$ ja $T_{SP_Au} = 2K$. Esimeseks anorgaaniliseks SP ühendiks sai 1993. aastal $CuGeO_3$ ($T_{SP} = 14.7K$), kui avastati, et magnetväljades $H > 12.5T$ toimub $CuGeO_3$ üleminek diamagnetilisest dimeriseerunud ahelaga SP olekust ühismõõduta SP olekusse. Oluliselt kõrgematel temperatuuridel kui 14.7K toimub SP faasiüleminek titaani ühendites $TiOCl$ ($T_{SP} = 92K/65K$), $TiOBr$ ($T_{SP} = 48K/27K$) ja $TiPO_4$ ($T_{SP} = 112K/73K$). Erinevalt $CuGeO_3$ juhtumist toimub kõigis nimetatud Ti ühendites üleminek SP faasi kahe etapina – esmalt on jälgitav üleminek paramagnetilisest olekust ühismõõduta SP faasi, seejärel, madalamal temperatuuril, üleminek mõõduvasse SP olekusse.

Käesoleva magistritöö eesmärk on uurida $TiPO_4$ struktuuri muutusi üleminekul paramagnetilisest faasist dimeriseerunud spinn-Peierlsi olekusse kasutades fosfori isotoobi ^{31}P tuumamagnetresonantsi tehnikaid. Kuna varasemad Glaum *et al.* röntgenstruktuuri uuringud ei leidnud $TiPO_4$ struktuuris märkimisväärseid muudatusi, võeti kavva määrata ^{31}P magnetilise nihke tensori peateljed ja peatelgede orientatsioonid kristalli telgede suhtes. Teine eesmärk on hinnata energeetilise pilu suurust spinnide ergastuste spektris kasutades ^{31}P spinn-võre relaksatsiooni temperatuurisõltuvust.

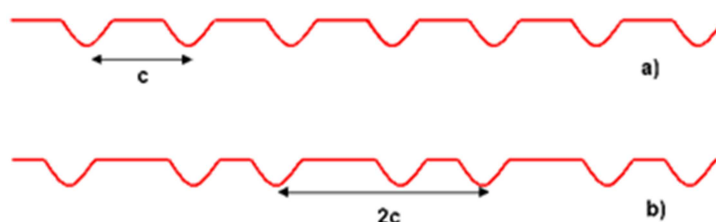
1 Peierlsi faasiüleminek

Aastal 1964 publitseeris W.A. Little artikli (1), milles pakkus välja teooria, et orgaanilistes materjalides, kus elektronid liiguvad piki ühemõõtmelisi ahelaid, peaks olema võimalik realiseerida kõrgtemperatuurset ülijuhti. 1970-ndatel võeti teooria põhjalikuma uurimise alla, kui sünteesiti orgaaniline aine TTF-TCNQ (tetratiafulvaleen-tetratsüanokinodimetaan), milles ühed doonor molekulid (TTF) saavad osa oma valents elektrone teistele (TCNQ) ära anda ja jääda niimoodi osaliselt täidetud juhtivustsooniga ühemõõtmeliseks elektrijuhiks – just see, mida Little'i järgi on tarvis ülijuhi realiseerimiseks. Üllatuslikult aga selgus (2), et aine jahutamisel ei muutunud ta mitte ülijuhiks, vaid hoopis dielektrikuks. Tuli välja, et nähtus, mida hiljem hakati kutsuma Peierlsi üleminekuks, inhibeerib (kvaasi-) 1D-süsteemide Little ennustustekohast käitumist.

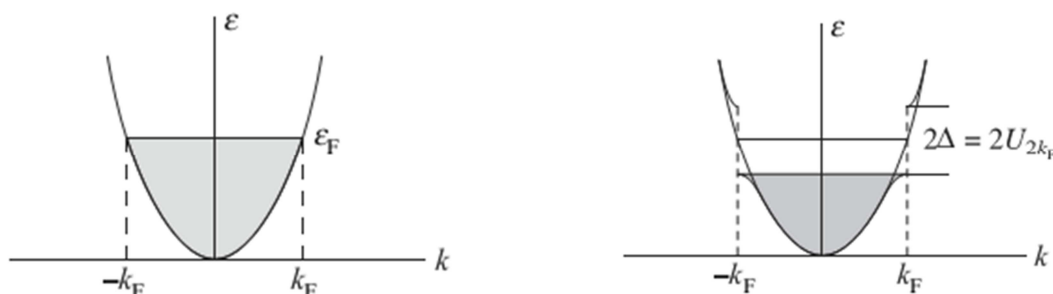
Kvalitatiivse põhjenduse TTF-TCNQ „ootamatule“ käitumisele oli R. Peierls andnud juba aastaid varem (3). Oma raamatus vaatles ta kõikidest ühemõõtmelistest süsteemidest lihtsaimat, kus iga saidi kohta esineb täpselt 1 elektron ja saidid paiknevad lineaarses ahelas võrekonstant c kaugusel üksteisest (Joonis 1 a). Sellises molekulis on juhtivustsoon täpselt pooles ulatuses täidetud.

Kui molekul peaks mingil põhjusel dimeriseeruma (naabersaidid võtavad paaridesse, Joonis 1 b), kahekordistub võrekonstant ja energiaspektrisse tekivad järsud üleminekud (Joonis 2).

Juhtivustsooni täidetuse elektronidega kahaneb, mistõttu väheneb ka elektronide keskmine energia. Tekkiva energia ülejäägi saab anda paari võtmiseks ja süsteemi entroopia kasvatamiseks kuluva energia puudujäägi kompenseerimiseks.



Joonis 1. Ühemõõtmelise kristalli dimeriseerumine. (4)



Joonis 2. 1D ahela energiaspekter. 1 - dimeriseerumata ahel, 2 - dimeriseerunud ahel. (4)

Peierls näitas oma töös, et võrekonstandi häiritus u võrra toob kaasa saitide ümber paigutamiseks vajaliku energiakao $\propto u^2$, samas kui elektronide keskmise energia kahanemisest saadav võit on $\propto u^2 \ln u$. Seetõttu võib väita, et taolistes lineaarsetes ahelates on dimeriseerumine energeetiliselt alati soodsam ja ühemõõtmeline võrdkauguse ahel ühe elektroniga iooni kohta on ebastabiilne (4).

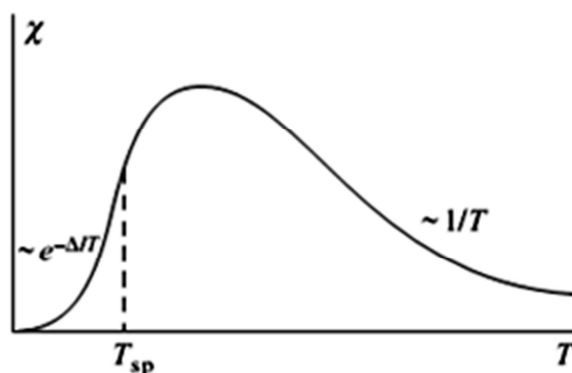
1.1 Spinn-Peierlsi faasiüleminek

Spinn-Peierlsi (SP) üleminek on, nagu nimigi viitab, üsna sarnane Peierlsi üleminekule. Kui viimase tagajärjel muutub (kvaasi-)ühemõõtmeline elektrijuht dielektrikuks, siis SP ülemineku korral muutub aine magnetiline struktuur paramagnetilisest diamagnetiliseks.

Üldine pilt SP ülemineku kohta on üsna sarnane Peierlsi omale: allpool kriitilist temperatuuri muutub ühtlase ühemõõtmelise ahela saitide vahekaugus ebahürtlaseks, kui naabersaidid moodustavad omavahel paarid. Selle tagajärjel suureneb kristalli võrekonstant kaks korda ning saitide ümberpaigutamiseks neeldub teatav kogus energiat. Selline dimeriseerumine on aga siiski energeetiliselt kasulik, kuna paari läinud naabersaitide spinnid saavad moodustada singletse paari ja vabastada niimoodi neis olnud magnetilist energiat.

Et SP ülemineku toimumine aines oleks võimalik, peab olema täidetud oluliselt rohkem eeltingimusi kui Peierlsi siirde korral. Seetõttu on SP efekti suhteline esinemissagedus palju väiksem. Esiteks, kristall peab sisaldama (kvaasi-)ühemõõtmelisi pooltäisarv-spinniga ahelaid, kus vahetusvastasmõju J naaberspinnide vahel peab piki kristalli ahelat olema palju tugevam kui ristisuunas. Teiseks on tarvilik, et ka naaber spinn-ahelate vahel oleks siiski küllalt tugev sidestus, vastasel korral suruvad kvantfluktuatsioonid kaugkorrastatuse maha. Ja kolmandaks, ahela lülid peavad olema magnetoelastselt sidestatud – vahetusinteraktsiooni tugevus peab sõltuma naabersaitide vahelisest kaugusest. Rangelt ühemõõtmelises spinn-ahelas ei saa tekkida ulatuslikku antiferromagnetilist korrastatust, isegi mitte temperatuuri 0K juures (5).

SP ainetele on muuhulgas omane magnetilise vastuvõtlikkuse väga karakterne temperatuurisõltuvus (Joonis 3). Kõrgetel temperatuuridel järgib vastuvõtlikkus Curie-Weiss seadust, kui $\chi \propto 1/T$ ning omab suurimat väärtust Bonner-Fisheri maksimumi $T_{BF} \propto 0.7J$ juures, kus J – vahetusvastasmõju. Temperatuuril $T_c \propto \Delta$ toimub süsteemis SP üleminek, mistõttu T alanemisega kaasneb vastuvõtlikkuse kahanemine ning allpool SP siirdetemperatuuri T_{sp} kahaneb magnetiline vastuvõtlikkus eksponentsiaalselt, $\chi \propto e^{-\Delta/T}$, kus Δ – pilu spinn-ergastuse spektris.



Joonis 3. SP aine magnetilise vastuvõtlikkuse sõltuvus temperatuurist. (4)

Omapäraseks muutub SP süsteem siis, kui paigutada see tugevasse magnetvälja. Saab näidata (4), et allpool siirdetemperatuuri võib sellisel juhul dimeriseerumise asemel toimuda ka superstruktuuri moodustumine, mis on üldiselt algse kristallvõrega mittemõõtuv (nende võrekonstandid ei suhtu täisarvudena). Nagu dimeeris nii ka superstruktuuris sõltub võreperiood välise magnetvälja tugevusest. Kuna dimeriseerunud ahela efektiivne sidestuskonstant on kaks korda suurem kui muude võreperioodide korral, on väikestel magnetvälja tugevustel dimeriseerumisel vabaneva energia kogus ja seega ka protsessi esinemise tõenäosus kõige suurem. Tugevamate magnetväljade korral periood muutub ning eelistatumaks muutub ühismõõduta süsteem.

1.1.1 Mõõtuv ja mittemõõtuv faas

Ühismõõduta olek on olek, kus kristalli võre periood c_1 ei suhtu alusvõre perioodi c_2 täisarvuna,

$$c_1/c_2 \neq M/N, \quad M, N = 1, 2, \dots \quad (1.1)$$

Tänu sellele kaotab kristall mittemõõtuvasse olekusse siirdumisel vähemalt ühes mõõtmes translatoorse sümmeetria, kuigi kaugkorrastatus võib säilida. Nii on ühismõõduta süsteemides efektiivselt lõpmatu arv magnetiliselt mitteekvivalentseid tuumi, mis panustavad veidi erineva keemilise nihkega spektrisse. Ühismõõduta süsteemi TMR spektri on seega suhteliselt lai kvaasipidev sageduste jaotus.

Kristalli temperatuuri alanedes translatoorne sümmeetria üldiselt taastub, mittemõõtuv olek muutub taas mõõtuvaks ning TMR spektrisse tekivad tagasi kitsad piigid.

1.2 Spinn-Peierlsi ained

1.2.1 CuGeO₃

Esimesed ained, milles spinn-Peierls efekti täheldati, olid kõik orgaanilised. Alles 1993. aastal publitseerisid Hase *et al.* artikli (6), mille kokkuvõttes seisis: „Mõõtsime CuGeO₃ monokristalli magnetilist vastuvõtlikkust. Allpool 14 K toimub kõikide peatelgede sihis vastuvõtlikkuse kiire kahanemine, mis viitab kahtlemata spinn-Peierls üleminekule. Samuti jälgisime magnetvälja sõltuvust üleminekutemperatuurist. Jälgitud käitumist saab kvantitatiivselt selgitada BBK [L. N. Bulaevskii, A. I. Buzdin, D. I. Khomskii] või [M. C.] Cross'i teooriaga. Meie parima teadmise kohaselt on CuGeO₃ esimene anorgaaniline ühend, milles on sellist üleminekut täheldatud.“

Hiljem see seisukoht täpsustus: temperatuuril $T \approx 14K$ toimub CuGeO₃ faasisiire paramagnetilisest olekust mittemagnetilisse dimeriseerunud spinn-Peierls olekusse. Tugevates magnetväljades, kus $H > 13T$, siirdub diamagnetiline SP olek mittemõõtuvasse SP faasi.

1.2.2 TiOCl ja TiOBr

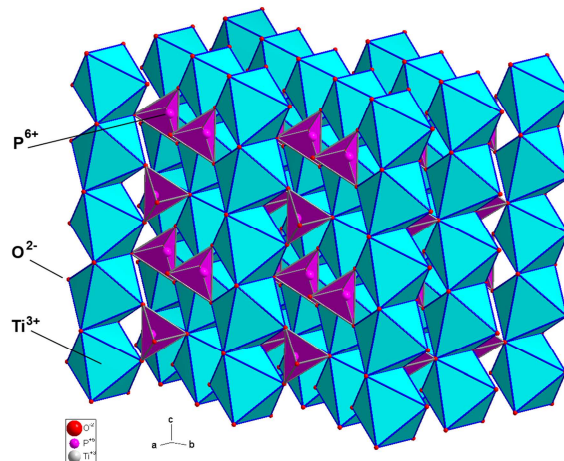
TiOCl nimetamine spinn-Peierlsi aineks leidis aset 2003. aastal, kui Seidel *et al.* publitseerisid artikli (7), milles teoreetilistele ja eksperimentaalsetele andmetele tuginedes avastati ühemõõtmeliste $S = 1/2$ ahelate olemasolu TiOCl monokristallis. Leiti, et kõrgematel temperatuuridel kui 130K saab kristalli magnetilist vastuvõtlikkust kirjeldada hästi lähimnaaber-vahetuse (*nearest-neighbor-exchange*) Heisenbergi mudeliga, kus $J = 660K$. $T = 67K$ juures nähtud vastuvõtlikkuse järsku langust tõlgendati kui siirdumist SP olekusse.

Aja möödudes on ka see seisukoht täpsustunud: temperatuuril $T_{SPI} = 92K$ siirdub TiOCl korrastamata olekust mittemõõtuvasse SP olekusse ning temperatuuril $T_{SPC} = 65K$ ühismõõduta SP olekust mõõtuvasse SP olekusse. Lisaks on selgunud, et sarnaselt käitub ka TiOBr, ainult et siirded leiavad aset vastavalt temperatuuridel $T_{SPI} = 48K$ ja $T_{SPC} = 27K$.

1.2.3 TiPO₄

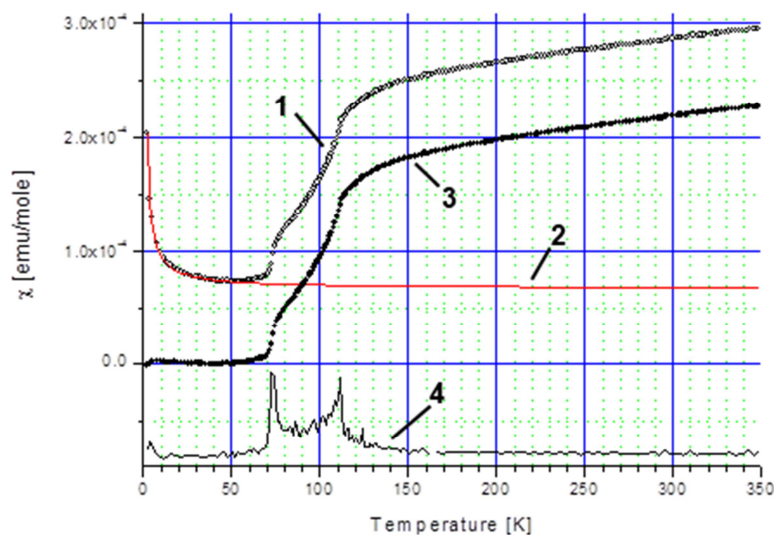
TiPO₄ on struktuurselt ühemõõtmeline aine, mis kristalliseerununa kuulub Cmcn ruumrühma. Ti³⁺ ioonid, mille $S = 1/2$, on paigutatunud oktaedri keskpunkti, samas kui hapniku ioonid selle tippudesse (Joonis 4). Kõrvutiasuvad oktaedrid jagavad ääri, moodustades piki c -telge lainelisi TiO₄ ahelaid, kus naabersaitide ac -tasandite vaheline paindenurk on 156.927(4)°, Ti³⁺-Ti³⁺ ionide vahekaugus toatemperatuuril 3.1745(10)Å ja nurk Ti³⁺-O²⁻-Ti³⁺ vahel 95.484(5)° (8). TiO₄ ahelad on omavahel ühenduses väändunud PO₄ tetraeedrite kaudu, st iga fosforiiooniga on

ühenduses 4 Ti^{3+} iooni. Tuleb märkida, et Glaum *et al.* töös ei nähtud kõrgetel ja madalatel temperatuuridel TiPO_4 struktuuris ega selle parameetrites erinevusi.



Joonis 4. TiPO_4 struktuur.

TiPO_4 oluline omadus, mis motiveeris kirjutama ka käesoleva magistritöö, selgub Joonis 5, kus on kujutatud kristalli magnetilise vastuvõtlikkuse sõltuvus temperatuurist.



Joonis 5. TiPO_4 magnetilise vastuvõtlikkuse sõltuvus temperatuurist. 1 – mõõdetud väärtused, 2 – Curie parand pluss T-st sõltumatu jääkmagnetism, 3 – mõõdetud väärtused ilma 2-ta, 4 – vastuvõtlikkuse tuletis T järgi.

Nagu nähtub joonise alumisest osast, kus on kujutatud vastuvõtlikkuse tuletis temperatuuri järgi, esineb kristalli magnetilises vastuvõtlikkuses temperatuuridel $T = 73\text{K}$ ja $T = 112\text{K}$ järsk hüpe, mis viitab faasisiirde toimumisele. Kristalli magnetilise vastuvõtlikkuse, soojusmahtuvuse, elektronspinnresonantsi ja TMR mõõtmised näitavad (9), et nendel temperatuuridel leiab TiPO_4 -s aset spinn-Peierlsi üleminek. Antud töö kirjutamise hetkeks on TiPO_4 sellesuunalisi uuringuid tehtud küllaltki vähe, mistõttu siirde täpsemad asjaolud on jätkuvalt ebaselged – puudujääk, mida käesolev magistritöö leevendada püüab.

2 Tuumamagnetresonantsspektroskoopia

Tuumamagnetresonants (TMR) on nähtus, mis avaldub tugevasse magnetvälja B_0 paigutatud nullist erineva spinniga aatomituumade mõjustamisel elektromagnetkiirusega. Kui selle kiirguse sagedus ühtib igale magnetiliselt sarnasele tuumale ainuomase sagedusega,

$$\nu_0 = |\gamma/2\pi| 2S B_0, \quad S - \text{tuuma spinn, } \gamma - \text{güromagnetiline suhe,} \quad (2.1)$$

toimub tuumas resonantne kiirguse neeldumine, mida vastavate aparatuuride, TMR-spektromeetrite abil on võimalik väga täpselt tuvastada. Tahkes aines sõltub tuuma resonantssagedus lisaks magnetväljale B_0 ka aine keemilisest ümbrusest (keemiline nihe σ), paardumata elektronide põhjustatud Knighti nihkest K , tuuma spinnide vahelisest otsesest (dipolaarsest) ja kaudselt vastasmõjust ja kvadrupolmomenti omavate tuumade puhul ka kvadrupol vastasmõjust lokaalse elektrivälja gradiendiga. Kõik loetletud vastasmõjud sõltuvad tahkes aines kristalli orientatsioonist välise magnetvälja suhtes, mistõttu on TMR üks vähestest meetoditest mille abil saab analüüsida molekulide ja kristallide lokaalset struktuuri ning tuvastada spinn-Peierlsi üleminekut.

2.1 TMR-interaktsioonid tahkistes

Kiirguskvandi neelamisel tuum ergastub ning läheb ühelt energianivoolt üle teisele. Energianivoode arvu ja nende omavahelise kauguse määravad ära tuuma interaktsioonid milles see osaleda saab. U.Haeberlen (10) on diamagnetilise elektrit mittejuhtiva ja magnetvälja paigutatud aine TMR diapasooni jääva energia koostanud järgmistest komponentidest (sulgudes on esitatud selle tekitaja):

$$\begin{aligned} \hbar\mathcal{H} = \hbar\mathcal{H}_Z & \quad (\text{väline staatiline magnetväli}) & (2.2) \\ + \hbar\mathcal{H}_{RF} & \quad (\text{väline raadiosageduslik magnetväli}) \\ + \hbar\mathcal{H}_{CS} & \quad (\text{elektronide orbitaalsest liikumisest tingitud magnetväli}) \\ + \hbar\mathcal{H}_Q & \quad (\text{elektrivälja gradientidest tingitud magnetväli}) \\ + \hbar\mathcal{H}_{SR} & \quad (\text{molekuli magnetmomendist tingitud magnetväli}) \\ + \hbar\mathcal{H}_D & \quad (\text{tuumade spinnidest tingitud magnetväli}) \\ + \hbar\mathcal{H}_J & \quad (\text{elektronide spinnidest tingitud magnetväli}) \end{aligned}$$

Toodud energiaoperaatoreid ehk hamiltoniaane võib grupeerida nii magnetvälja asukoha kui vastasmõjus osalevate spinnide arvu järgi. Esimese süsteemi kohaselt kutsutakse operaatoreid \mathcal{H}_Z ja \mathcal{H}_{RF} sisemisteks ning ülejäänuid välisteks hamiltoniaanideks. Vastasmõju tekkes osalevate spinnide arvu järgi kutsutakse operaatoreid \mathcal{H}_Z , \mathcal{H}_{RF} , \mathcal{H}_{CS} , \mathcal{H}_Q ja \mathcal{H}_{SR} ühe-spinni ning operaatoreid \mathcal{H}_D ja \mathcal{H}_J mitme-spinni hamiltoniaanideks.

Ülpeen vastasmõju hamiltoniaani temperatuurisõltuvuse määrab suuremalt jaolt ära sõltuvus magnetilisest vastuvõtlikkusest, keemilise nihke tensor temperatuuri kõikumisel palju ei varieeru.

2.1.1 Zeemani hamiltoniaan

Tavaliselt valitakse staatilise magnetvälja suund nii, et see oleks laboratoorses taustsüsteemis z-telje suunaline, st $\mathbf{B}_0 = [0 \ 0 \ B_0]$ ja loetakse ta heas lähenduses ajas konstantseks. Sellise magnetväljaga seotud energia

$$\hbar\mathcal{H}_Z = - \sum_i \mu_z^i B_0 = -\hbar B_0 \sum_i \gamma_i I_z^i \quad (2.3)$$

kus γ_i – tuuma i güromagnetiline suhe, μ_z^i ja I_z^i – tuuma i magnetmoment ja spinnmoment z-telje suunas ning i jookseb üle kõigi aines leiduvate aatomi tuumade.

2.1.2 Raadiosageduslik hamiltoniaan

Raadiosageduslik (RF) magnetväli rakendatakse tavaliselt nii, et see oleks risti staatilisega. Kui valida taustsüsteem nii, et $\mathbf{B}_{RF} = [B_1(t) \cos[\omega t + \varphi(t)] \ 0 \ 0]$ ja tähistada tuuma i spinnmoment x-telje suunas kui I_x^i , avaldub RF-välja poolt tuumale antav energia kui

$$\hbar\mathcal{H}_{RF} = -\hbar B_1(t) \cos[\omega t + \varphi(t)] \sum_i \gamma_i I_x^i \quad (2.4)$$

TMR spektri saamiseks impulsslaine meetodil koostatakse \mathbf{B}_{RF} lainepakettidest, kus ω pole mitte konstant, vaid esineb vahemikus $[\omega, \omega + \Delta\omega]$. Seetõttu ergastava signaali moduleerimiseks tavaliselt sagedusmodulatsiooni ei kasutata ja varieeritakse vaid magnetvälja amplituudi ning faasi.

2.1.3 Keemilise nihke ehk tuuma varjestuse hamiltoniaan

Keemilise nihke (*chemical shift*, CS) hamiltoniaan kirjeldab välise magnetvälja mõju spinnile:

$$\hbar\mathcal{H}_{CS} = \hbar \sum_i \mathbf{I}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \mathbf{B}_0 \quad (2.5)$$

Elektronide varjestavat mõju kirjeldav teist järku tensor $\boldsymbol{\sigma}$ on tugevas sõltuvuses aine lokaalsest struktuurist, mistõttu selle teadmine võib anda olulist teavet aine keemiliste sidemete tugevuse ja tüübi kohta. Tänu sellele on $\boldsymbol{\sigma}$ vaadeldavatest interaktsioonitensooritest käesolevas töö raames kõige huvipakkavam. Üldiselt $Tr(\boldsymbol{\sigma}) \neq 0$ ja $\boldsymbol{\sigma}$ pole sümmeetriline. Siiski saab näidata (11), et $\boldsymbol{\sigma}$ antisümmeetrilised komponendid on teist järku väikesed, mistõttu neid võib tavaliselt ignoreerida.

2.1.4 Kvadrupolhamiltoniaan

Kvadrupolhamiltoniaan esineb $S > 1/2$ tuumades, kus elektronide laengutiheduse jaotus pole mitte sfääriline, vaid ellipsoidaalne ja kirjeldab molekuli elektrivälja gradientide ning tuuma kvadrupolmomendi vahelisest vastasmõjust tekkivaid energiad:

$$\hbar\mathcal{H}_Q = \sum_i \frac{e Q_i}{6I_i(2I_i - 1)} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{V}_i \cdot \mathbf{I}_i \quad (2.6)$$

Suurused eQ_i ja I_i on vastavalt tuuma i kvadrupolmoment ja spinni impulssmoment ning \mathbf{V}_i elektripotentsiaali teine tuletis i -nda tuuma juures. Käesolevas töös vaadeldava ^{31}P tuuma $S = 1/2$, mistõttu selle TMR spektris kvadrupolüleminekuid ei esine.

2.1.5 Spinn-pöörde hamiltoniaan

Seosega (2.7) kirjeldatakse impulssmomendiga \mathbf{J}_m molekuli m ja impulssmomendiga \mathbf{I}_i tuuma i spinni vahelise interaktsiooni energiat.

$$\hbar\mathcal{H}_{SR} = \hbar \sum_m \sum_i \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{C}_{i,m} \cdot \mathbf{J}_m \quad (2.7)$$

Spinn-pöörde (*spin rotation*, SR) vastasmõju tensor $\mathbf{C}_{i,m}$ sõltub põhiliselt molekuli rotatsioonkvantarvust, kuid see sõltuvus on nõrk ja võib seetõttu tihti arvestamata jätta.

2.1.6 Dipoolhamiltoniaan

Dipoolhamiltoniaani energeetiline mõju avaldub kujul

$$\begin{aligned} \hbar\mathcal{H}_D &= \hbar^2 \sum_{i < k} \left(-\frac{\gamma_i \gamma_k}{r_{ik}^3} \right) \left(\frac{3(\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{r}_{ik})(\mathbf{I}_k \cdot \mathbf{r}_{jk})}{r_{ik}^2} - \mathbf{I}_i \mathbf{I}_k \right) \\ &= \hbar^2 \sum_{i < k} (-2\gamma_i \gamma_k) \sum_{\alpha, \beta = x, y, z} \mathbf{I}_\alpha^i \cdot \mathbf{D}_{\alpha\beta}^{ik} \cdot \mathbf{I}_\beta^k \end{aligned} \quad (2.8)$$

kus \mathbf{r}_{ik} on kaugusvektor tuumast i tuumani k ning \mathbf{D}_{ik} nende vahelise dipool vastasmõju tensor.

2.1.7 Kaudse spinn-spinn vastasmõju hamiltoniaan

Aines tekkiva kaudse spinn-spinn vastasmõju energia saab esitada kujul

$$\hbar\mathcal{H}_J = \hbar \sum_{i < k} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{J}_{ik} \cdot \mathbf{I}_k \quad (2.9)$$

kus summeerimine käib endiselt üle kõikide aines leiduvate tuumade ja \mathbf{J}_{ik} on teist järku tensor, mis kirjeldab tuumade i ja k vahelise kaudse spinn-spinn vastasmõju tugevust.

2.2 Spinn-võre relaksatsioon

Viies $S \neq 0$ tuuma magnetvälja \mathbf{B}_0 , üritab selle magnetmoment $\boldsymbol{\mu}$ viia end magnetväljaga kas paralleelseks või antiparalleelseks. Sõltuvalt sellest, kumb orientatsioon valitakse, on tuuma energia vastavalt kas väiksem või suurem, kusjuures energiatega vahe

$$\Delta E = 2\boldsymbol{\mu}\mathbf{B}_0. \quad (2.10)$$

Termodünaamilise tasakaalu korral on kõrgemal ja madalamal energianivool asuvate tuumade hulgad jaotunud Boltzmanni statistika kohaselt:

$$N_k/N_m = \exp(-\Delta E/kT), \quad (2.11)$$

kus T – temperatuur ja k – Boltzmanni konstant. Aine ergastamise järel see jaotus rikutakse ning tasakaalu taastumiseks kulub aeg, mida iseloomustab ajakonstant T_1 , tuntud ka kui spinn-võre *relaksatsiooni aeg*. Kui ajahetkel t on aine magneetuvus $M(t)$ ja tasakaaluline magneetuvus M_0 , siis

$$M(t) = M_0(1 - \exp(-t/T_1)). \quad (2.12)$$

Spinn-võre relaksatsiooni põhjustavad tahkes aines lokaalse magnetvälja või elektrivälja (kvadrupol tuumad) fluktuatsioonid ja relaksatsiooni kiiruse võib avaldada järgmiselt (12):

$$1/T_1 = |A|^2 C \frac{2\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2}, \quad (2.13)$$

kus A - efektiivne fluktuatsioonide amplituud, ω – tuuma resonantssagedus, C – mõõtühikute süsteemist sõltuv võrdetegur ning τ_c – korrelatsiooniaeg, mida võib tõlgendada kui keskmist aega, mis kulub molekulifragmendil 1 radiaani suuruse pöörde tegemiseks ning avaldub paljudel juhtudel Arrheniuse seadusest

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (2.14)$$

kus E_a – aktivatsioonienergia.

Relaksatsiooniaja mõõtmisega saab uurida tuuma lokaalse ümbruse dünaamikat, leida difusiooni konstante ja korrelatsiooniaega, määrata tuumadevahelisi kaugusi ja molekulide struktuuri. Kui korrelatsiooniaeg avaldub kui (2.14), saab relaksatsiooni temperatuurisõltuvusest määrata ka E_a .

3 Keemilise nihke tensor¹

Tuum spinniga $S = 1/2$ hakkab magnetväljas \mathbf{B}_0 pretsesseeruma ümber jõujoone sagedusega

$$\nu_0 = |\gamma/2\pi|B_0, \quad (3.1)$$

kus γ – tuuma güromagnetiline suhe. Elektronidest tekkiva varjestava magnetvälja \mathbf{B}_v tõttu on aatomituumade poolt tajutatav magnetväli veidi erinev välise magnetvälja tugevusest,

$$\mathbf{B}_{eff} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_v. \quad (3.2)$$

Varjestav magnetväli \mathbf{B}_v pole üldiselt paralleelne välise magnetväljaga, vaid on sellega seotud läbi nihketensori $\boldsymbol{\sigma}$, mida käesolevas töös vaadeldakse kui Cartesiuse teist järku 3×3 maatriksit,

$$\mathbf{B}_v = -\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0. \quad (3.3)$$

Kuna \mathbf{B}_v on tavaliselt väga väike võrreldes \mathbf{B}_0 -ga, võib valemis (3.2) väga heas lähenduses arvestada vaid \mathbf{B}_0 -sihilisi komponente ning kirjutada see kui

$$\mathbf{B}_{eff} = \mathbf{B}_0 - \frac{B_0}{B_0} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0. \quad (3.4)$$

Elektronide poolt varjestatud aatomituumade pretsesseerumise sagedus saab seega võrdseks

$$\nu = |\gamma/2\pi|B_{eff}. \quad (3.5)$$

Kuna praktikas pole tuuma sagedus enamasti teada, mõõdetakse see alati mingi teadaoleva referentsageduse ν_{ref} suhtes, milleks nt ^{13}C ja ^1H puhul on tetrametüülsilaani (TMS) lahuse resonantssagedus. Käesoleva töö raames mõõdetud ^{31}P tuuma referentsagedus saadi H_3PO_4 -st.

Uuritava proovi ja referentsaine resonantssageduste vahe

$$\nu - \nu_{ref} = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| \frac{B_0}{B_0} \cdot (\boldsymbol{\sigma} - \sigma_{ref} \cdot \mathbf{1}) \cdot \mathbf{B}_0, \quad (3.6)$$

kus σ_{ref} – referentsaine isotroopne nihkekonstant ja $\mathbf{1}$ – ühikmaatriks. Vahet $(\boldsymbol{\sigma} - \sigma_{ref} \cdot \mathbf{1})$ nimetatakse keemilise nihke tensoriks ja tähistatakse nihketensoriga segimiseks kui $\boldsymbol{\delta}$.

Muutmaks paratamatult erinevate \mathbf{B}_0 -dega mõõteseadmete mõõtmistulemused sõltumatuks magnetvälja tugevusest, esitatakse keemilised nihked tavaliselt suhtes referentsagedusega,

$$F = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} = \frac{B_0}{B_0} \cdot \boldsymbol{\delta} \cdot \frac{B_0}{B_0}. \quad (3.7)$$

¹ Refereering allikast (16).

Valem (3.7) on põhivõrrand arvutamaks monokristalli keemilist nihet keemilise nihke tensori ja magnetvälja tugevuse kaudu.

Keemilise nihke tensori δ kui 3×3 maatriksi elementide väärtus sõltub sellest, millises taustsüsteemis seda vaadelda. Uuritava prooviga seotud taustsüsteemis (SF, *sample frame*) on δ sümmeetriline maatriks,

$$\delta_{SF} = \begin{bmatrix} \delta_{xx} & \delta_{xy} & \delta_{xz} \\ \delta_{xy} & \delta_{yy} & \delta_{yz} \\ \delta_{xz} & \delta_{yz} & \delta_{zz} \end{bmatrix}. \quad (3.8)$$

Taustsüsteemi, mille baasivektorid ühtivad δ peatelgedega ja milles tensor on diagonaalne (nullist erinevad vaid peadiagonaalil asetsevad elemendid), kutsutakse PAS-iks (*principal axes system*):

$$\delta_{PAS} = \begin{bmatrix} \delta_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \delta_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \delta_{33} \end{bmatrix}. \quad (3.9)$$

Olulised taustsüsteemid on veel labori (reeperi z-telg paralleelne \mathbf{B}_0 -ga, selles teostatakse kõik katsed), kristalli (reeperi teljed kristalli peatelgedel), molekuli (reeper määratud kõrge sümmeetrilisusega molekuli sümmeetriaelementidega) ja tuuma lokaalse sümmeetriaga seotud koordinaadistikud.

3.1 Keemilise nihke tensori esitamise tavad

Suur taustsüsteemide hulk, milles keemilise nihke tensorit esitada, on tinginud palju erinevaid δ esitamise tavasid. Kindlaim viis segadustest hoidumiseks on esitada δ täies mahus kõigi kuue komponendiga ning lisada informatsioon tensori peatelgede asetuse kohta aine struktuuri suhtes.

Paraku ei saa tensori täies mahus esitamise soovitus alati järgida, kuna nt pulbri mõõtmistest selguvad vaid δ peaväärtused ja lahuse mõõtmistest taustsüsteemi pöörete suhtes invariantne δ_0 . Tensori peaväärtuste esitamiseks on aja jooksul välja kujunenud kolm peamist süsteemi (13).

- Kõige lihtsam on esitada peaväärtused $\delta_{11}, \delta_{22}, \delta_{33}$ vahetult ja järjestada nad kui

$$\delta_{11} \geq \delta_{22} \geq \delta_{33}. \quad (3.10)$$

- Veidi keerukam kava muutub otstarbekaks, kui tegeleda nihketensoritega mitte Cartesiuse, vaid taandumatul sfäärilisel kujul. Sellisel juhul on kombeks kasutada mõisteid isotroopne keemiline nihe δ_0 , keemilise nihke anisotroopia ξ ja keemilise nihke asümmeetria η :

$$\delta_0 = (\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz})/3 \quad (3.11)$$

$$\xi = \delta_{zz} - \frac{1}{2}(\delta_{xx} + \delta_{yy}) = \frac{3}{2}(\delta_{zz} - \delta_0) \quad (3.12)$$

$$\eta = \frac{\delta_{xx} - \delta_{zz}}{\delta_{zz} - \delta_0} = \frac{3(\delta_{xx} - \delta_{yy})}{2\xi} \quad (3.13)$$

kus $\delta_{xx}, \delta_{yy}, \delta_{zz}$ on $\delta_{11}, \delta_{22}, \delta_{33}$ -ga seotud järgnevalt:

$$\delta_{zz} = \delta_{11}, \delta_{yy} = \delta_{33}, \delta_{xx} = \delta_{22}, \text{ kui } \delta_{11} - \delta_{22} > \delta_{22} - \delta_{33} \quad (3.14)$$

$$\delta_{zz} = \delta_{33}, \delta_{yy} = \delta_{11}, \delta_{xx} = \delta_{22}, \text{ kui } \delta_{11} - \delta_{22} < \delta_{22} - \delta_{33} \quad (3.15)$$

Valemist (3.13) järeldub, et telgsümmeetrilise tensori $\eta = 0$ ja $\xi_{prol} > 0$, $\xi_{obl} < 0$.

Telg-mittesümmeetrilises tensoris on juhul (3.14) $\eta > 0$, $\xi > 0$ ja juhul (3.15) $\eta > 0$, $\xi < 0$.

Tsentrosümmeetrilises tensoris, kus $\delta_{22} = (\delta_{11} + \delta_{33})/2$, kehtib $\eta > 0$, $\xi = 0$.

- Levinud on ka tava esitada tensori peaväärtused ulatuse Ω ja längu κ kaudu:

$$\delta_0 = (\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})/3 \quad (3.16)$$

$$\Omega = \delta_{11} - \delta_{33} \quad (3.17)$$

$$\kappa = \frac{2\delta_{22} - (\delta_{11} + \delta_{33})}{\delta_{11} - \delta_{33}} \quad (3.18)$$

Isotroopse nihke δ_0 tähendus on sama mis eelmiseski süsteemis ning võrdub tensori pöördinvariantse keskväertusega; ulatus Ω võrdub pulbri spektri laiusega ning läng κ mõõdab tensori kõrvalekallet tsentrosümmeetrilisusest – κ väärtused on ühelt poolt piiratud -1-ga, kui tensor on prolaadne ($\delta_{22} = \delta_{33}$) ja +1-ga, kui tensor oblaadne ($\delta_{22} = \delta_{11}$).

Tsentrosümmeetrilise tensori $\kappa = 0$.

3.2 Tensori pööramine

Tensori δ teisendamine ühest taustsüsteemist teise käib reaalse unitaarse pöördemaatriksi \mathbf{R} abil:

$$\delta_2 = \mathbf{R}_{21}^T \cdot \delta_1 \cdot \mathbf{R}_{21}. \quad (3.19)$$

Sooritades teisendust prooviga seotud taustsüsteemist PAS-i – operatsioon, mis on tarvilik tensori peatelgede asetuse leidmiseks kristallvõrega seotud koordinaadistiku suhtes – on pöördemaatriksiks keemilise nihke tensori omavektoritest veerukaupa koostatud maatriks:

$$\mathbf{R}_{SF \rightarrow PAS} = \begin{bmatrix} \vdots & \vdots & \vdots \\ eigvec1(\delta_{SF}) & eigvec2(\delta_{SF}) & eigvec3(\delta_{SF}) \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix}. \quad (3.20)$$

Omavektoreid võib leida mitmeti. Üks võimalus on teha seda „käsitsi“ ja rakendada maatriksi diagonaliseerimise rutine. Teine võimalus, mida eelistatakse ka käesolevas töös, on kasutada mõne matemaatika tarkvara, nt MatLabi abi.

Tuleb siiski mainida, et sellise protseduuri juures on oht saada matemaatiliselt mittekorrektne tulemus. Nimelt sätestab geomeetiline algebra, et

3x3 maatriks A on pöördeoperaator \mathbb{R}^3 -s siis ja ainult siis, kui A on ortogonaalne ja $\det A = +1$.

Korrektsete arvutusprotseduuride läbiviimisel omavektorite abil pöördemaatriksi R saamisel selle ortogonaalsusega üldiselt probleeme ei teki – vajalik $R R^T = R^T R = I$ jääb alati kehtima. See-eest asjaolude kokkusattumisel võib determinant väga kergesti tulla vale märgiga, mistõttu pöördemaatriksite kohta käivad seaduspärad R -le enam ei laiene. Muuhulgas muutub näiteks võimatuks pöördemaatriksi Euleri nurkade arvutus. Probleem saab alguse lähtetensorist, kui selle komponendid peaksid mingil põhjusel saama kirja valede märkidega, mistõttu raskuste tekkimisel tuleb esmajoones üle vaadata just tensori märgiküsimus.

3.2.1 Suunakoosinused

Et leida pöördemaatriksi abil tensori telgede asetusi, tuleb järgnevalt tutvuda R geomeetrilise sisuga. Korrutades pöördemaatriksi R vektoriga \mathbf{v} , saadakse tulemuseks uus vektor \mathbf{w} ,

$$\mathbf{w} = R\mathbf{v}. \quad (3.21)$$

Eeldusel, et R on reaalne ja unitaarne, kujutab \mathbf{w} endast ruumis pööratud \mathbf{v} -d, kusjuures $|\mathbf{v}| = |\mathbf{w}|$ ehk \mathbf{v} pikkus operatsiooni käigus ei muutu. Vaadeldes valemit (3.21) komponentkujul,

$$w_1 = R_{11}v_1 + R_{12}v_2 + R_{13}v_3, \quad (3.21 \text{ a})$$

$$w_2 = R_{21}v_1 + R_{22}v_2 + R_{23}v_3, \quad (3.21 \text{ b})$$

$$w_3 = R_{31}v_1 + R_{32}v_2 + R_{33}v_3, \quad (3.21 \text{ c})$$

ilmneb seaduspära: \mathbf{w} i-s komponent saadakse, korrutades \mathbf{v} komponendid läbi vastavalt suurustega R_{i1} , R_{i2} ja R_{i3} . Neid suuruseid nimetatakse vektori \mathbf{w}_i suunakoosinusteks, kuna R_{ij} võrdub \mathbf{w}_i ja \mathbf{v}_j vahelise nurga koosinusega. Arutluskäigu laiendamisel vektorilt tensorile võib öelda, et pöördemaatriks on komplekt suunakoosinusi pööratava ja otsitava tensori peatelgede vahel.

3.2.2 Euleri nurgad

Kuigi suunakoosinused defineerivad üheselt kahe tensori geomeetrilise asetuse üksteise suhtes, on nad praktiliseks kasutamiseks siiski liialt vähe ülevaatlikud. Lisaks pole nad üksteisest sõltumatud. Ülevaatlikuma ja vähemate parameetritega geomeetrilise tõlgenduse pöördemaatriksile andis 18. sajandil Leonhard Euler, kui tõestas järgmise teoreemi:

Iga kahte sõltumatut ortonormaalset koordinaatsüsteemi saab üksteiseks teisendada mitte rohkem kui kolme järjestikuse pöördega ümber koordinaattelgede, kui kaks järjestikust pööret toimuvad ümber erinevate telgede.

Nurka, mille võrra reeperit ümber oma mingi telje pööratakse, nimetatakse Euleri nurgaks ning nurkade komplekti, mis on tarvilik ühe süsteemi pööramiseks teiseks, Euleri nurkadeks. Toodud teoreemist järeldeb, et Euleri nurgad ei ole päris ühesed – süsteemi sama pööret saab saavutada erinevate nurkade komplektidega. Kui tähistada pööret ümber x-, y-, z-telje vastavalt x, y, z ja lugeda pöördeid vasakult paremale, siis võimalikud pöörete komplektid, mis rahuldavad Euleri teoreemi ja saavad teisendada ühe ortonormaalse koordinaatsüsteemi teiseks, on järgmised:

xyz	yzx	zxy
xzy	yxz	zyx
xyx	zyy	zxx
xzx	yxy	zyz

Suunakoosinustega täidetud pöördemaatriksi teisendamiseks Euleri nurkadeks on mitu võimalust. Esimene variant on kasutada arvutustehnika pakutavaid võimalusi ja lasta teisendus teha mõnel matemaatikaprogrammil, nt MatLabil. Teine variant on kasutada pöördemaatriksi ja Euleri nurkade definitsioone ja panna nende abil kirja võrrandid, mille abil teisendust teostada. Näiteks operaator, mis pööraks tensorit järjest ümber z-, y- ja z-telje vastavalt nurkade α , β ja γ võrra – järjekord, mida eelistas M. Mehring (11) – avaldub järgmiselt:

$$\begin{aligned}
 R_{zyz} &= \begin{bmatrix} \cos \gamma & \sin \gamma & 0 \\ -\sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cos \beta & 0 & -\sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta & 0 & \cos \beta \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.22) \\
 &= \begin{bmatrix} c\alpha c\beta c\gamma - s\alpha s\gamma & s\alpha c\beta c\gamma + c\alpha s\gamma & -s\beta c\gamma \\ -c\alpha c\beta s\gamma - s\alpha c\gamma & -s\alpha c\beta s\gamma + c\alpha c\gamma & s\beta s\gamma \\ c\alpha s\beta & s\alpha s\beta & c\beta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

Võrdusest (3.22) järeldeb, et pöörde zyz Euleri nurgad avalduvad pöördemaatriksi R kaudu kui

$$\gamma = \arctan R_{32}/R_{31}, \quad (3.23 \text{ a})$$

$$\beta = \arccos R_{33}, \quad (3.23 \text{ b})$$

$$\alpha = \arctan -R_{23}/R_{13}. \quad (3.23 \text{ c})$$

Seoste (3.23) kasutamisel tuleb silmas pidada nende trigonomeetrilist mitteühesust ning leitud väärtusi peab enne nende lõplikku aktsepteerimist võrdusesse (3.22) sisestamisega kontrollima.

3.2.3 Kvaternioonid

Euleri nurkade abil saab ühte tensorit teisendada teiseks, kui sooritada kolm järjestikust pööret ümber sobivate koordinaattelgedele. Saab näidata, et sellele operatsioonile leidub ka alternatiiv, kus kolme pöörde asemel saab piirduda ka ühega. Mugava mooduse, kuidas leida vastavat pöördenurka ja $-$ telge, annavad kvaternioonid.

Kvaternioon on neljandat järku hüperkompleksarv, mis on defineeritud kui

$$q = q_0 + \mathbf{q} = q_0 + \mathbf{i}q_1 + \mathbf{j}q_2 + \mathbf{k}q_3, \quad (3.24)$$

kus q_0 – kvaterniooni skalaarosa, \mathbf{q} – kvaterniooni vektorkomponent, q_0, q_1, q_2, q_3 – kvaterniooni komponendid ja $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ rahuldavad järgmiseid seoseid:

$$\mathbf{i}^2 = \mathbf{j}^2 = \mathbf{k}^2 = \mathbf{i} \mathbf{j} \mathbf{k} = -1. \quad (3.25)$$

Saab näidata (14), et ühikkvaterniooni mooduliga $|q| = \sqrt{q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2} = 1$ saab kasutada vektori \mathbf{v} pööramiseks vektoriks \mathbf{w} :

$$\mathbf{w} = q^* \mathbf{v} q = (q_0 - \mathbf{q}) \mathbf{v} (q_0 + \mathbf{q}). \quad (3.26)$$

Lisaks saab ühikkvaternioonile anda järgmise geomeetrilise tõlgenduse: kui esitada q kujul

$$q = q_0 + \mathbf{q} = \cos \frac{\theta}{2} + \frac{\mathbf{q}}{|q|} \sin \frac{\theta}{2} = \cos \frac{\theta}{2} + \mathbf{u} \sin \frac{\theta}{2} \quad (3.27)$$

ja teostada sellega (3.26), siis operatsiooni tagajärjel pöörduv \mathbf{v} ümber ühikvektori \mathbf{u} nurga θ võrra.

Kirjutades valemi (3.26) lahti komponentkujul ning arvestades definitsioone (3.24) ja (3.25), saab leida seose kvaterniooni komponentide ja pöördemaatriksi vahel:

$$\begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2q_0^2 - 1 + 2q_1^2 & 2q_1q_2 + 2q_0q_3 & 2q_1q_3 - 2q_0q_2 \\ 2q_1q_2 - 2q_0q_3 & 2q_0^2 - 1 + 2q_2^2 & 2q_2q_3 + 2q_0q_1 \\ 2q_1q_3 + 2q_0q_2 & 2q_2q_3 - 2q_0q_1 & 2q_0^2 - 1 + 2q_3^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{bmatrix} \quad (3.28)$$

millest pärast ümberkirjutusi ja lihtsustusi

$$q_0 = 0.5 \sqrt{R_{11} + R_{22} + R_{33} + 1} \quad (3.29 \text{ a})$$

$$q_1 = (R_{23} - R_{32}) / 4q_0 \quad (3.29 \text{ b})$$

$$q_2 = (R_{13} - R_{31}) / 4q_0 \quad (3.29 \text{ c})$$

$$q_3 = (R_{12} - R_{21}) / 4q_0 \quad (3.29 \text{ d})$$

Seega, teades pöördemaatriksit R_{ij} , avalduvad seoste (3.27) ja (3.29) põhjal pöördenurk ja $-$ telg millega üht vektorit või tensorit pöörata teiseks vektoriks või tensoriks kujul

$$\theta = 2 \arccos q_0 = 2 \arcsin \sqrt{q_1^2 + q_2^2 + q_3^2}, \quad (3.30)$$

$$\mathbf{v}_{ROT} = [q_1 \quad q_2 \quad q_3]. \quad (3.31)$$

Leitud θ väärtust peab kontrollima – viies selle valemisse (3.27) peavad tulema seosed (3.29).

4 Üheteljelise pööramise meetod

Keemilise nihke tensori leidmiseks on välja töötatud mitmeid erinevaid menetlusi. Neist kõige lihtsam ja keskmise suurusega molekulide nagu TiPO_4 puhul ka häid tulemusi andvaks meetodiks on üheteljelise pööramise meetod (*single axis rotation method*), mis koosneb järgmistest etappidest:

- monokristall paigutatakse ümber vähemalt ühe telje pööratavasse goniomeetrisse nii, et kristalliga seotud ristkoordinaadistiku üks telg oleks võimalikult paralleelne pöördeteljega;
- goniomeeter paigutatakse TMR spektromeetrisse nii, et pöördetelg oleks võimalikult hea täpsusega (praktiliselt paar kraadi) risti \mathbf{B}_0 -ga;
- fikseeritud temperatuuri juures hakatakse goniomeetri vahendusel kristalli pöörama paari kraadi kaupa ning iga nurga juures mõõdetakse tuuma keemiline nihe F (valem (3.7));
- kristalli pööratakse ja keemilist nihet mõõdetakse pool- või täisringi ulatuses;
- goniomeeter võetakse spektromeetrist välja, kristalli pööratakse nii, et pöördeteljega saaks paralleelseks algselt valitud reeperi järgmine telg, viiakse goniomeeter tagasi mõõteseadmesse ning registreeritakse sama tuuma jaoks järgmine keemiliste nihete jada pool- või täisringi ulatuses;
- protseduuri korratakse ka reeperi kolmanda telje jaoks.

Valides kristalliga seotud taustsüsteemi, mille suhtes määrata kristalli asetusi goniomeetris, tuleb alati lähtuda uuritavast kristallist. Mõningatel juhtudel võib reeperi valida kongruentsena kristalli peatelgedega.

Kirjeldatud sammude läbiviimise tulemusena saadakse kolm katsepunktide jada, mis kõik interpoleeritakse vähimruutude meetodi abil koosinusfunktsiooni järgi (Joonis 11 - Joonis 13) ning kasutades valemeid (4.6) leitakse koosinuse amplituudi, algfaasi ja -ordinaadi abil tensori pea- ning kõrvalvalemendid. Põhimõtteliselt saaks paljude katsepunktide registreerimisest ja interpoleerimisest muidugi ka hoiduda, kuna matemaatilises mõttes piisaks kristalli kõigi kolme orientatsiooni juures vaid kolmest mõõtmisest. Siiski on paljude katsepunktide interpoleerimine eelistatum variant, sest nii suureneb mõõtmistäpsus. Mõõtmistäpsuse suurendamiseks võib muidugi püüda arvestada ka valemis (4.3) esinevaid $\cos \beta$ -ga seotud liikmeid, kuna goniomeetri potentsiaalselt ebatäpse asetuse tõttu ei võrdu parameetri väärtus päris täpselt 0-ga. Nii saadud parand on aga väike, samas kui arvutuste ja teisenduste mahu keerukuse kasv märkimisväärne, mistõttu antud töös on eeldatud, et spektromeetri magnetväli ja goniomeetri pöördetelg on omavahel risti.

Tuleb märkida, et vajadust eristada mõõtmisel ühe tuuma keemilise nihke muutuse kulgu teisest võib üheteljelise pööramise meetodi juures pidada ilmselt selle suurimaks puuduseks. TiPO₄ (nagu ka mõnede teiste keskmise suurusega molekulide) korral pole erinevate tuumade eristamine kuigi keeruline, kuid aine keerukuse kasvades muutub ka keemiliste nihete kulgude eristamine väga komplitseerituks ning tensori leidmiseks tuleb kasutada ühe- või mitmeteljelise 2D korrelatsioon spektroskoopia meetodeid.

4.1 Valemid üheteljelise pööramise meetodi jaoks²

Valemist (3.7) järeldeb, et kui magnetvälja \mathbf{B}_0 komponentide suunakoosinused SF-taustsüsteemis asuva reeperi telgede suhtes on $\cos \gamma_x$, $\cos \gamma_y$, $\cos \gamma_z$, siis keemiline nihe

$$\begin{aligned}
 F &= [\cos \gamma_x \quad \cos \gamma_y \quad \cos \gamma_z] \cdot \begin{bmatrix} \delta_{xx} & \delta_{xy} & \delta_{xz} \\ \delta_{xy} & \delta_{yy} & \delta_{yz} \\ \delta_{xz} & \delta_{yz} & \delta_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cos \gamma_x \\ \cos \gamma_y \\ \cos \gamma_z \end{bmatrix} \\
 &= \cos^2(\gamma_x) \delta_{xx} + \cos^2(\gamma_y) \delta_{yy} + \cos^2(\gamma_z) \delta_{zz} \\
 &\quad + 2 \cos(\gamma_x) \cos(\gamma_y) \delta_{xy} + 2 \cos(\gamma_y) \cos(\gamma_z) \delta_{yz} + 2 \cos(\gamma_z) \cos(\gamma_x) \delta_{zx}
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Pöörates uuritavat kristalli nurga α võrra ümber telje, mis asub magnetvälja suhtes nurga β all ja valides SF-taustsüsteemi nii, et selle x -telg oleks paralleelne pöördeteljega ning pööramise alghetkel asuks \mathbf{B}_0 xy -tasandil, nähtub valemistest

$$\cos \gamma_x = \cos \beta, \tag{4.2 a}$$

$$\cos \gamma_y = \sin \beta \cos \alpha, \tag{4.2 b}$$

$$\cos \gamma_z = \sin \beta \sin \alpha, \tag{4.2 c}$$

et keemilise nihke sõltuvuse kristalli pöördenurgast saab esitada järgmisel kujul:

$$F(\alpha) = A + B \cos \alpha + C \sin \alpha + D \cos 2\alpha + E \sin 2\alpha, \tag{4.3}$$

kus

$$A = 0.5 \sin^2(\beta)(\delta_{yy} + \delta_{zz}) + \cos^2(\beta) \delta_{xx}$$

$$B = 2 \sin(\beta) \cos(\beta) \delta_{xy}$$

$$C = 2 \sin(\beta) \cos(\beta) \delta_{xz}$$

$$D = 0.5 \sin^2(\beta)(\delta_{yy} - \delta_{zz})$$

$$E = \sin^2(\beta) \delta_{yz}.$$

² Refereering allikast (16).

Kui pöörde- ja x -telg on paralleelsed ja magnetväljaga risti ($\beta = \pi/2$) ning kristalli pööramise alghetkel oli \mathbf{B}_0 ja z -telje vaheline nurk ($\pi/2 - \varphi$), siis valem (4.3) lihtsustub ja keemiline nihe sõltub pöördenurgast kui

$$F(\alpha_x) = \frac{\delta_{yy} + \delta_{zz}}{2} + \frac{\delta_{yy} - \delta_{zz}}{2} \cos[2(\alpha_x + \varphi_x)] + \delta_{yz} \sin[2(\alpha_x + \varphi_x)] \quad (4.4 \text{ a})$$

Kui pöördetelg jääb risti \mathbf{B}_0 -ga, saab x , y ja z tsüklilise ümbertöstmisega leida sarnased seosed ka juhtudeks, kui kristalli pööratakse ümber temaga seotud y - ja z -telje:

$$F(\alpha_y) = \frac{\delta_{zz} + \delta_{xx}}{2} + \frac{\delta_{zz} - \delta_{xx}}{2} \cos[2(\alpha_y + \varphi_y)] + \delta_{xz} \sin[2(\alpha_y + \varphi_y)] \quad (4.4 \text{ b})$$

$$F(\alpha_z) = \frac{\delta_{xx} + \delta_{yy}}{2} + \frac{\delta_{xx} - \delta_{yy}}{2} \cos[2(\alpha_z + \varphi_z)] + \delta_{xy} \sin[2(\alpha_z + \varphi_z)] \quad (4.4 \text{ c})$$

Valemid (4.4) on peamised seosed, mille abil realiseerida üheteljelise pööramise meetodit.

4.2 Keemilise nihke tensori arvutamine

Praktikas on valemite (4.4) vahetu kasutamine veidi ebamugav, kuna katsepunkte on lihtsam lähendada funktsiooniga

$$F(\alpha) = C + D \cos(2\alpha + 2\theta). \quad (4.5)$$

Seose valemite kahe vormi vahel annavad järgmised teisendused:

$$\begin{aligned} F(\alpha) &= C + D \cos(2\alpha + 2\theta) = C + D \cos 2\theta \cos 2\alpha - D \sin 2\theta \sin 2\alpha \\ &= C + A \cos 2\alpha + B \sin 2\alpha \\ &= C + \cos 2\alpha (H \sin 2\varphi + G \cos 2\varphi) + \sin 2\alpha (H \cos 2\varphi - G \sin 2\varphi) \\ &= C + G \cos(2\alpha + 2\varphi) + H \sin(2\alpha + 2\varphi) \end{aligned}$$

Seega, kui monokristalli spektri mõõtmistest on teada keemilise nihke sõltuvus pöördenurgast x -, y - ja z -telje ümber, st on teada seosed

$$F(\alpha_{x,y,z}) = C_{x,y,z} + D_{x,y,z} \cos(2\alpha_{x,y,z} + 2\theta_{x,y,z}), \quad (4.6 \text{ a})$$

näeb SF-taustsüsteemis asuva nihketensori (3.8) arvutusjärjekord välja järgmine:

$$\delta_{xx} = C_y + C_z - C_x, \quad \delta_{yy} = C_z + C_x - C_y, \quad \delta_{zz} = C_x + C_y - C_z \quad (4.6 \text{ b})$$

$$A_{x,y,z} = D_{x,y,z} \cos 2\theta_{x,y,z}, \quad B_{x,y,z} = -D_{x,y,z} \sin 2\theta_{x,y,z} \quad (4.6 \text{ c})$$

$$G_x = (\delta_{yy} - \delta_{zz})/2, \quad G_y = (\delta_{zz} - \delta_{xx})/2, \quad G_z = (\delta_{xx} - \delta_{yy})/2 \quad (4.6 \text{ d})$$

$$\varphi_{x,y,z} = \text{solve}(G_{x,y,z} = A_{x,y,z} \cos 2\varphi_{x,y,z} - B_{x,y,z} \sin 2\varphi_{x,y,z}) \quad (4.6 \text{ e})$$

$$H_{x,y,z} = A_{x,y,z} \sin 2\varphi_{x,y,z} + B_{x,y,z} \cos 2\varphi_{x,y,z} \quad (4.6 \text{ f})$$

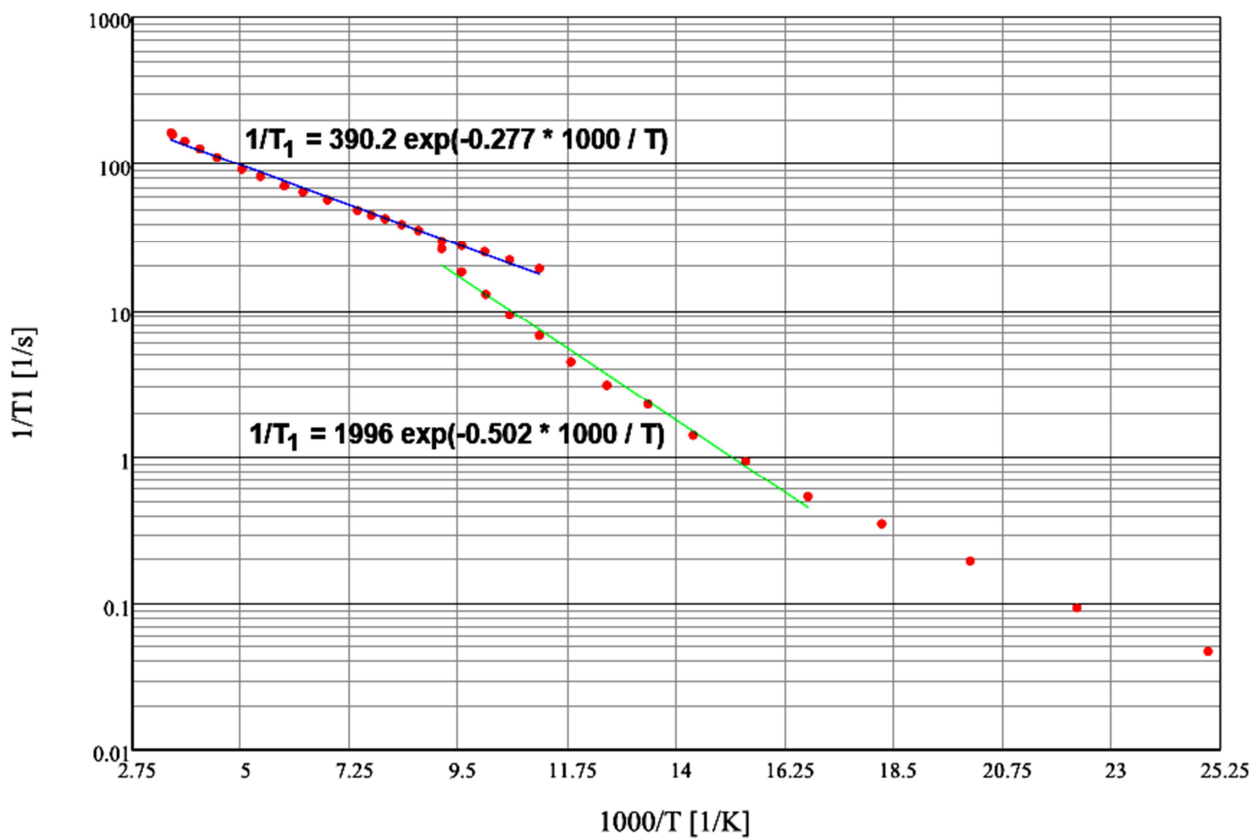
$$\delta_{xy} = \delta_{yx} = H_z, \quad \delta_{xz} = \delta_{zx} = H_y, \quad \delta_{yz} = \delta_{zy} = H_x \quad (4.6 \text{ g})$$

5 Tulemused

5.1 Relaksatsiooniaja sõltuvus temperatuurist

Relaksatsiooni mõõtmiste tulemusi kujutab Joonis 6. Erinevalt valemitest (2.12) ja (2.13), kust järeldub, et $1/T_1 - 1/T$ graafikuks peaks logaritmilises teljestikus olema üks sirge, näitab Joonis 6 selgesti, et graafik koosneb kahest sirglõigust, mis lõikuvad teineteisega $T \sim 112K$ juures, kus paramagnetiline faas läheb üle mittemõõtuvaks spinn-Peierlsi faasiks. Saab näidata, et Joonis 6 näidatud alumise sirge tõus võrdub piluga spinn-ergastuse spektris:

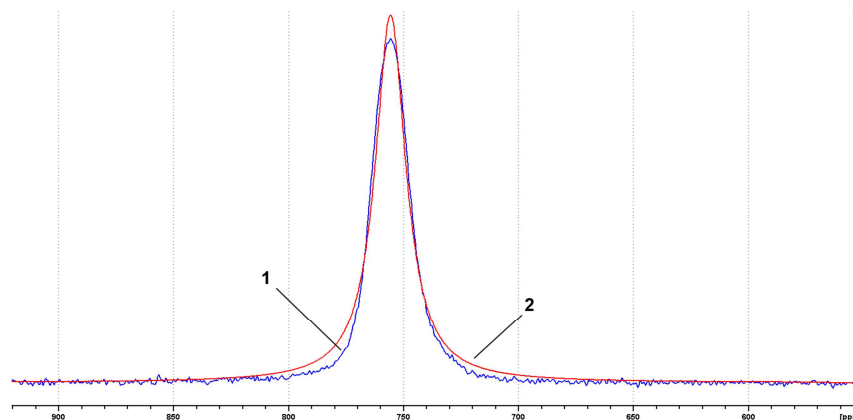
$$\Delta = 1000 \cdot 0.502K = 502K. \quad (5.1)$$



Joonis 6. ^{31}P relaksatsiooniaja sõltuvus temperatuurist TiPO_4 -s, $b||H$, 243MHz.

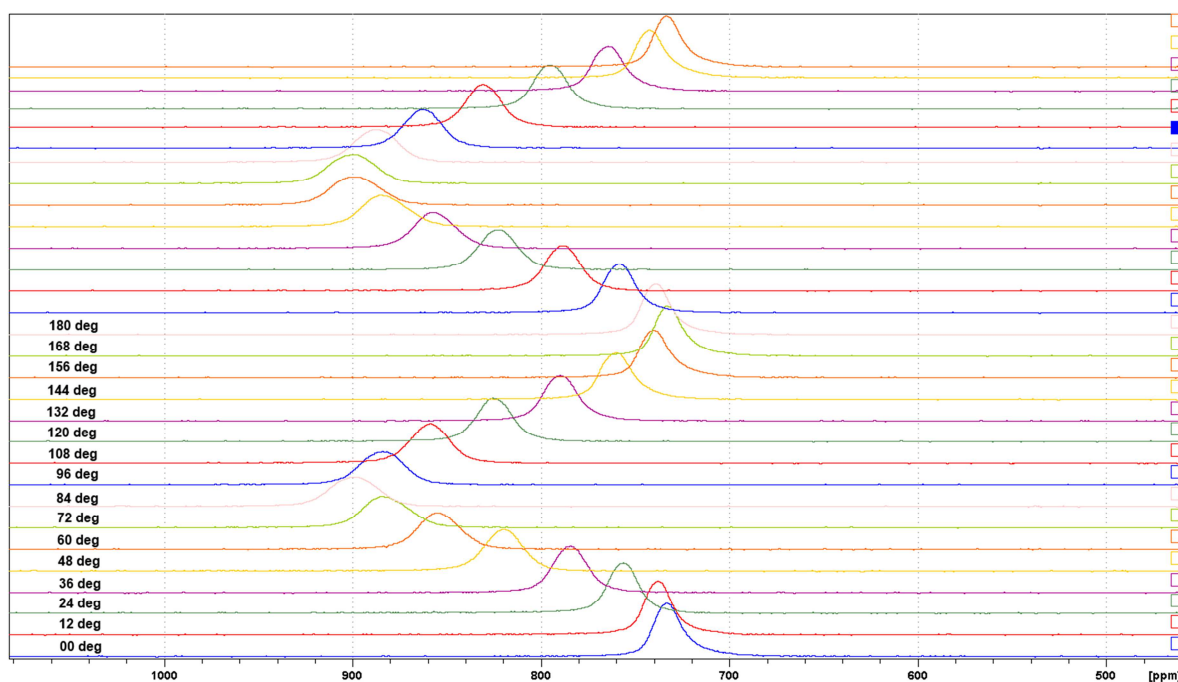
5.2 Monokristalli TMR-spekter

Enim informatsiooni kristalli struktuuri kohta on TMR-spektroskoopia abil võimalik saada aine monokristallist. Kuna monokristallis paiknevad kõik ioonid korrapäraselt kogu kristalli ulatuses, tekitavad magnetiliselt sarnased tuumad kristalli iga asendi juures ühe kitsa piigi (Joonis 7).



Joonis 7. TiPO_4 monokristalli ^{31}P TMR-spekter toatemperatuuril. 1 – eksperiment, 2 – simulatsioon.

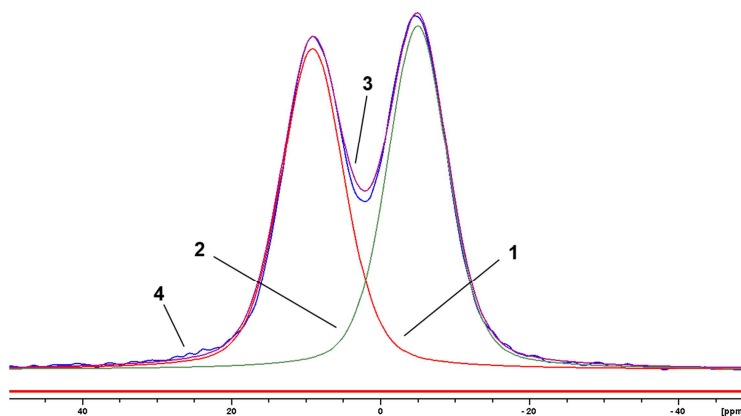
Pöörates monokristalli magnetvälja B_0 suhtes, nihkub piik oma esialgsest asukohast eemale (Joonis 8). Kui on teada piigi asukoha sõltuvus pöördenurgast, on üheteljelise pööramise meetodiga võimalik kindlaks teha magnetilise nihke tensori asetusi kristallvõre peatelgedes suhtes.



Joonis 8. TiPO_4 monokristalli ^{31}P TMR-spektri sõltuvus pöördenurgast ümber a -telje toatemperatuuril.

Kui aines aset leidvate siirdeprotsesside tagajärjel peaks juhtuma, et kristalli struktuur nt spinn-Peierlsi ülemineku tõttu muutub, tekib kristalli kaks või enam magnetiliselt sarnast tuuma, mille spektrijooned on teineteisele lähedal kuid ei kattu. Spektris kajastub faasisiire spektrijoone

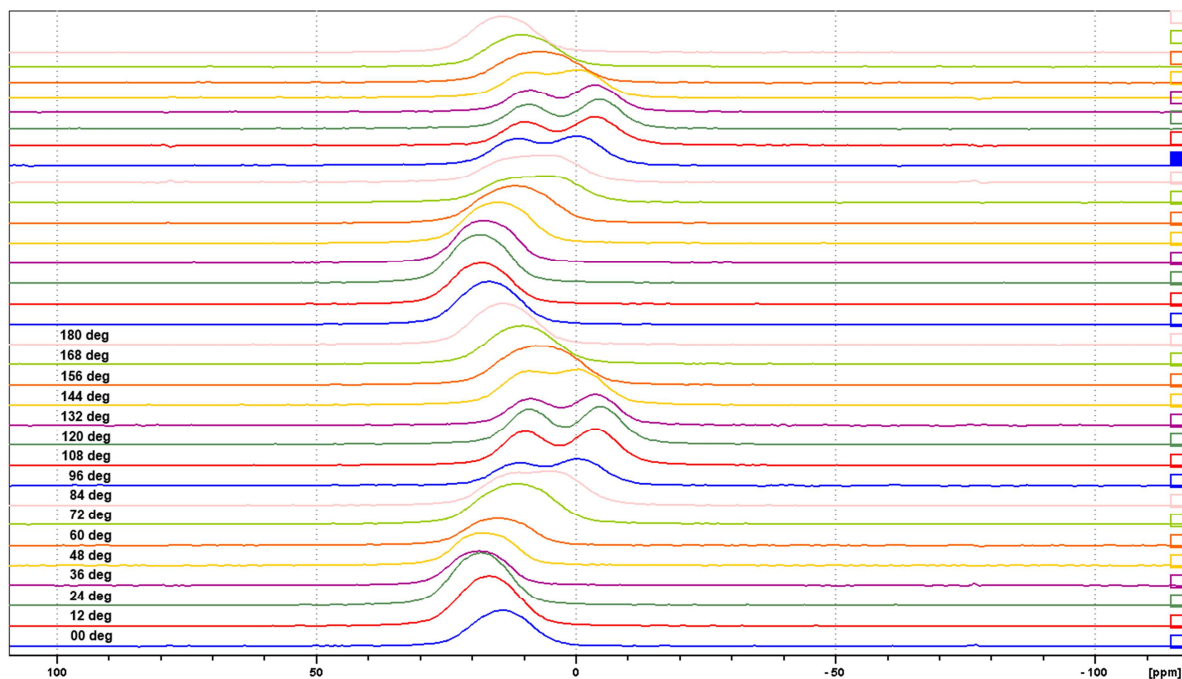
lõhenemisenä, kui kaks lähedalasuvat kitsast piiki liituvad üheks laiemaks keskelt lohku vajunud jaotuseks (Joonis 9).



Joonis 9. TiPO_4 monokristalli ^{31}P TMR-spekter temperatuuril 40K. 1 – sait A simulatsioon, 2 – sait B simulatsioon, 3 – 1 ja 2 summa, 4 – mõõdetud spekter.

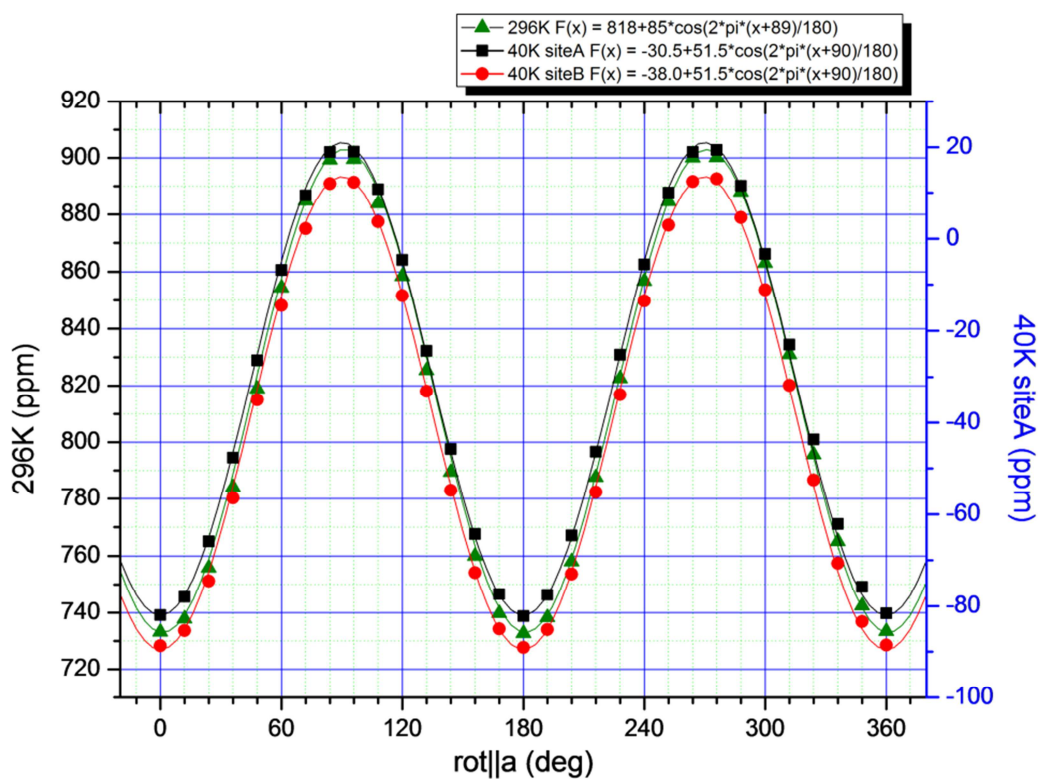
Oluline on märkida, et kui siirde- või muu protsessi tagajärjel tekib magnetiliselt sarnaseid tuumi rohkem kui kolm, ei ole neid 1D spektrist võimalik enam üheselt eristada (13).

Ka pärast faasisiiret sõltub monokristalli (lõhenenud) spektrijoone asukoht kristalli asendist magnetvälja suhtes (Joonis 10). Erinevuseks on see, et kui ühe tuuma korral muutus kristalli pöörämisel ühe piigi asukoht, siis nüüd muutub kaks või enam asukohta ning adekvaatsete tulemuste saamiseks on oluline erinevaid saite mitte segamini ajada. Muuhulgas on viimane nõue põhjuseks, miks üheteljelise pöörämise meetodit ei saa kasutada keemilise nihke tensori määramiseks, kui spektris on lähestikku liiga palju sarnaste keemiliste nihetega aatomituumi.

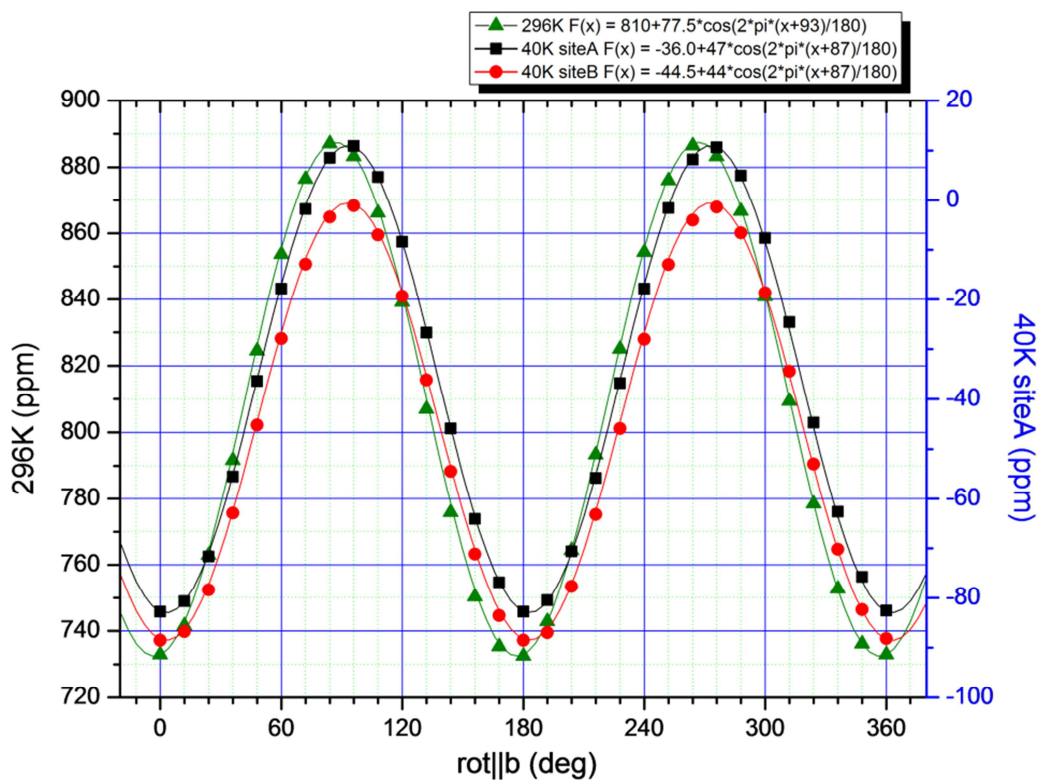


Joonis 10. TiPO_4 monokristalli ^{31}P TMR-spektri sõltuvus pöördenurgast ümber c -telje temperatuuril 40K.

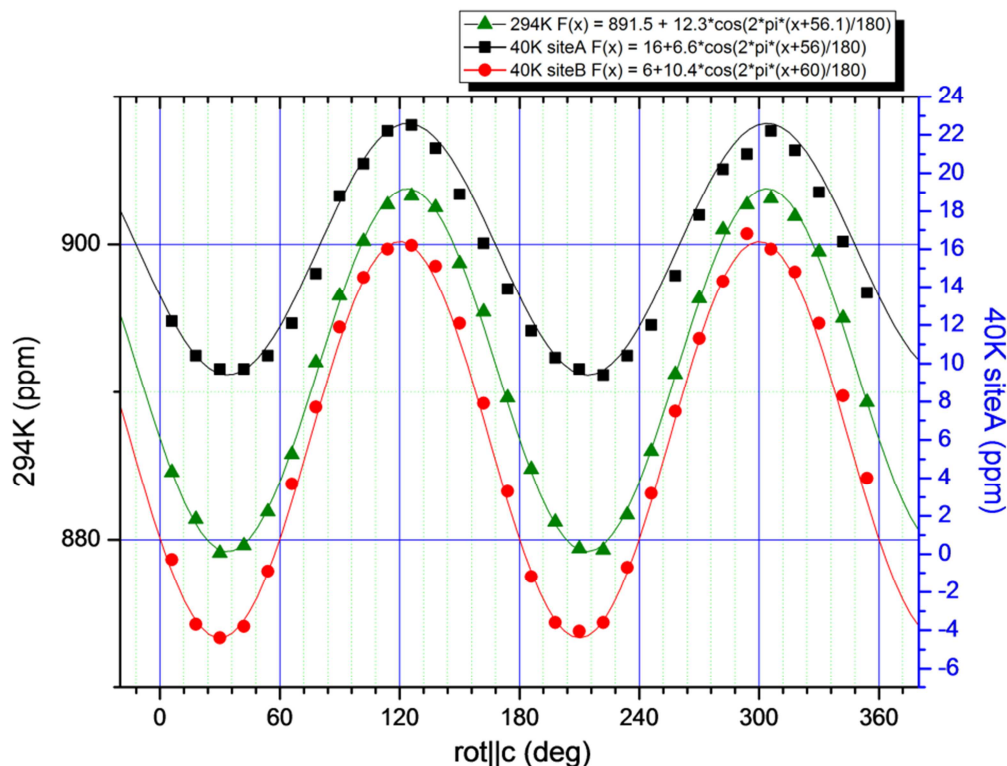
Joonis 11 - Joonis 13 kujutavad pöördegraafikuid koos interpolatsioonjoonega, mis saadi TiPO_4 monokristalli ^{31}P TMR-spektritest temperatuuridel 296K ja 40K. Kuna 40K juures on TiPO_4 dimeriseerunud, siis esineb seal kaks magnetiliselt mitteekvivalentset ^{31}P tuuma, sait A ja sait B.



Joonis 11. ^{31}P keemiline nihe vs pöördenurk ümber a -telje.



Joonis 12. ^{31}P keemiline nihe vs pöördenurk ümber b -telje.



Joonis 13. ^{31}P keemiline nihe vs pöördenurk ümber c -telje.

Joonis 11 - Joonis 13 põhjal saab leida vabaliikmed, amplituudid ja algfaasid, mille abil arvutada ^{31}P keemilise nihke tensorid temperatuuridel 296K ja 40K koos Euleri nurkade ja kvaternioonidega, mille abil saab määrata kindlaks tensori peatelgede asetuse kristallvõre suhtes. Arvutuste tulemused on esitatud Tabel 1.

Tabel 1. Programmi TensorCalc poolt arvatud keemilise nihke tensorid δ_{SF} (valemid (4.6)), tensori peateljed (3.20), peaväärtused, isotroopne keemiline nihe δ_0 (3.11), anisotroopia ξ (3.12), ulatus Ω (3.17), asümmeetria η (3.13), läng κ (3.18), Euleri nurgad (3.23), tensori pöördenurk (3.30) ja pöördetelg (3.31).

	296K	40K sait A	40K sait B
δ_{SF} [ppm]	$\begin{bmatrix} 883.5 & 9.3 & 24.6 \\ 9.3 & 899.5 & 24.1 \\ 24.6 & 24.1 & 736.5 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 10.5 & 3.6 & 6.8 \\ 3.6 & 21.5 & 0.0 \\ 6.8 & 0.0 & -82.5 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0.0 & 8.5 & 0.0 \\ 8.5 & 12.0 & 10.1 \\ 0.0 & 10.1 & -89.0 \end{bmatrix}$
δ_{SF} peateljed	$\begin{bmatrix} -0.149 & -0.866 & -0.477 \\ -0.131 & 0.496 & -0.859 \\ 0.980 & -0.065 & -0.187 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0.073 & -0.952 & 0.298 \\ -0.003 & 0.298 & 0.954 \\ -0.997 & -0.071 & 0.019 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0.009 & 0.897 & 0.442 \\ -0.099 & -0.439 & 0.893 \\ 0.995 & -0.052 & 0.085 \end{bmatrix}$
δ_{SF} peaväärtused [ppm]	[729.5 880.0 910.0]	[-83.0 9.9 22.6]	[-90.0 -4.2 17.2]
δ_0, ξ, Ω [ppm]	839.8, -330.9, 180.4	-16.8, -198.5, 105.6	-25.7, -193.0, 107.2
η, κ	-1.36, 0.67	-1.40, 0.76	-1.33, 0.60
Euleri nurgad [deg]	[-3.8 100.8 -60.9]	[4.0 -88.9 -72.7]	[-3.0 85.1 116.3]
Pöördenurk [deg]	114.8	107.7	132.2
Pöördetelg	[-0.437 0.803 -0.405]	[0.538 -0.680 -0.498]	[0.638 0.374 0.673]

5.3 Pressitud pulbri TMR-spekter

TMR-spektri mõõtmisel esineb tihti olukordi, kus aine monokristalli kas pole käepärast või on ülimalt keeruline kasvatada (näiteks tahke H_2) või on monokristall küll olemas, aga vajatakse alternatiivmõõtmist, millega kontrollida muude meetodite täpsust ja/või asjakohasust.

Informatsiooni aine keemilise nihke tensori peaväärtuste kohta on sellistel juhtudel võimalik saada mõõtepooli asetatud tihedalt pressitud pulbri spektrist (11).

Saab näidata (15), et üldisel kokkuleppelisel juhul, kui pulbri keemilise nihke tensori peaväärtused on esitatud kujul $\delta_{33} > \delta_{22} > \delta_{11}$, on TMR signaali tugevus sageduse ω juures

$$I(\omega) = \frac{K(m)}{\pi\sqrt{(\omega-\delta_{11})(\delta_{33}-\delta_{22})}}, \quad m = \frac{(\delta_{33}-\omega)(\delta_{22}-\delta_{11})}{(\omega-\delta_{11})(\delta_{33}-\delta_{22})}, \quad \text{kui } \delta_{33} \geq \omega > \delta_{11} \quad (5.2 \text{ a})$$

$$I(\omega) = \frac{K(m)}{\pi\sqrt{(\delta_{33}-\omega)(\delta_{22}-\delta_{11})}}, \quad m = \frac{(\omega-\delta_{11})(\delta_{33}-\delta_{22})}{(\delta_{33}-\omega)(\delta_{22}-\delta_{11})}, \quad \text{kui } \delta_{22} > \omega \geq \delta_{11} \quad (5.2 \text{ b})$$

$$I(\omega) = 0, \quad \text{kui } \omega > \delta_{33} \vee \omega < \delta_{11}, \quad (5.2 \text{ c})$$

kus $K(m)$ on täielik esimest liiki elliptiline integraal,

$$K(m) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-m^2 \sin^2 \varphi}}. \quad (5.2 \text{ d})$$

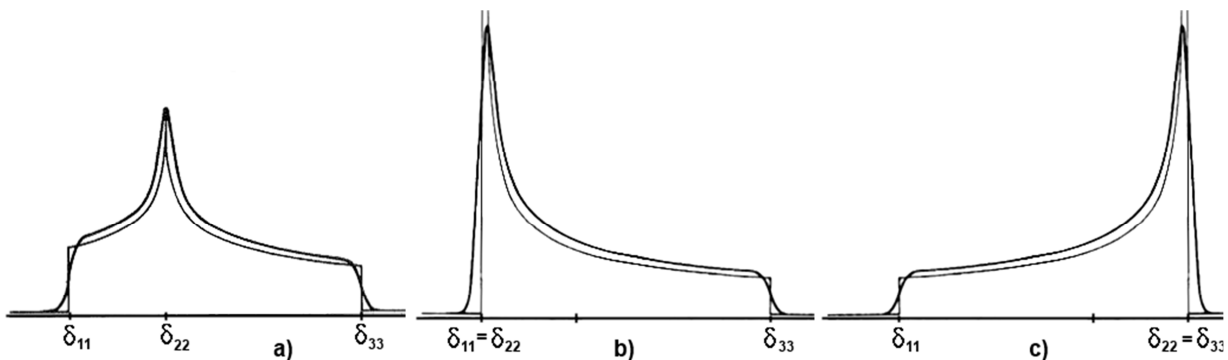
Oblaatse (lapiku) ja prolaatse (pikliku) telgsümmeetrilise nihketensori korral, kui vastavalt $\delta_{33} = \delta_{\parallel}$, $\delta_{11} = \delta_{22} = \delta_{\perp}$ ja $\delta_{11} = \delta_{\parallel}$, $\delta_{33} = \delta_{22} = \delta_{\perp}$, lihtsustuvad seosed (5.2) kujule

$$I_{obl}(\omega) = \frac{1}{2\sqrt{(\delta_{\parallel}-\delta_{\perp})(\omega-\delta_{\perp})}}, \quad \text{kui } \delta_{\parallel} > \omega \geq \delta_{\perp}, \quad (5.3 \text{ a})$$

$$I_{prol}(\omega) = \frac{1}{2\sqrt{(\delta_{\perp}-\delta_{\parallel})(\delta_{\perp}-\omega)}}, \quad \text{kui } \delta_{\perp} > \omega \geq \delta_{\parallel}, \quad (5.3 \text{ b})$$

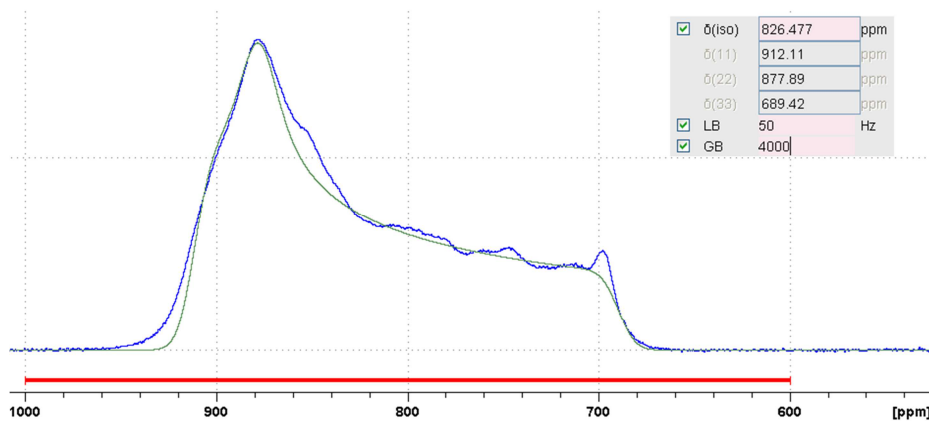
$$I_{obl}(\omega) = I_{prol}(\omega) = 0, \quad \text{kui } \omega > \delta_{\parallel} \vee \omega < \delta_{\perp}. \quad (5.3 \text{ c})$$

Teoreetilised spektrijooned (5.2) ja (5.3) ning jooned, millele spektri laienemise arvesse võtmiseks lisatud ka sidum Lorentzi funktsiooniga, on kujutatud Joonis 14.



Joonis 14. Teoreetilised pulbri spektrijooned (5.2) ja (5.3) koos Lorentzi funktsiooni sidumiga. a) Asümmeetriline tensor, b) oblaadne telgsümmeetriline tensor, c) prolaadne telgsümmeetriline tensor. (11)

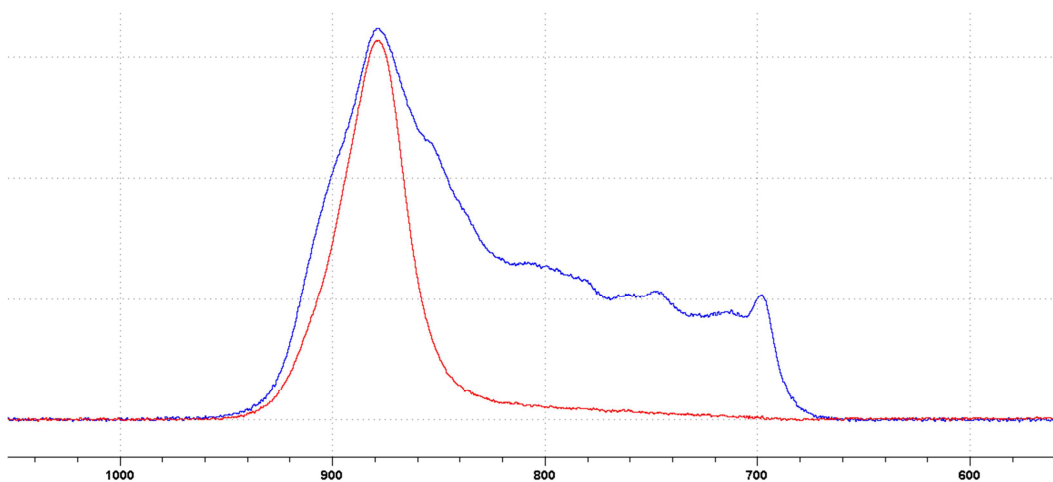
Pulbri spektrijoone iseloomulik kuju tekib ühtlaselt orienteeritud kristalliitide spektrijoonte kattumisest. Kui monokristalli spekter on tugevas sõltuvuses kristalli asendist magnetvälja suhtes, siis pulbri spekter goniomeetri asendist ei sõltu. See on ka põhjus, miks ainuüksi pulbrijoonest pole võimalik välja lugeda aine keemilise nihke tensori peatelgede asetust magnetvälja suhtes. Nende määramiseks tuleb lähtuda kas muudest teoreetilistest argumentidest, sümmeetriakaalutlustest, teistest mõõtmistest või aine molekulaarstruktuurist (11).



Joonis 15. TiPO_4 pulbri ^{31}P TMR-spekter koos interpolatsioonjoonega $T = 296\text{K}$, $B_0 = 14.1\text{T}$.

5.4 Pressimata pulbri TMR-spekter

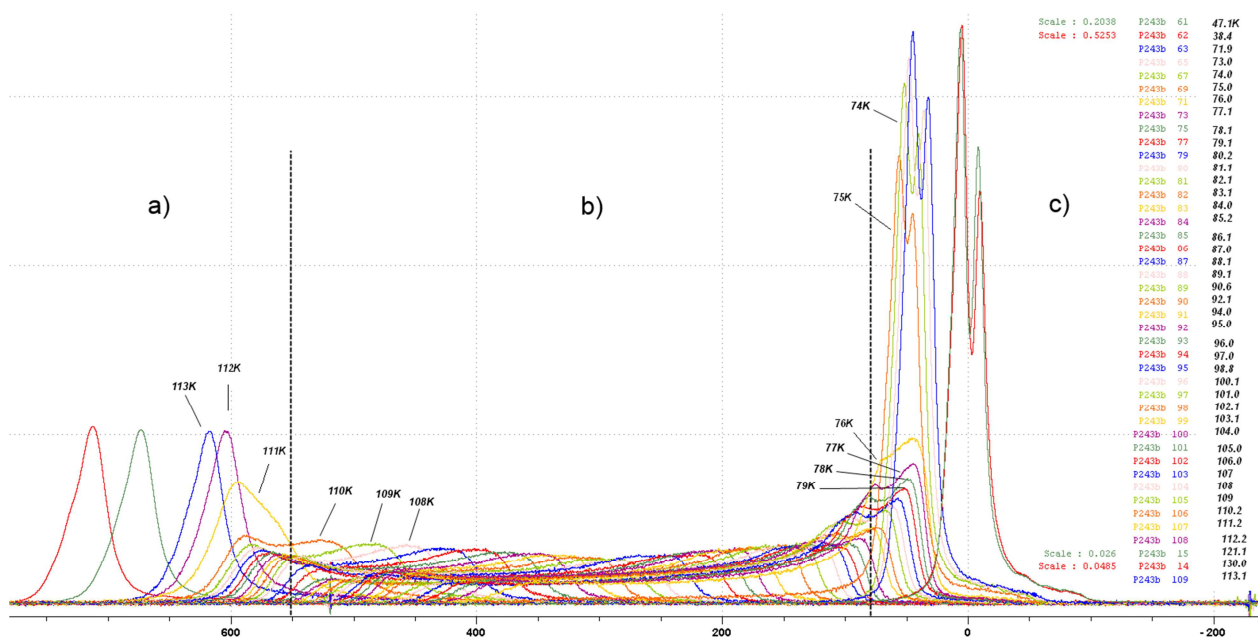
Eeltoodud arutluskäik käis pulbri kohta, mis on tihedasti pressitud ampulli ja kus pulbri osakesed ehk kristalliidid ei saa magnetvälja rakendamisel oma positsioone muuta. Kui pulber paikneb ampullis pressimata kujul, orienteeruvad kristalliidid tugevas magnetväljas nende anisotroopse magnetilise vastuvõtlikkuse tõttu peaaegu eranditult energiaminimaalsesse asendisse ja nihketensori keskmise peaväärtuse δ_{22} -le vastav peatelg saab paralleelseks B_0 -ga. Tänu sellele saab pressimata pulbri spektrist otseselt määrata vaid nihketensori peaväärtuste ühte komponenti.



Joonis 16. Pressitud (lai) ja pressimata (kitsas) TiPO_4 pulbri ^{31}P TMR-spekter $T = 296\text{K}$, $B_0 = 14.1\text{T}$.

5.5 TMR-spektri sõltuvus temperatuurist

^{31}P TMR-spekter sõltub oluliselt kristalli temperatuurist (Joonis 17).



Joonis 17. TiPO_4 pulbri ^{31}P TMR-spektri sõltuvus temperatuurist magnetvälja tugevuse 14.1T juures. a) mõõtv paramagnetiline faas, b) mittemõõtv SP faas, c) mõõtv SP faas.

Temperatuuridel $T > 112\text{K}$ koosneb hõredalt goniomeetrise pressitud pulbri spekter ühestainsast piigist. Temperatuuri alanedes selle joone keemiline nihe väheneb kuni alates $T_{c1} = 112\text{K}$ allapoole hakkab laienema, kuna kristall siirdub ühismõõduta SP olekusse. Temperatuurist $T_{c2} = 75\text{K}$ madalamal mõõtv faas taastub ning vaadeldavaks muutub spektrijoone lõhenemine, mis viitab kahe magnetiliselt erineva ^{31}P tuuma olemasolule. Oluline on panna tähele, et T_{c1} ja T_{c2} ühtivad temperatuuridega, kus Joonis 3 kohaselt esinesid järsud magnetilise vastuvõtlikkuse muutused.

6 Kokkuvõte

Spinn-Peierlsi (SP) efekt on faasisiire, mis leiab aset (kvaasi-)ühemõõtmelistes pooltäisarv-spinn-ahelatega ainetes ja mille käigus muutuvad ahela võreparameetrid, magnetiline vastuvõtlikkus ning soojusmahtuvus. SP faasiüleminekut on enim täheldatud orgaanilistes ühendites, anorgaanilistest ainetest on hästi uuritud vaid CuGeO_3 , TiOCl ja TiOBr . Aastal 2011 selgus, et SP aine on ka TiPO_4 ning alates sellest ajast on püütud täpsustada siirde asjaolusid. Nimetatud püüet esindab teiste hulgas ka käesolev magistritöö.

Ühena vähestest meetoditest, mille abil molekulide ja kristallide struktuuri analüüsida ning SP faasiüleminekut tuvastada, pakub tuumamagnetresonants (TMR)-spektroskoopia. TMR abil mõõdetakse nii raadiosageduste diapasooni jäävat neeldumissagedust kui ergastunud tuuma relaksatsiooniaega. TMR energiadiapasooni komponentidest pakub käesoleva töö raames enim huvi keemilise nihke interaktsioon ja sellega seotud keemilise nihke tensor δ .

Keskmise suurusega molekulide nagu TiPO_4 tuumade tensoreid δ on kõige lihtsam leida üheteljelise pööramise meetodi abil. Selle käigus paigutatakse monokristall goniomeetrisse, mille pöördetelg on magnetväljaga risti ning kristalli samm-sammulise pööramisega registreeritakse tuuma TMR-spekter täisringi ulatuses kolme üksteise suhtes risti oleva pöördetelje jaoks. Saadud kolm jaotust interpoleeritakse koosinusfunktsioonidega, mille algordinaatide, amplituudide ja faaside põhjal leitakse tensori pea- ning kõrvalelemendid.

Et keemilise nihke tensor oleks kirjeldatud täielikult, peab teadma selle orientatsiooni kristallvõrega seotud taustsüsteemi suhtes. Orientatsiooni aitab leida δ diagonaliseeriv pöördemaatriks, kui teisendada selle suunakoosinused Euleri nurkadeks või kvaternioonideks.

Tuuma keemilise nihke tensorit saab täies mahus leida vaid monokristalli mõõtmistest, kuna selle TMR-spekter sõltub kristalli asendist magnetvälja suhtes; pulbri spektrid pööramisel ei muutu. Küll aga sõltub nii TiPO_4 monokristalli kui pulbri TMR-spekter ja relaksatsiooniaeg tugevasti temperatuurist, tehes nii võimalikuks aine ühismõõduta ja/või SP faasi siirdumise jälgimise.

Magistritöö raames teostati ^{31}P TMR mõõtmised ja leiti, et SP faasis on TiPO_4 spinn-ergastuste spektri pilu suurusega $\Delta/k = 500\text{K}$. Samuti määrati ^{31}P magnetilise nihke tensorid ja peatelgede orientatsioonid paramagnetilises faasis ja SP faasis. Leiti, et keemilise nihke tensori peatelgede orientatsioonid on SP olekus erinevad võrreldes orientatsiooniga paramagnetilises faasis (Tabel 1).

6.1 Summary

Local structure and dynamics in spin-Peierls compound TiPO_4 : a ^{31}P NMR study

Spin-Peierls (SP) transition is a phase transition in (quasi-) one dimensional half-spin compounds in which lattice parameters, magnetic susceptibility and heat capacity change. SP transition is mostly observed in organic compounds, only CuGeO_3 , TiOCl and TiOBr are well studied from inorganic compounds. In 2011 TiPO_4 was also discovered to have SP properties and since then the compound has been under a vigorous study. The aim of the current master's thesis is to give contribution into this research.

One of the best techniques to study SP transition is given by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, in which RF signal obscured by nuclei and relaxation times are measured. Among the magnetic interactions that contribute to NMR energy spectrum only chemical shift (CS) interactions and chemical shift tensor δ associated will be concerned with.

The easiest way to get CS tensors from average-sized molecules like TiPO_4 is to use single axis rotation method. In the technique three cosines will be extracted from single crystal TMR rotation spectrums and their constant term, amplitude and phase used in order to calculate both main and side elements of tensor. To describe CS tensor completely, its orientation with respect to sample frame must be specified. It can be done via Euler angles or quaternions extracted from the rotation matrix.

Relaxation times can be measured directly and their plot against temperature gives valuable data about the crystal structure. Data can be enhanced and commensurate / incommensurate / dimerized phase observed, if the spectrum of both compressed and uncompressed powder against the temperature is added.

As a result of current thesis ^{31}P NMR spectra at various temperatures were measured and spin gap $\Delta/k = 500\text{K}$ recorded in spin-excitation spectrum. Chemical shift tensors and orientation of principal axes in paramagnetic and SP phases were also specified. It was found, that the orientation of principal axes is different in those phases (Tabel 1).

Viited

1. *Possibility of Synthesizing an Organic Superconductor*. **Little, W. A.** 1964. a., Phys. Rev., Kd. 134, lk A1416–A1424.
2. *Remarks on giant conductivity in TTF-TCNQ*. **P. W. Anderson, P. A. Lee, M. Saitoh.** 5, 1973. a., Solid State Communications, Kd. 13, lk 595–598.
3. **R. Peierls.** *The Laws of Nature.* 1955.
4. **Khomskii, D. I.** *Basic Aspects of the Quantum Theory of Solids.* 2010, lk 202-206.
5. **Lorenz, T.** Spin-Peierls transition. [Võrgumaterjal] 01 1999. a. [Tsiteeritud: 18. 05 2013. a.] <http://www.tcd.ie/Physics/people/Michael.Coe/oxsen/newsletter/January99/Peierls.htm>.
6. *Observation of the spin-Peierls transition in linear Cu^{2+} (*spin-1/2*) chains in an inorganic compound CuGeO_3* . **M. Hase, I. Terasaki, K. Uchinokura.** 23, 1993. a., Phys. Rev. Let., Kd. 70.
7. *$S=1/2$ chains and spin-Peierls transition in TiOCl* . **A. Seidel, C. A. Marianetti, F. C. Chou, G. Ceder, P. A. Lee.** 020405, 2003. a., Phys.Rev.B, Kd. 67.
8. **R. Glaum, R. Gruehn.** 41, 1992. a., Z. Kristallogr, Kd. 198.
9. *Spin-Peierls transition in the $S=1/2$ compound TiPO_4 featuring large intrachain coupling*. **J. M. Law, C. Hoch, R. Glaum, I. Heinmaa, R. Stern, J. Kang, C. Lee, M.-H. Whangbo, R. K. Kremer.** 180414, 2011. a., Phys. Rev. B, Kd. 83.
10. **Haeberlen, U.** *High Resolution NMR in Solids Selective Averaging.* 1976, lk 5-7.
11. **Mehring, M.** *High Resolution NMR Spectroscopy in Solids.* 1976.
12. **Slichter, C.P.** Example of Redfield Theory. *Principles of Magnetic Resonance.* 1978.
13. **Grant, M. D.** Chemical Shift Tensors. *Encyclopedia of Magnetic Resonance, Online.* 2007.
14. **Kuipers, J. B.** *Quaternions and Rotation Sequences.* 1999, lk 127.
15. **Bloembergen, N., Rowland, J. A.** 731, 1953. a., Acta Met., Kd. 1.
16. **Sherwood, M. H.** Chemical Shift Tensors in Single Crystals. *Encyclopedia of Magnetic Resonance.* 2012.

Lisad 1

```
% Keemilise nihke tensori arvutused MatLab'is
% Mihkel Veske 2012/2013

function TensorCalc()
    % Koosinuste algordinaat, amplituud ja algfaas
    C296 = [818.0, 810.0, 891.5];
    C40A = [-30.5, -36.0, 16.0];
    C40B = [-38.5, -44.5, 06.0];
    D296 = [85.0, 77.5, 12.3];
    D40A = [51.5, 47.0, 6.6];
    D40B = [51.5, 44.0, 10.4];
    E296 = [89, 80, 56];
    E40A = [90, 87, 56];
    E40B = [90, 87, 60];

    % Nihketensori peaväärtused aka pulbrijoon:
    diagInPAS296 = [689.42; 877.89; 912.11];
    diagInPAS40A = [-83.0; 10.0; 22.5];
    diagInPAS40B = [-89.0; -4.5; 16.2];

    trace40A = -33.8155;
    trace40B = -38.1377;
    global samme;
    samme = 10000;

    disp(' '); disp('Tulemused @ 296K:');
    printAll(C296, D296, E296, diagInPAS296);
    disp(' '); disp('Tulemused @ 40K sait A:');
    printAll(C40A, D40A, E40A, diagInPAS40A);
    disp(' '); disp('Tulemused @ 40K sait B:');
    printAll(C40B, D40B, E40B, diagInPAS40B);
end

function printAll(C, D, E, diagInPAS)
    tensorInSampleFrame = findCSTensor(C, D, E)
    rotMat = findRot2PAS(tensorInSampleFrame)
    eigVals = eig(tensorInSampleFrame)
    eulerAngles = findEulerAngles(rotMat)
    quaternion = findQuaternion(rotMat)
    isotr_anisotr_asym_span_skew = findAlternatives(eigVals)
    eigValsError = findTensorError(C, D, E, diagInPAS)
end

% Monokristalli ja pulbri andmete võrdlus
function err = findTensorError(C, D, E, diagInPAS)
    err = sum( (eig(findCSTensor(C,D,E)) - diagInPAS).^2 );
end

% Omaväärtused -> isotroopia, anisotroopia, asümmeetria, ulatus, läng
function [outp] = findAlternatives(eigvals)
    isotr = sum(eigvals)/3;
    if (eigvals(1)-eigvals(2)) < (eigvals(2)-eigvals(3))
        dzz = eigvals(1); dyy = eigvals(3); dxx = eigvals(2);
    else
        dzz = eigvals(3); dyy = eigvals(1); dxx = eigvals(2);
    end
    anisotr = 3*(dzz-isotr);
    asym = (dxx-dzz) / (dzz-isotr);
    span = eigvals(3) - eigvals(1);
    skew = (2*eigvals(2)-eigvals(1)-eigvals(3)) / (eigvals(3)-eigvals(1));
    outp = [isotr anisotr asym span skew];
end
```

```

% Kvaternioon-pöördenurk ja -telg pöördemaatriksile
function [outp] = findQuaternion(rotMat)
    outp = zeros(1,5);
    quat = dcm2quat(rotMat);
    modQuat = quatmod([0 quat(2:4)]);
    outp(1) = rad2deg(2*acos(quat(1)));
    outp(2) = rad2deg(2*asin(modQuat));
    outp(3:5) = quat(2:4) / modQuat;
end

% Euleri nurgad pöördemaatriksile
function [euler] = findEulerAngles(rotMat)
    global samme;
    % Veafunktsioon euleri nurkade leidmiseks:
    nurkadeViga = @(nurgad) sum( sum( R(nurgad) - rotMat).^2 ) );
    [euler, euleriViga] = fminsearch( nurkadeViga, [0 0 0], ...
        optimset('MaxFunEvals', samme, 'MaxIter', samme, 'TolX', 0.0000001) );
    euler = wrapTo180(euler);
    euler(4) = euleriViga;
end

% Nihketensori arvutamine
function [tensor] = findCSTensor(C, D, E)
    global samme;
    xx = C(2)+C(3)-C(1);
    yy = C(1)+C(3)-C(2);
    zz = C(1)+C(2)-C(3);

    G = [zz-yy, zz-xx, xx-yy] / 2;
    A = D .* cos(2*deg2rad(E));
    B = -D .* sin(2*deg2rad(E));

    fViga = @(F) sum((A .* cos(2*F) - B .* sin(2*F) - G).^2);
    [F, fError] = fminsearch( fViga, [1 1 1], ...
        optimset('MaxFunEvals', samme, 'MaxIter', samme, 'TolX', 0.0000001) );

    H = A .* sin(2*F) + B .* cos(2*F);
    xy = H(3); xz = H(2); yz = H(1);

    tensor = [xx xy xz; xy yy yz; xz yz zz];
end

% Pöördemaatriks tensori pööramiseks PASi
function [rotMat] = findRot2PAS(tensor)
    [rotMat, vals] = eig(tensor);
    % NB! KUI DETERMINANT == -1, SIIS EULERI NURKI EI SAA LEIDA!!!
    rotMat = det(rotMat)*rotMat;
end

% Euleri nurgad suunakoosinustega pöördemaatriksiks
function [R] = R(nurgad)
    nurgad = deg2rad(nurgad);
    R = angle2dcm(nurgad(1), nurgad(2), nurgad(3), 'ZYZ');
end

```

Lihlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Mihkel Veske (sünnikuupäev: 27.04.1987),

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihlitsentsi) enda loodud teose „Spinn-Peierlsi ühendi TiPO₄ lokaalse struktuuri uuringud ³¹P TMR abil“, mille juhendajad on Ivo Heinmaa ja Jaak Kikas,

- 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 23.05.2013